



Relatório Final

Título do projeto de pesquisa: Métodos de obtenção de acrilonitrila
Bolsista: Lara Soares Reis
Orientador(a): Luiz Cláudio Pardini
Período a que se refere o relatório: Fevereiro de 2015 a julho de 2015

Resumo

Fibras de carbono são materiais essenciais na indústria aeronáutica e espacial, devido a sua alta resistência ($\sigma > 2,5$ GPa), módulo elástico (250 GPa) e baixa massa específica ($1,78 \text{ g/cm}^3$). Os precursores de fibras de carbono são oriundos de piches, rayon, lignina e fibras poliméricas, principalmente a poliacrilonitrila. Os piches, rayon e lignina são matérias-primas de baixo custo, mas difíceis de processar e a fibra de carbono obtida não apresenta regularidade de propriedades. As fibras poliméricas, mormente a poliacrilonitrila (PAN) resultam em alta regularidade de propriedades, apresentam bom rendimento em carbono, e fibras de carbono com especificações adequadas a indústria aeroespacial. Há mais de 50 anos o processo utilizado para a fabricação da acrilonitrila (AN), matéria-prima da poliacrilonitrila, é o processo Sohio (1951), que baseia-se na amoxidação do propeno, em um reator de leito fluidizado. A poliacrilonitrila faz parte da cadeia produtiva do petróleo. Recentemente, rotas alternativas renováveis tem sido estudadas para obtenção da AN, principalmente a partir do ácido poli-glutâmico (obtido da soja) e do glicerol, obtido a partir do biodiesel. Esse projeto de IC aborda o balanço de massa, um dos fundamentos da Engenharia Química, tanto para o processo Sohio quanto para o processo a partir de glicerol com respectivas comparações. O Brasil pode ser protagonista nesse segmento, se houver políticas públicas que contemplem essa área, devido a abundância de matéria-prima (glicerol) disponível, renovável, e considerando que a fibra de carbono é insumo fundamental na indústria aeronáutica/aeroespacial.

1 - Introdução

1.1 As Fibras de Carbono na indústria aeroespacial

As fibras de carbono, tais como as fibras de vidro, foram os primeiros reforços para aumentar a rigidez e resistência de materiais compósitos leves, utilizados em aeronaves, na indústria civil em geral e em equipamentos de recreação (Frank, 2014).

As fibras de carbono são obtidas a partir de precursores orgânicos (Lubin, 1969), sintéticos ou naturais. No início da década de 1950, a carbonização do rayon marcou a produção da primeira fibra de uso contínuo e comerciável (Frank, 2014). Entretanto, obtiveram-se fibras com baixas propriedades mecânicas. Em 1960, foi desenvolvido pela Inglaterra e pelo Japão um modelo de produção a partir de poliacrilonitrila (PAN). Hoje cerca de 90% dos processos utilizam a PAN para a fabricação de fibras de carbono (Lubin, 1969; Wiebeck, 2005)

1.2. Processo Sohio para produção de acrilonitrila

No primeiro relatório parcial deste projeto de IC foi abordado o processo de produção de AN pelo processo Sohio. Resumidamente, nesse processo utiliza-se um reator de leito fluidizado para que a amoxidação catalítica do propeno aconteça. Em geral, são utilizados molibdênio, fósforo ou bismuto como catalisadores. A temperatura está entre 400 e 500°C e a pressão entre 50 e 300 kPa (Idol, 1959, Dubois, 2010). O efluente sai do reator e passa por um processo de purificação até que acrilonitrila bruta seja obtida. Na sequência, acrilonitrila bruta é purificada até que acrilonitrila de alta pureza seja obtida. Esse processo tem rendimento próximo à 90%. Nessa segunda etapa de purificação é priorizada a recuperação de HCN, acetonitrila e acroleína. O processo Sohio é esquematicamente representado pela Figura 1.

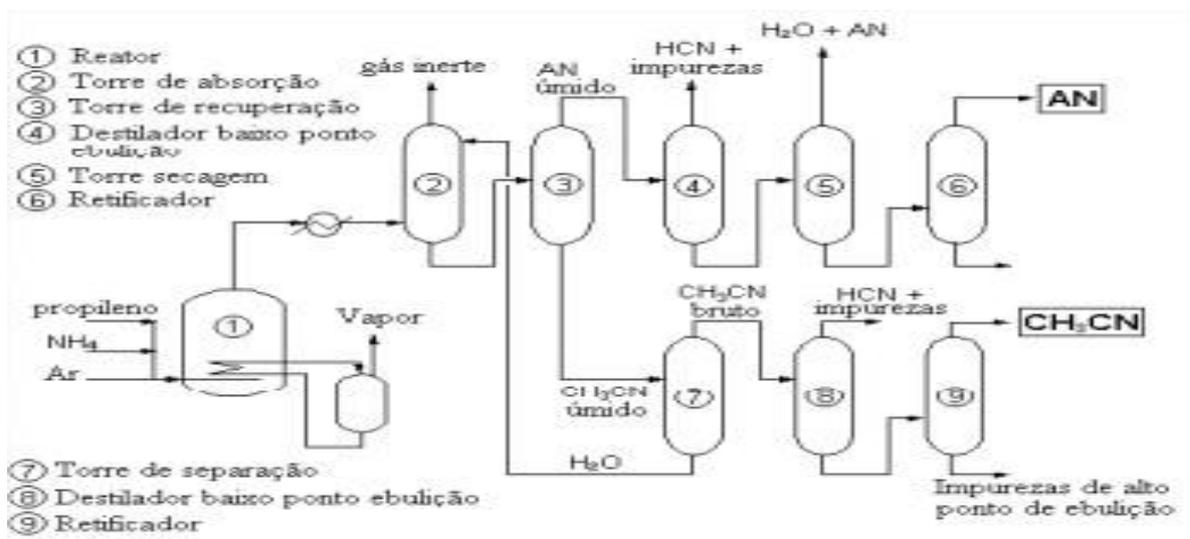


Figura 1 – Diagrama esquemático do processo Sohio

Pelo balanço de massa calculado na primeira parte do projeto de IC, para cada 340 kmol/h de propeno, 408 kmol/h de amônia e 646 kmol/h de oxigênio, são produzidos 270,34 kmol/h de acrilonitrila. Sendo que o custo de produção da AN a partir do propileno representa 70% do custo da mesma (Technon-Orbi-Chem,2013).

1.3 O Biodiesel

O foco do presente relatório final refere-se à obtenção de AN utilizando glicerol advinda do biodiesel. De acordo com a lei federal nº 11.097 (13 de janeiro de 2005) do Ministério de Minas e Energia, o biodiesel é um biocombustível proveniente de biomassa renovável. É utilizado em motores a combustão interna com ignição por compressão, com intuito de substituir total ou parcialmente o combustível de natureza fóssil.

É obtido por cultura de oleaginosas ou gordura vegetal. A fabricação do biodiesel é feita por transesterificação. Esse processo gera dois tipos de produtos químicos: ésteres (nome químico do biodiesel) e glicerina (produto valorizado no mercado de sabão).

1.3 A glicerina do Biodiesel

Apesar da produção de biodiesel ser de interesse energético, o aumento da sua produção desencadeia a produção de glicerina. Cerca de 10 m³ de glicerina são produzidos a cada 90m³ de biodiesel produzido, através da reação de transesterificação de óleos vegetais.

Na produção de biodiesel há a formação de 10% (m/m) de glicerina. O estado de São Paulo, em 2009, produzia cerca de 258,2 tn/dia, o que corresponde a 17,9% da produção Brasileira. (MOTA,2009).

O parte final desta IC visa avaliar o balanço de massa do processo de produção de AN, utilizando a glicerol residual do biodiesel. É a rota alternativa para produção de fibras de carbono a partir desse insumo.

1.4 Rota alternativa sustentável para produção de acrilonitrila

De acordo com Mota (2009), a desidratação do glicerol pode acontecer de duas maneiras diferentes. A primeira sugere que a hidroxila central é desidratada, produzindo 3-hidroxi-propanal, que é desidratado, em seguida, formando acroleína. Pela segunda forma, a

desidrogenação acontece no carbono terminal, liberando α -hidroxi-acetona, conhecida como acetol.

A acroleína é um intermediário muito importante, responsável pela formação de ácido acrílico e acrilonitrila. Para obtenção do primeiro é necessário oxidar a acroleína. Já para a obtenção de acrilonitrila, é preciso que a acroleína seja amoxidada. Em geral, tanto para formar ácido acrílico quanto para produzir acrilonitrila, são utilizados catalisadores ácidos e oxidantes. Ou seja, catalisadores bifuncionais de baixo custo à base de alumínio, nióbio e vanádio

2. Material e métodos

O estudo constitui-se de uma pesquisa em referências consagradas da literatura acadêmica do processo de conversão do glicerol em AN, visto que é um processo pouco conhecido e não apresenta em nenhuma circunstância a formalidade de cálculo do balanço de massa, fundamental para entendimento das entradas/saídas do processo e assim comparar ao processo Sohio. O estudo caracteriza-se, uma parte, como revisão da literatura para entendimento do processo da conversão do glicerol em AN.

Os dados coletados foram também advindos de entrevistas à indústrias que trabalham com o produto (Unigel, Quimlab, Radici Fibras), de acordo com a necessidade da utilização em pesquisa, e utilizados para elaboração do levantamento das principais fundamentos do processo.

3. Resultados

3.1 Purificação da glicerina residual do biodiesel

Com o aumento da comercialização do biodiesel, um excedente de glicerina é produzido. Calcula-se que cerca de 10% em massa do produto da transesterificação são representados pela glicerina residual. Para que a glicerina alcance o valor comercial desejado, é necessário purificá-la. Por esse motivo, é necessário considerar a relevância dos métodos de tratamento para purificação desse produto.

Duas técnicas são mais utilizadas para realizar a purificação da glicerina gerada pela produção de biodiesel. O método mais convencional consiste na acidificação, neutralização, evaporação e refino por destilação, obtendo glicerina com um grau de pureza equivalente a 88%.

Entretanto, o grande consumo energético e longo tempo de processo inviabilizam essa rota (Avila et al., 2006).

Outra forma de purificação é através do método de troca iônica. Nesse caso, o glicerol pré-purificado passa por leitos contendo as resinas de troca iônica. Essas resinas são responsáveis pela eliminação de odor, da cor, ácidos graxos e outras impurezas. O produto obtido no final apresenta cerca de 99% de pureza. Esse método está sendo mais utilizado, visto que o gasto energético é menor em relação ao método convencional (Oppe et al., 2008).

3.2 Fluxogramas do processo de produção de acrilonitrila a partir de glicerol

A Figura 2 mostra esquematicamente o processo de produção de AN a partir do glicerol, de modo detalhado. As correntes são representadas pelos números 1, 2, 14,15,16, 17, 19,3, 21, 23, 8, 6,27, 4, 22, 7, 24, 9 e 26

Os reatores são representados pelos números 10 e 12. As colunas de absorção são marcadas pelos números 11 e 13. Em 18, tem-se uma câmara de separação. A coluna de extração é representada por 20. Utiliza-se um separador, em 25.

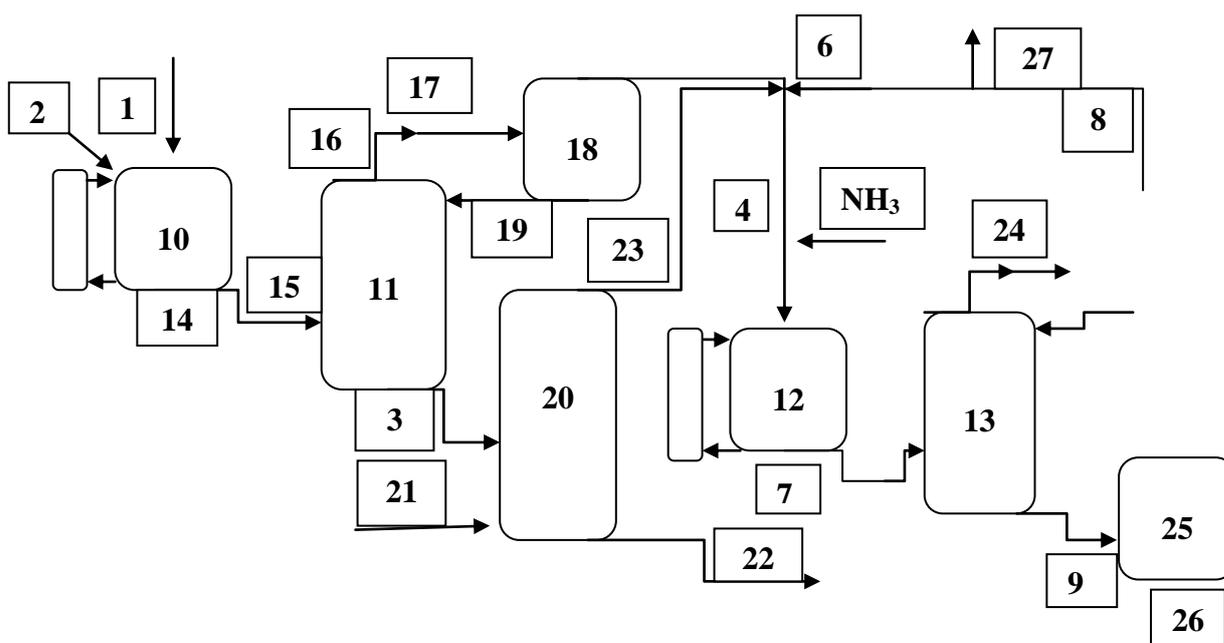


Figura 2 - Fluxograma detalhado do processo de produção de AN a partir do glicerol (Adaptado; Millery, 2010).

3.3 Descrição do Processo

As correntes de entrada e de saída do reator 10 são representadas na Figura 3, referente ao reator multitubular de leito fluidizado. A corrente 1 representa uma série de entradas, e por isso é difícil especificar na Figura 2.

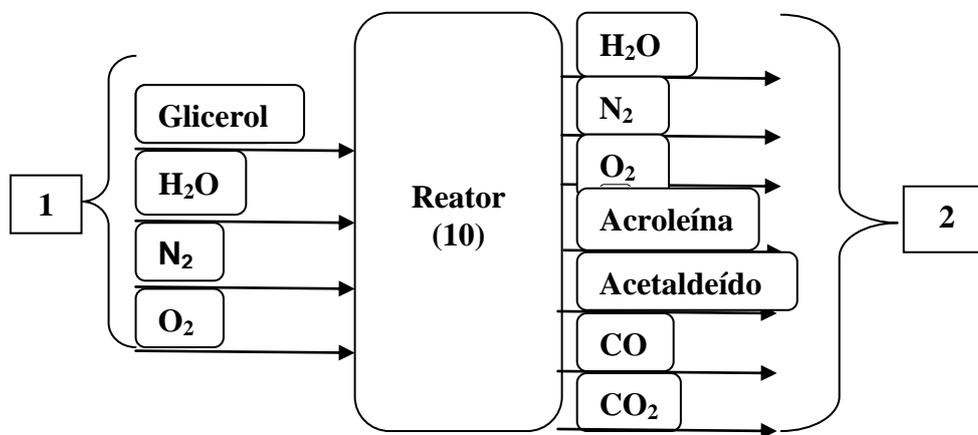


Figura 3 - Unidade do reator de leito fluidizado para síntese de acroleína.

Esse reator é um leito fluidizado multitubular de catálise heterogênea. Nessa etapa acontece uma reação de oxidação catalítica do glicerol produzindo acroleína, como mostra a o esquema de reação, a seguir :



O balanço de massa tem início com essa reação. A entrada 1 do reator é constituída pelas correntes gasosas a 331° C e a 2 bar de glicerol (188 kmol/h), H₂O (963 kmol/h), N₂ (426 kmol/h) e O₂ (113 kmol/h). São produzidos 147 kmol/h de acroleína. Portanto, 147 kmol/h de glicerol são convertidos em acroleína e 41 kmol/h é a vazão de glicerol não convertida em acroleína.

A saída 14 do reator na temperatura de 320° C e a pressão de 1,7 bar é constituída pelas correntes de H₂O (1336 kmol/h), N₂ (426 kmol/h), O₂ (78 kmo/h), acroleína (147 kmol/h), acetaldeído (19 kmol/h), CO (25 kmo/h), CO₂ (13 kmol/h).

Assim, torna-se possível calcular a porcentagem molar de acroleína (produto de interesse) com relação aos produtos obtido no reator (**10**), através da equação a seguir.

$$\% \text{ molar} = \frac{\text{Número de mols de acroleína}}{\text{Número de mols de todo produto}} \times 100$$

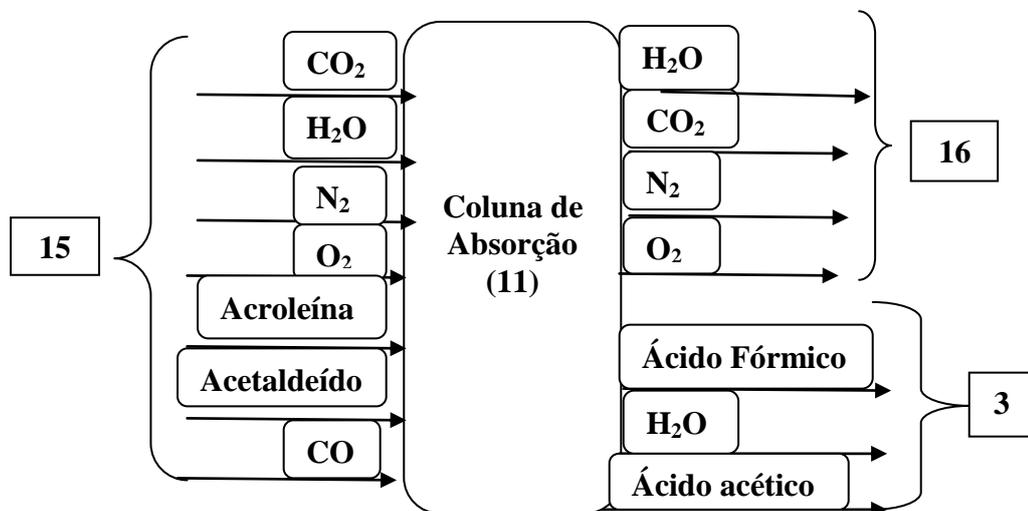
$$\% \text{ molar} = \frac{144}{2044} \times 100 = 71,29$$

Calcula-se a conversão do glicerol pela relação abaixo:

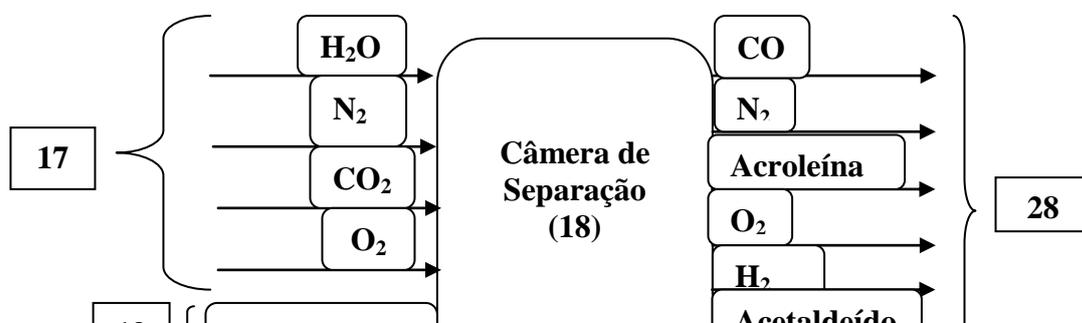
$$\text{Conversão do glicerol} = 100 - \frac{\text{Número de mols remanescente}}{\text{Número de mols de glicerol introduzido}}$$

Os 41 kmol/h não convertidos em acroleína são convertidos em outros produtos. Sendo assim, 100% do glicerol é reagente, logo 100% do glicerol é convertido.

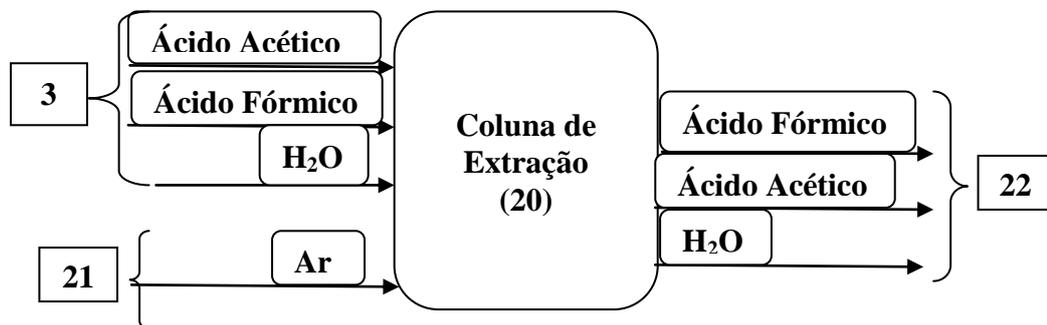
A corrente de gás 14, da Figura 2, é resfriada para a temperatura de 151° C, em trocador de calor. O número 15 do fluxograma representa a saída do trocador de calor, que entra aos fundos de uma coluna de absorção 11. O esquema a seguir representa essa purificação.



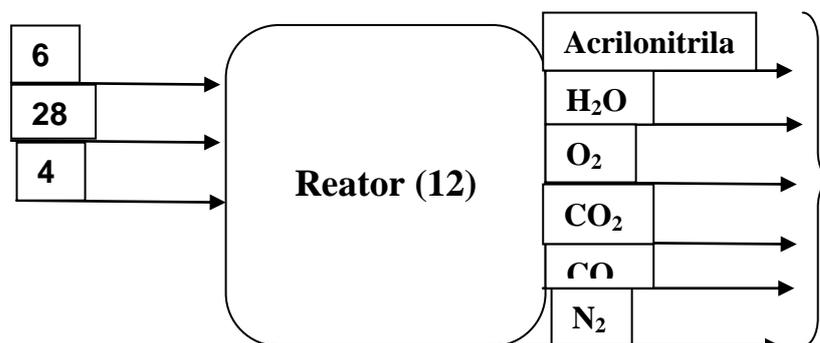
O gás de saída (16) tem temperatura de 102° C. Esse gás é encaminhado para um condensador, que faz o resfriamento até que 79° C seja atingido, representado por (17). A câmara de separação (18) é responsável pela separação líquido-gasosa. A fase líquida (19) retorna ao topo da coluna de absorção (11). A fase gasosa (28) sai da câmara com as seguintes correntes: N₂ (426 kmo/h), acroleína (145 kmol/h), O₂ (78 kmol/), H₂O (270 kmol/h), acetaldeído (18 kmol/h), CO (25kmol/h) e CO₂ (13 kmol/h). A câmara de separação é representada a seguir.



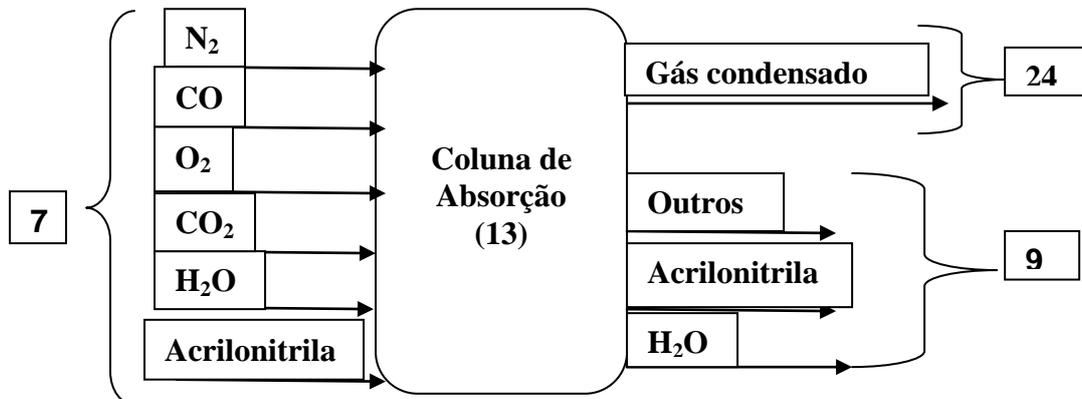
Pelo fundo da coluna de absorção (11), a fase líquida (3) é escoada a 103° C. Essa fase é constituída pelas correntes de H₂O (1067 kmol/h), ácido acético (4 kmol/h), ácido fórmico (4 kmol/h). O fluxo (3) é encaminhado para o topo de uma coluna de extração. Abaixo, representa-se a coluna de extração.



No fundo da coluna de extração, ar (21) é injetado a 90° C e pressão de 1,7 bar. Pelo fundo dessa coluna (22) é recuperado, a 55° C, 4 kmol/h de ácido fórmico, 4 kmol/h de ácido acético e 976 kmol/h de H₂O. A corrente (23), que sai pelo topo da coluna de extração, encontra-se com a fase gasosa da corrente que sai da câmara de separação (28) e com uma corrente (7) (6), constituída por 923 kmol/h de nitrogênio, 38 kmol/h de oxigênio, 134 kmol/h de água, 41 kmol/h de dióxido de carbono, 53 kmol/h de monóxido de carbono. Um corrente de amônia (4) de 178 kmol/h é adicionada. A mistura é reaquecida a 300° C e é inserida em um segundo reator multitubular (12), onde decorre uma amoxidação catalítica. O reator é esquematizado abaixo.



Na saída desse reator, têm-se as seguintes corrente (7): 2030 kmol/h de N_2 , 830 kmol/h de H_2O , 118 kmol/h de acrilonitrila, 52 kmol/h de O_2 , 155 kmol/h de CO_2 , 85 kmol/h de CO. Essas correntes saem do reator na pressão de 1,4 bar e é resfriada até a temperatura de $157^\circ C$ e, em seguida, é inserida no fundo de uma coluna de absorção (13).



No topo da coluna de absorção (13), o gás é parcialmente condensado, em um trocador de calor (24). Logo depois, é encaminhado para um separador (25), o qual produz uma fase líquida (26) e uma fase gasosa (8), composta principalmente por nitrogênio, oxigênio, água, dióxido de carbono e monóxido de carbono. O separador é esquematizado a seguir.



A fase líquida (26) é novamente enviada para a coluna de absorção (13). Enquanto que a fase gasosa (8) será reciclada junto da corrente (6).

No fundo da coluna de absorção (13), uma corrente concentrada de acrilnitrila é obtida (9). Essa corrente é constituída por 116 kmol/h de acrilnitrila, 587 kmol/h de água e outros subprodutos.

Nota-se que o processo torna possível eliminar certas impurezas, na fase aquosa (22), certas impurezas produzidas no reator de desidratação (10). Um exemplo são as correntes de hidroxipropanona e ácido acético, respectivamente, 1 kmol/h e 4 kmol/h. Esses subprodutos são eliminados do reator de desidratação (10). Para o reator multitubular (12), essas vazões

correspondem a 0,02 kmol/h e 0,3 kmol/h.

A conversão do glicerol em acroleína é calculada abaixo:

$$\text{Conversão glicerol em acroleína} = \frac{144}{188} \times 100 = 78,19\%$$

É possível calcular a porcentagem molar de acrilonitrila (produto de interesse) com relação aos produtos obtido no reator (12), através a equação a seguir.

$$\%molar = 100 \times \frac{\text{Número de mols de acrilonitrila}}{\text{Número de mols de todo produto}}$$
$$\%molar = 100 \times \frac{118}{3270} = 3.61\%$$

4. Conclusão

Observou-se, para o novo processo, que a conversão de glicerol em acroleína tem porcentagem de 78,19%. Em seguida, a acroleína produzida tem rendimento de 80%, com relação a formação de acrilonitrila. Portanto, para cada 188kmol/h de insumo, são produzidos 118 kmol/h de NA. Comparando esses dados com os dados referentes ao processo Sohio, tem-se que para cada 340 kmol/h de insumo, 270,34 kmol/h de acrilonitrila eram produzidos (Rendimento próximo a 90%).

Com base nesses dados e sabendo que esse método de produção é uma via alternativa e renovável, pode-se concluir que é um caminho alternativo válido, visto que é uma rota que não depende das oscilações de preço do petróleo.

5.Referências

Erik Frank, Lisa M. Steudle, Denis Ingildeev, Johanna M. Spçrl, and Michael R. Buchmeiser, Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 53, 5262 – 5298.

Acrylonitrile, Chem-Net Facts, Technon-Orbi-Chem, Nov/2013.

Claudio J. A. Mota Gliceroquímica: Novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. Quím. Nova. Vol. 32, N° 3 (2009), pp. 639 – 648.

P. Morgan, CRC Press. Carbon fibers and Their Composites. 2005.1200p.



6.Agradecimentos

Agradeço ao CNPq PIBIC IAE pela oportunidade de estudo e pela concessão de bolsa durante esse ano. Agradeço também ao Professor Luiz Cláudio Pardini, pela sua dedicação, disponibilidade e orientação.