



***Escola de Engenharia de Lorena
EEL-USP***

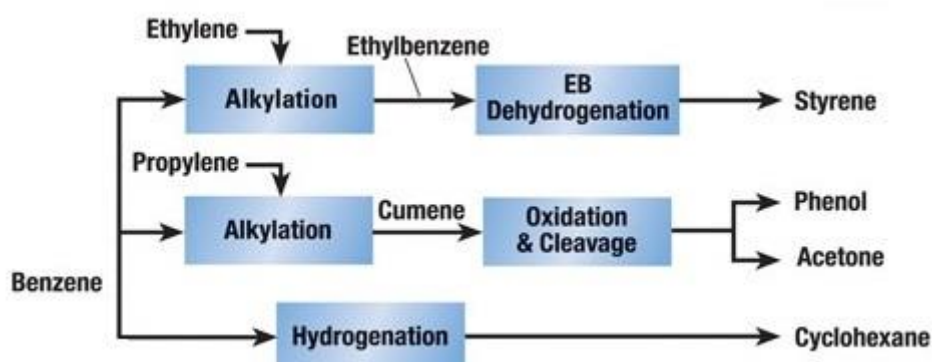


**ETIL BENZENO ISOPROPIL BENZENO
METIL TERCBUTIL ÉTER**

Prof. MSc. Marcos Villela Barcza

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

Figura 01 – Cadeia completa de intermediários e produtos petroquímicos finais.



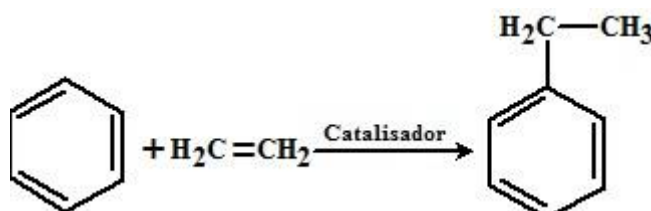
Empregando reações de alquilações de Friedel Crafts, benzeno, eteno e propileno produzem etilbenzeno e isopropilbenzeno (cumeno), respectivamente. A partir destes dois intermediários chave, estireno, fenol e acetona são obtidos por rotas distintas, abordadas em tópicos futuros.

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 (a unidade de etilbenzeno é exportadora de vapor, a de estireno, importadora), além de redução de custos fixos, tancagem, despesas com frete, etc. Transações comerciais envolvendo o etilbenzeno são raras.

Todos os processos de produção são baseados na rota da alquilação do benzeno com eteno, na presença de catalisadores (Figura 2).

Figura 02 – Reação de formação do etilbenzeno.



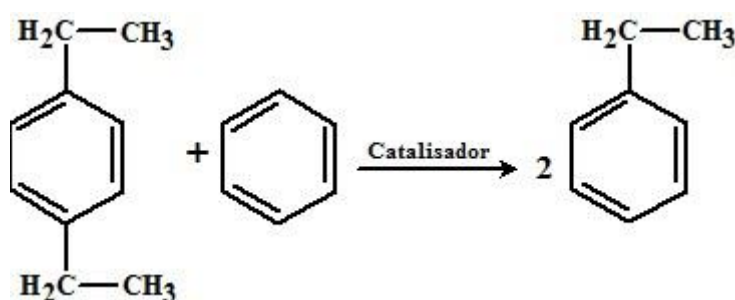
Processos mais antigos utilizam como catalisador uma suspensão de cloreto de alumínio (AlCl_3), catálise homogênea. Atualmente não se prevê a construção de novas plantas que o utilizem, devido aos problemas de corrosão (uso de materiais nobres como aço vitrificado, monel, hastelloy), de efluentes

(contaminados com benzeno) e de uso de produtos controlados (cloreto de etila).

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

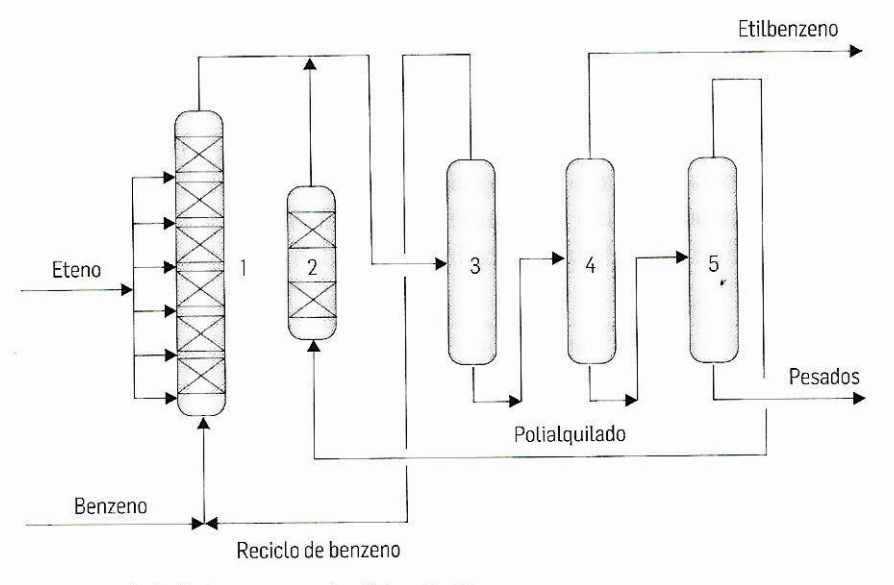
Os principais produtos secundários da reação os di, tri e outros etilbenzenos, produzidos pela alquilação adicional do etilbenzeno com outras moléculas de eteno. O di-etilbenzeno é separado e, posteriormente, convertido a etilbenzeno, por meio de reações de transalquilação com benzeno (Figura 03)

Figura 03 – Reação de transalquilação do di-etilbenzeno.



A Figura 04 mostra o fluxograma da produção do etilbenzeno.

Figura 04 – Produção de etilbenzeno utilizando catálise por zeólitas.



O processo pode ser descrito da seguinte forma:

- **Secagem do benzeno:** o benzeno pó conter algum teor de umidade, que age como veneno temporário para o catalisador, sendo, então, removida na coluna de leves (não representada no fluxograma) por destilação azeotrópica. O benzeno seco segue para dois destinos diferentes: o reator de alquilação e o reator de transalquilação;

- **Reação:** para minimizar a formação de dietilbenzeno e outros produtos com maior grau de alquilação, o **reator (1)** possui até oito leitos de catalisador, e a corrente de eteno, carga da unidade, é dividida e alimentada a cada um destes leitos. Benzeno, em fase líquida, é alimentado ao reator e o eteno, alimentado em frações a cada leito, para manter a proporção benzeno/eteno na faixa desejada.

As condições típicas de reação são: pressão de 20 Kgf/cm² 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 permutadores externos, com geração de vapor.

O melhor catalisador será aquele que possua a melhor conversão por passe, a melhor seletividade a etilbenzeno e a maior vida útil nas condições de operação. Atualmente os melhores catalisadores trabalham com razões molares benzeno/eteno da ordem de 2,5:1.

- **Coluna de benzeno (3):** o efluente do reator é enviado à coluna de benzeno, onde se separam no topo produtos mais leves que o etilbenzeno, como impurezas e oligômeros do eteno, excesso de benzeno, etc;

- **Coluna de etilbenzeno (4):** produto de fundo da coluna de benzeno (3) é enviado à coluna de etilbenzeno, onde este é separado dos produtos de maior grau de alquilação (polialquilados). O produto de topo ($T \cong 136^{\circ}\text{C}$) é o etilbenzeno, que deve conter no máximo 10 ppm em peso de dietilbenzeno, para evitar a formação de divilbenzeno na planta de estireno;

- **Coluna de polialquilados (5):** o fundo da coluna de etilbenzeno (4) é enviado à coluna de polialquilados, com objetivo de recuperar principalmente o di-etilbenzeno, que é separado como produto de topo ($T \cong 180^{\circ}\text{C}$) e enviado ao reator de transalquilação (2). Produto de fundo, composto por produtos polialquilados, é utilizado como combustível;

- **Reator de transalquilação (2):** aqui promove-se a reação entre o di-etilbenzeno e benzeno, para produção de etilbenzeno. O transalquilador 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.

Principais tecnologias na produção do etilbenzeno:

- *EBONE* e CDTECH *EB*® desenvolvidos pela UOP LLC em parceria com a CDTECH;
- *EBMax*SM desenvolvido pelas empresas ExxonMobil Chemical Company e Badger Licensing LLC;
- Polimeri Europa e Eni-Versalis.

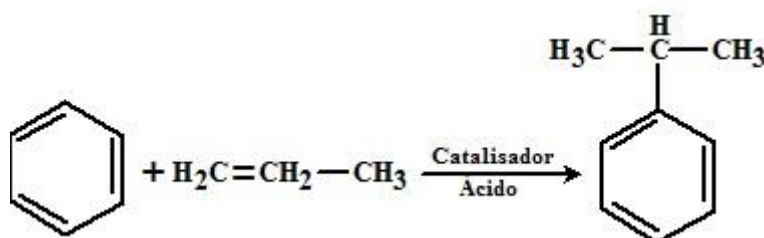
ISOPROPIL BENZENO (CUMENO)

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 integradas, não sendo incomum uma empresa produzir cumeno e fornecê-lo a uma indústria para produção de fenol.

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).

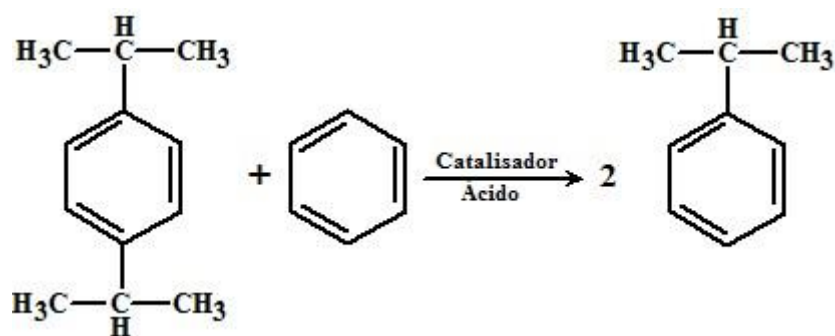
Figura 05 – Reação de formação do isopropilbenzeno.



Processos mais antigos de produção de cumeno por alquilação utilizam como catalisador uma suspensão de cloreto de alumínio (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 poli-isopropilbenzenos, produzidos pela alquilação adicional do cumeno com outras moléculas de propeno. O di-isopropilbenzeno é separado e, posteriormente, convertido a cumeno por meio de reações de transalquilação com benzeno (Figura 06)

Figura 06 – Reação de transalquilação do cumeno.



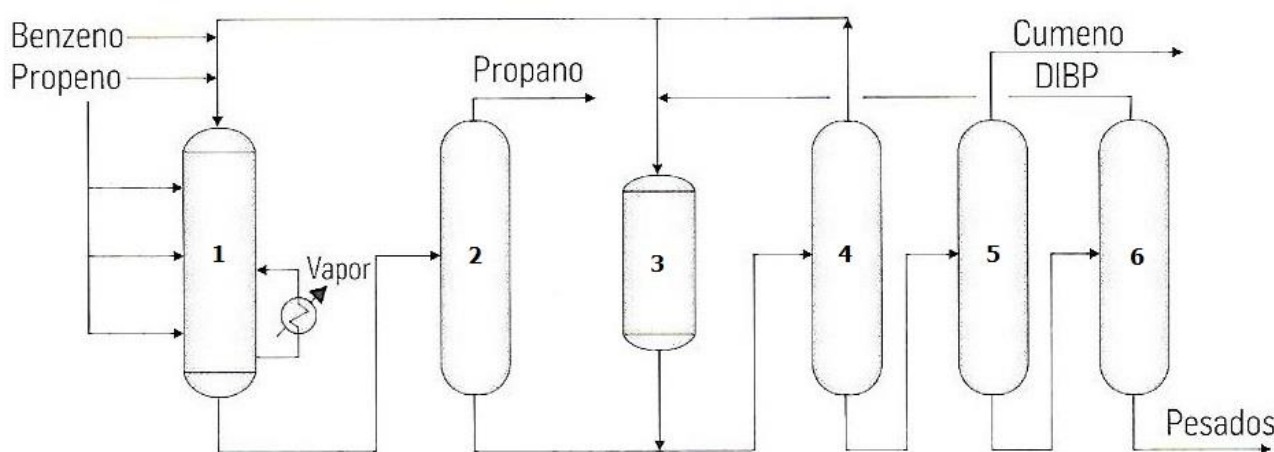
Os processos atuais utilizam reatores de leito fixo com catálise heterogênea em zeólitas como no caso da produção de etilbenzeno.

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, pois o mesmo atua como diluente reduzindo a produção de dialquilados.

A Figura 07 mostra o fluxograma da produção do cumeno.

Figura 04 – Produção de isopropilbenzeno utilizando catálise por zeólitas.



O processo pode ser descrito da seguinte forma:

O benzeno, juntamente com o produto de topo da coluna de benzeno, segue a dois destinos diferentes:

- Reator de alquilação (1);
- Reator de transalquilação (3).

- Reação: para minimizar a formação de di-isopropilbenzeno e outros produtos com maior grau de alquilação, o reator (1) possui vários leitos de catalisador, e a corrente de propeno, carga da unidade, é dividida e alimentada a cada um destes leitos.

As condições típicas de reação são pressão de 30 Kgf/cm² e temperatura de 125 a 150°C. A conversão de propeno é praticamente 100%.

A reação é exotérmica, e há o resfriamento da massa reacional em permutadores externos, com geração de vapor.

- **Coluna despropanizadora (2):** 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.

O produto de fundo da coluna é enviado à **coluna de benzeno (4)**, onde este é separado do cumeno e pesados como produto de topo, juntando-se ao benzeno carga da unidade para alimentação dos reatores de alquilação e transalquilação;

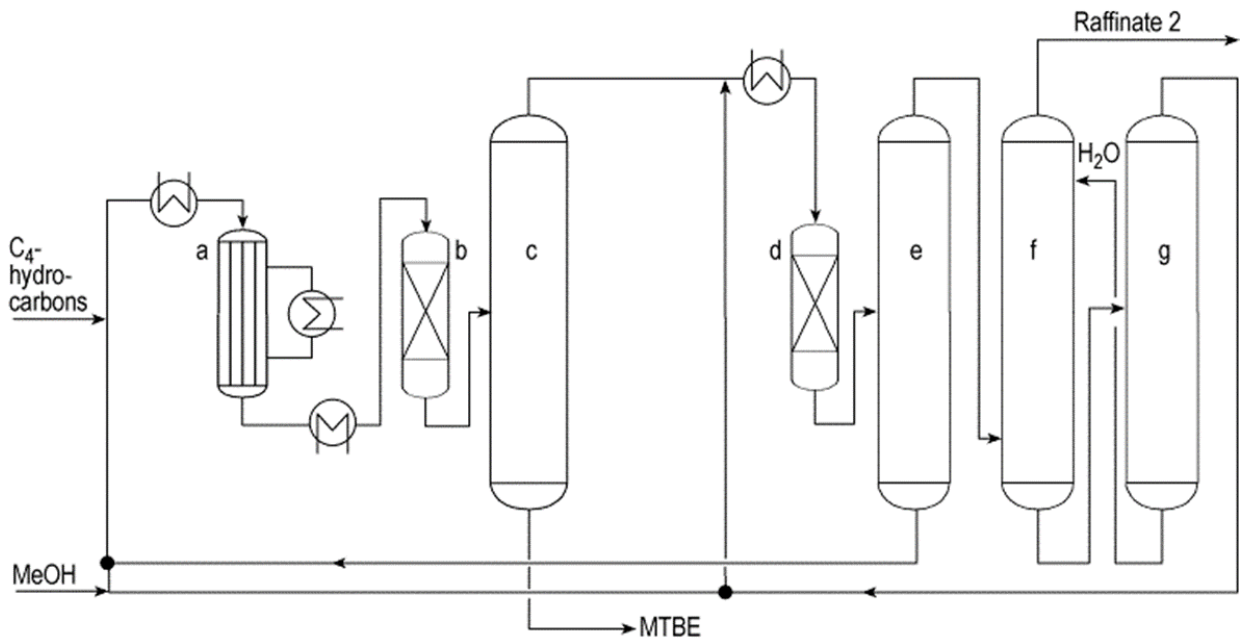
- **Reator de transalquilação (3):** aqui ocorre a reação entre o di-isopropilbenzeno e o benzeno, para produção adicional de cumeno. As condições de reação são tipicamente pressão 15 kgf/cm² e temperatura 170°C. O transalquilador é um reator de leito fixo, com catalisador também à base de zeólitas. O efluente do reator de transalquilação alimenta a coluna de benzeno, para separar o excesso utilizado.

- **Coluna de cumeno (5):** este produto é separado dos produtos de maior grau de alquilação. O produto de topo é o cumeno, que deve conter no máximo 5 ppm em peso de di-isopropilbenzeno. O produto de fundo é enviado à **coluna de di-isopropilbenzeno (DIPB) [6]**, com o objetivo de recuperá-lo como produto de topo, para envio ao reator de transalquilação. O produto de fundo, compostos polialquilados, mais pesados, é utilizado como combustível.

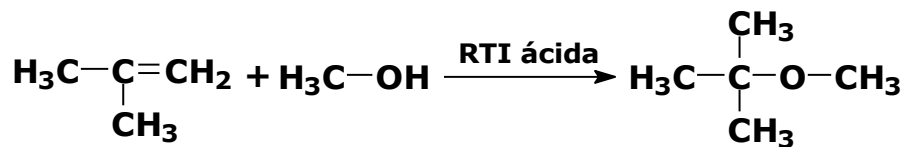
Principais tecnologias importantes na produção do isopropilbenzeno:

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

METIL TERCBUTIL ÉTER (MTBE)



Legenda: **a-** Reator tubular; **b-** Primeiro reator adiabático; **c-** Primeira coluna de destilação (Fração C₄); **d-** Segundo reator adiabático; **e-** Segunda coluna de destilação (Fração C₄); **f e g-** Colunas de retificação de metanol



- Descrição do processo:

- Reação catalisada por resina tocadora de íon ácida macroporosa entre isobuteno e excesso de metanol na faixa de temperatura entre 50 e 90°C;
- Reagentes, metanol e fração C₄ do refino de petróleo, são colocados no reator tubular (**a**) em fase líquida entre 10 e 15 atm; a obtenção do metil-terc-butil éter (MTBE) é parcial, sendo enviado imediatamente para o primeiro reator adiabático (**b**) onde a reação é finalizada;
- A mistura, saindo do reator, é enviada para uma primeira coluna de destilação (**c**) onde o MTBE, com elevada pureza (>98%), é produto de fundo da coluna;
- O produto de topo, excesso de metanol e fração C₄ não reagido, são enviados para um segundo reator adiabático (**d**), se necessário é colocado excedente de metanol;
- Após, o produto é enviado para a segunda coluna de destilação (**e**) onde, o produto de fundo, contendo uma pequena concentração de MTBE é enviado de volta para o reator tubular (**a**);
- Extraído pelo topo, excesso de metanol e fração C₄ são enviados para as colunas de recuperação de metanol (**f e g**). Na primeira coluna é extraída pelo

topo uma mistura de líquidos ,chamado "Refinado 2", contendo alta concentração de compostos da fração C₄ exceto isobuteno;

- Pelo fundo mistura aquosa de metanol, enviado para Segunda coluna onde é recuperado o metanol.
- O processo possui rendimento total entre 85 e 95% em relação a concentração inicial de isobuteno na fração C₄.