

INOVAÇÃO COM TECNOLOGIAS HÍBRIDAS NAFTA / ETANOL ESTUDO DE CASOS

DOI: 10.19177/rgsa.v9e0I2020703-716



Rivaldo Souza Bôto¹

Os processos petroquímicos tradicionais a partir da nafta possuem pouca perspectiva para a descoberta de novos produtos ou para melhorias no desempenho operacional. Por outro lado, os processos na indústria alcoolquímica no Brasil direcionados para a produção de hidrocarbonetos ou outros derivados do petróleo a partir do etanol, apresentam sempre custos mais elevados do que os obtidos com uso da nafta, devido a processos adicionais e à perda da eficiência atômica.

Nos processos petroquímicos, normalmente é exigido o grau polímero para as matérias primas, porque outros hidrocarbonetos, principalmente aqueles de cadeia insaturada, são impurezas para os catalisadores ocasionando aumento do seu consumo e interferindo nas características do produto final. O grau polímero é caracterizado pela exigência de uma pureza acima de 99,9%, sendo considerado grau químico uma matéria prima com pureza apenas acima de 95,0%. Apesar da pequena diferença, o consumo de energia para passar do grau químico para o grau

¹ Mestre em Engenharia Industrial. Universidade Federal da Bahia. rboto19@gmail.com

polímero é significativamente elevado, impactando nos custos de produção.

Esse trabalho se refere a dois estudos de casos de tecnologias híbridas nafta/etanol utilizando matérias primas com grau químico. O primeiro estudo de caso mostra a vantagem de impureza álcoolquímica na produção de um produto tradicionalmente de origem petroquímicos. O segundo estudo de caso mostra a vantagem de impureza petroquímica na produção de um produto tradicionalmente de origem álcoolquímica.

Palavras-chave: Polímeros. Alcoolquímica. Etanol.

INNOVATION WITH HYBRID TECHNOLOGIES NAFTA / ETHANOL CASES

ABSTRACT

The traditional petrochemical processes that use naphtha have little perspective of discovering new products or enhancing operational performance. On the other hand, the processes used in the sugar alcohol industry in Brazil to produce hydrocarbons or other petroleum products using ethanol are always more expensive than those that use naphtha, due to necessary additional processes and loss of atomic efficiency.

In petrochemical processes, a polymer grade for raw materials is usually required because other hydrocarbons, especially those with unsaturated chains, are impurities of high and low speed to reaction with catalysts, occasioning an increase in consumption and interfering with the characteristics of the final product. The polymer grade is characterized for the requirement of its purity as above 99.9%, while the chemical grade requires the raw material to have a purity of 95,0%. However, the energy consumption to go from chemical grade to polymer grade is significant, having an impact on the production costs. This paper presents case studies in which hybrid naphtha/ethanol technologies using chemical grade raw materials were shown to be more efficient on the final product.

This paper refers to two case studies of naphtha / ethanol hybrid technologies using chemical grade raw materials. The first case shows the advantage of ethanol impurity in the production of a traditional petrochemical product. The second case shows the advantage of petrochemical impurity in the production of a product traditionally of the alcohol industry.

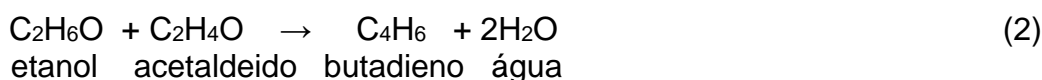
Keywords: Polymers. Alcohol. Ethanol.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (COPERBO)

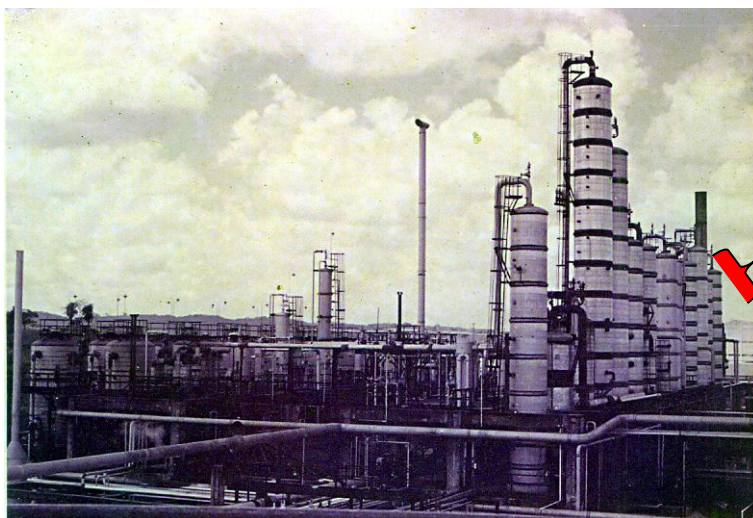
A Companhia Pernambucana de Borracha Sintética (COPERBO), localizada no km 99 da BR 101, município do Cabo de Santo Agostinho, Brasil, Estado de Pernambuco, foi criada na década de 1960 com o objetivo de utilizar etanol como matéria prima para produzir o homopolímero polibutadieno, um tipo de borracha sintética largamente utilizada na fabricação de pneus.

A COPERBO possuía duas unidades: uma para produção do monômero butadieno, e outra para produção do polibutadieno com diversas especificações. Na unidade de butadieno, com tecnologia da *Union Carbide*, o etanol era transformado em butadieno, utilizando reatores de leito fixo, cujo catalisador era cromo e cobre suportado em sílica gel. As equações (1) e (2) mostram as principais reações do processo.



Essas duas reações são endotérmicas, sendo a energia fornecida aos reatores suprida por meio da circulação de um fluido térmico com temperaturas da ordem de 360°C.

Figura 1 - Unidade de butadieno da COPERBO.



Colunas da
secção de
purificação de
butadieno

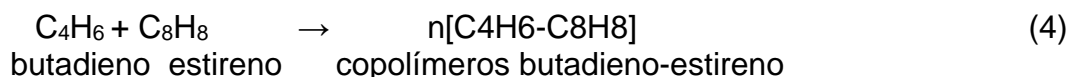
Fonte: Foto cedida pelo engenheiro Carlos Roberto Campos

Na unidade de polimerização, com tecnologia da *Firestone Tire Company* (atual Bridgestone), o butadieno era transformado em polibutadieno em reatores que operavam em polimerização contínua. A equação 3 mostra a reação principal.



A tecnologia adquirida da Firestone visava a produção de polímeros com médio teor (cerca de 30 a 40%) do isômero cis e baixo teor na configuração vinil.

Na década de 1970 a COPERBO passou também a produzir copolímeros butadieno-estireno, inicialmente, com a mesma tecnologia da Firestone e, posteriormente, com tecnologia própria, em consequência de programas de pesquisa e desenvolvimento implantados pela diretoria da época. A equação 4 mostra a reação principal.



Essas reações eram exotérmicas, sendo a energia removida dos reatores por meio de circulação com água gelada com temperatura da ordem de 10°C.

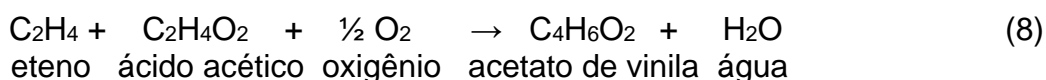
O controle acionário da COPERBO mudou diversas vezes. Inicialmente ela pertencia ao governo do Estado de Pernambuco, passando, na década de 1970

para o controle da Petroquisa, tendo sido posteriormente privatizada e adquirida sucessivamente por diversos acionistas. Atualmente, com outra razão social, ela pertence a uma *joint venture* formada por uma empresa da Alemanha e outra da Arábia Saudita. A unidade de butadieno já não existe mais, sendo esse monômero atualmente fornecido pela Braskem com produção no Polo Petroquímico de Camaçari Estado da Bahia. O processo de polimerização atualmente utiliza outras tecnologias com patentes dos atuais acionistas.

1.2 A Companhia Alcoolquímica Nacional (ALCOOLQUÍMICA)

A Companhia Alcoolquímica Nacional (ALCOOLQUÍMICA), também localizada no município do Cabo de Santo Agostinho, Estado de Pernambuco, Brasil, ficava ao lado da COPERBO no km 100 da BR 101, tendo sido implantada na década de 1980, utilizando os incentivos fiscais do Plano Nacional do Alcool.

A ALCOOLQUÍMICA, na sua criação era uma subsidiária da COPERBO implantada com a finalidade de produzir acetato de vinila, produto largamente utilizado na fabricação do PVA (poliacetato de vinila), na época uma matéria prima largamente utilizada para fabricação de tintas. O projeto ALCOOLQUÍMICA foi elaborado como parte do programa de pesquisa e desenvolvimento implantado na COPERBO no final da década de 1970. A produção de acetato de vinila era caracterizada pelas seguintes reações principais:



A tecnologia para produção do eteno via etanol (reação 5) utilizava o

processo isotérmico, cuja patente já era na época de domínio público. Visando o aproveitamento de parte dos equipamentos desativados da antiga unidade de Butadieno, a COPERBO projetou e instalou reatores pilotos para pesquisar o melhor tipo de catalisador de desidratação para aproveitamento dos antigos reatores da produção de butadieno na produção de eteno. Esse aproveitamento era viável porque a temperatura de projeto desses reatores permitia sua utilização na nova função. O tipo de catalisador considerado mais adequado foi uma alumina ativada.

A tecnologia para produção de ácido acético (reação 7) foi desenvolvida dentro da própria COPERBO, inicialmente em laboratório e, posteriormente em unidade piloto semi automatizada possuindo reatores, colunas de absorção e destilação, além de outros equipamentos em escala reduzida. Os reatores eram do tipo tubular utilizando uma solução de acetato de manganês como catalisador.

As reações (5) e (6) ocorriam em unidades dentro da COPERBO, que enviava o eteno e o acetaldeído para a ALCOOLQUÍMICA, onde havia duas unidades. Uma das unidades produzia o ácido acético a partir do acetaldeído (reação 7), com tecnologia absorvida da *Union Carbide*, e outra unidade produzia o acetato de vinila usando tecnologia adquirida da *National Distillers* conforme mostra a reação (8). Essas duas reações eram exotérmicas, sendo a energia da reação (7) removida por meio da circulação de água de resfriamento com temperatura ambiente, e a energia da reação (8) removida por meio de água desmineralizada com aproveitamento do calor para geração de vapor de baixa pressão utilizada no processo. A figura 2 mostra a unidade de acetato de vinila.

Figura 2 - Unidade de Acetato de Vinila da ALCOOLQUIMICA



Coluna de purificação do acetato de vinila. No fundo desta coluna, concentrava m-se os subprodutos acetato de etila e butila.

Fonte: Foto cedida pelo engenheiro Carlos Abdenor Neiva Nunes

No início da década de 1990, a ALCOOLQUÍMICA deixou de ser subsidiária da COPERBO e foi privatizada, passando a ser controlada sucessivamente por diversos outros acionistas. Atualmente, a ALCOOLQUÍMICA está desativada, por ter sido considerada antieconômica, e seus ativos pertencem a um grupo de usineiros do Estado de Pernambuco.

2 METODOLOGIA

A metodologia desse artigo é uma pesquisa científica aplicada e explicativa para dois estudos de casos, com base na experiência profissional do autor, que trabalhou na COPERBO e na ALCOOLQUÍMICA entre 1967 e 1998. Nesse período, o autor exerceu sucessivamente as funções de Coordenador de Produção em turno, Chefe do Departamento de Utilidades, Coordenador de Pesquisa e Desenvolvimento, Chefe da Produção de Acetaldeído, Chefe da Produção de Acetato de Vinila e Gerente de Tecnologia e Projetos acumulando conhecimentos em diversos processos das rotas petroquímicas e álcoolquímicas.

Como fonte de pesquisa documental foi utilizado o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018 da ANP, o Anuário da Indústria Química Brasileira da ABIQUIM 2018, dissertações de mestrado, publicações do Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, além dos livros referenciados.

3 ESTUDOS DE CASOS

3.1 Caso COPERBO

Na unidade de butadieno da COPERBO, além das reações (1) e (2), ocorria também a formação de diversos subprodutos, sendo os principais éter etílico, acetato de etila e butenos. Todos estes subprodutos eram removidos do processo e utilizados nas caldeiras de geração do vapor como complementação do combustível.

Para atender á especificação da Firestone, detentora da tecnologia da unidade de polimerização, o butadieno a ser produzido passava por diversos estágios tanto de destilação quanto de absorção para conseguir ser purificado até o grau polímero. Na década de 1970, antecedendo a uma exportação, a secção de purificação de butadieno, que era constituído por três colunas de destilação operando em série, apresentou sinais de entupimento nas bandejas, causando desequilíbrio operacional na unidade. Essas colunas tiveram que ser retiradas de operação para limpeza, mas a unidade continuou em operação, porque a diretoria decidiu manter um contrato de exportação de polibutadieno, por ser o primeiro, entendendo ser inadequado seu cancelamento. Em consequência o éter etílico (principal subproduto que era removido nessas colunas) ficou presente na composição do destilado passando o butadieno a ficar apenas na especificação do grau químico. Temeu-se pela influência negativa do éter etílico na aplicação do polibutadieno por parte do cliente. Surpreendentemente o cliente passou a exigir na exportação seguinte a mesma qualidade do polibutadieno por considerar a borracha mais adequada para ele estando possuindo essa especificação.

Ao analisar o ocorrido observou que o oxigênio contido no éter etílico induz o aumento da configuração vinil no polibutadieno, conforme mostrado no artigo *Reações Fotoquímicas do Polibutadieno com Compostos Carbonílicos*, dissertação de mestrado de Zeni, publicada em 1982. Esse aumento da configuração vinil no polímero era mais adequada para a aplicação do produto pelo cliente. Face à sua pequena capacidade instalada, em relação a outras plantas fora do Brasil, a COPERBO sempre teve dificuldade para exportar, porque seu custo de produção não era competitivo. A descoberta de que subprodutos de origem alcoolquímica na composição do butadieno adicionavam outras qualidades ao polímero produzido conferiu à COPERBO um maior poder de competição, pelo reconhecimento de maior valor agregado. Em consequência, a COPERBO além de ter conseguido redução nos custos de produção pelo menor consumo de vapor na purificação do butadieno, passou a produzir borrachas de melhor aceitação para determinados clientes.

3.2 Caso ALCOOLQUÍMICA

Tradicionalmente, o eteno é obtido da nafta petroquímica, o ácido acético do

gás natural, enquanto o oxigênio é obtido por fracionamento do ar. Para a ALCOOLQUÍMICA, era previsto o eteno ser produzido pela rota alcoolquímica dentro das instalações da COPERBO. O eteno produzido a partir do etanol apresenta como principais subprodutos o buteno, éter etílico, hidrogênio e CO₂.

A temperatura de maior seletividade para formação do eteno, para o tipo de catalisador utilizado, era de 360 °C. Menor temperatura favorecia a formação do buteno e do éter etílico e maior temperatura favorecia a formação de CO₂ e de hidrogênio. Para obtenção do eteno com pureza grau polímero, a unidade de eteno, além da seção de reação, possuía uma seção de purificação com torres de destilação. Foi observado que o controle da temperatura do reator permitia monitorar a presença de butenos, e que sua presença no reator de acetato de vinila, permitia a formação de acetato de etila e acetato de butila. Esses produtos no Brasil ainda são importados porque a produção nacional é pequena e não é suficiente para atender ao consumo nacional. Além disso, o valor comercial tanto do acetato de butila quanto do acetato de etila, superam o valor do acetato de vinila, conforme ainda hoje é mostrado na página 6 da revista Química e Derivados, número 600, ano LIV, de abril de 2019. Como o processo isotérmico garantia estabilidade e controle da temperatura do reator, e praticamente não havia formação de hidrogênio e CO₂, a ALCOOLQUÍMICA optou pela não instalação da seção de purificação, mantendo o eteno na pureza de grau químico, possibilitando a produção simultânea de acetato de etila e acetato de butila. Essa estratégia operacional trouxe alavancagem no resultado operacional da ALCOOLQUÍMICA.

4 CENÁRIO TECNOLÓGICO

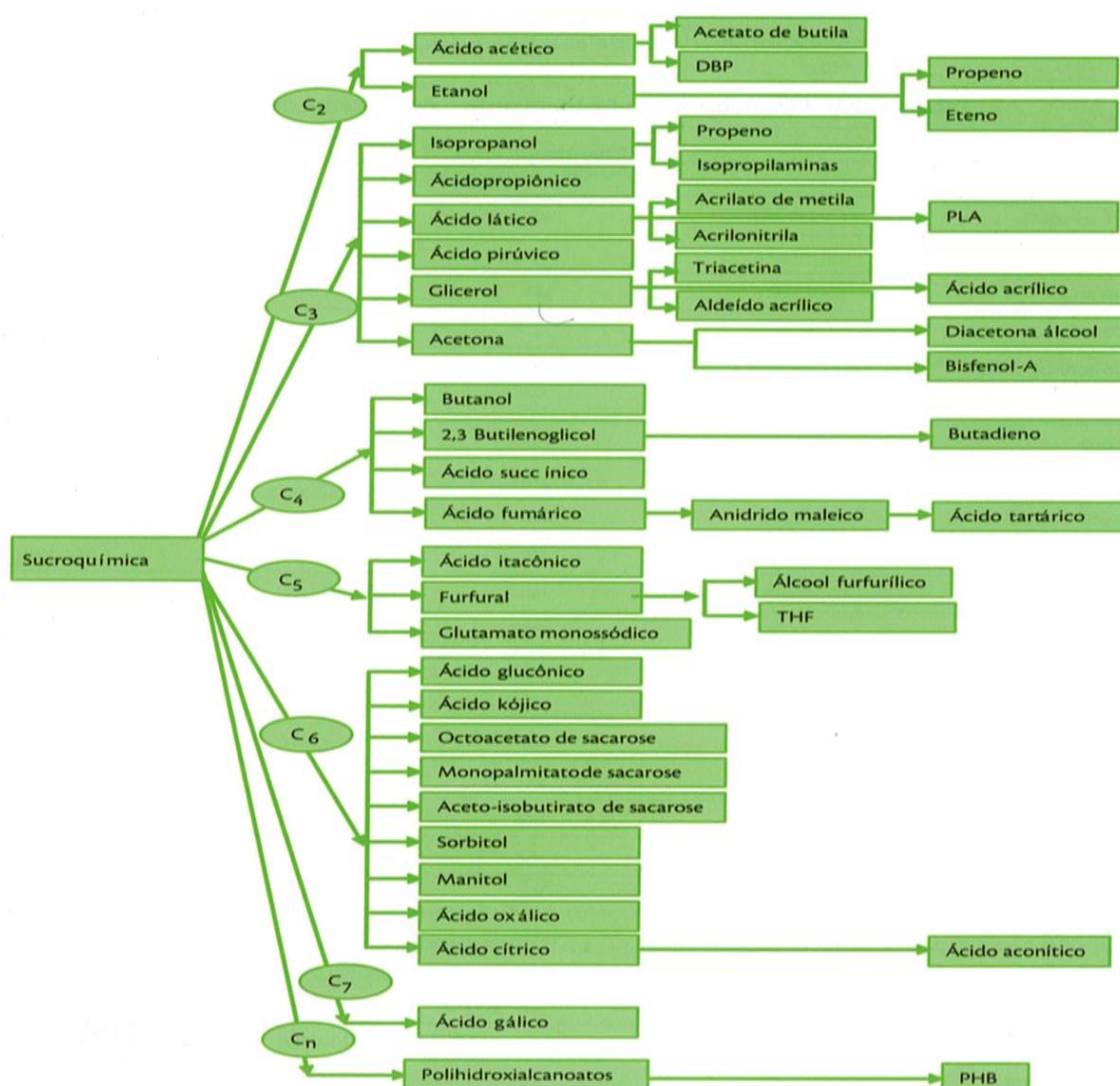
A COPERBO e a ALCOOLQUÍMICA, assim como outras empresas do ramo alcoolquímico, grande parte atualmente desativadas, tiveram dificuldades para serem competitivas no mercado mantendo a rota original, face aos maiores custos de produção em relação aos mesmos produtos produzidos pela rota petroquímica. A COPERBO, a partir de 1972 mudou a rota de seu processo, conforme relatado por DANTAS BÔTO no artigo “Por Que a Coperbo Alterou Sua Rota”, publicado na revista Química e Derivados páginas 5 a 10 de agosto de 1983.

A ALCOOLQUÍMICA na década de 1990 deixou de utilizar eteno e ácido

acético, produzidos localmente com origem alcoolquímica, passando a adquirir o eteno produzido na Bahia pela Braskem no Polo Petroquímico de Camaçari utilizando nafta como matéria prima, e importando o ácido acético.

A quantidade de produtos, não somente a partir do etanol, mas de um modo geral de origem sucroquímica, passíveis de serem obtidos, é muito grande conforme mostrado na árvore de produtos que constitui a figura 3 retirada do livro “Química Verde no Brasil 2010 – 2030”.

Figura 3 - Árvore de produtos via sucroquímica.



Fonte: Livro Química Verde no Brasil 2010-2030,página 197

Nos livros “Bioetanol de Cana de Açúcar, Energia para o Desenvolvimento Sustentável” e “Etanol, a Revolução Verde e Amarela”, são também mencionadas

diversas alternativas para produtos de origem alcoolquímica.

No nosso entender, não faz sentido o uso do etanol como matéria prima para produzir somente hidrocarbonetos como o eteno (reação 5), ou como o butadieno (reação 2), devido à necessidade da remoção do radical OH⁻ na forma de H₂O, que é descartada no processo. Quando isso ocorre, há uma perda de cerca de 40% da massa na matéria prima que, associado à pequena integração que existe no Brasil na cadeia da indústria alcoolquímica, ocasionará perda do poder de competição para os produtos finais.

Conforme indicado na revista Química e Derivados, volume 600, página 6, de abril de 2019, diversos produtos de origem alcoolquímica possuem atraentes valores comerciais. No “Anuário da Indústria Química Brasileira da Abiquim”, edição 2018, observa-se a necessidade de importação para complementação dos consumos nacionais, constituindo oportunidades para as indústrias brasileiras aumentarem seus faturamentos.

Conforme mostrado no “Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018”, páginas 107, 127 e 131 publicado pela Agência Nacional do Petróleo, o Brasil não produz nafta suficiente para atender a indústria brasileira. Em 2017 o Brasil importou 10.412 mil m³ que corresponderam a 77,1 % do consumo aparente. Esse volume importado, que em valor FOB foi de US\$ 3,4 bilhões, representou 26,4% do dispêndio brasileiro com derivados de petróleo.

4 CONCLUSÕES

O estudo de caso 2.1 COPERBO, mostra a influência de impurezas da rota alcoolquímica beneficiando um produto tradicionalmente obtido pela rota petroquímica.

O estudo de caso 2.2 ALCOOLQUÍMICA, mostra a influência de impurezas da rota petroquímica beneficiando produto obtido pela rota alcoolquímica.

Dessa forma, entendemos que o modelo mais adequado para o Brasil seria uma produção integrada das rotas petroquímica e alcoolquímica. Com isso, a indústria brasileira estaria dando uma maior contribuição para melhorar a balança

comercial, além de passar a ter maior poder de competição, tanto internamente quanto no mercado internacional. A dissertação de mestrado profissional de BÔTO (2014), “Etanol e Demais Derivados da Cana de Açúcar para Produção de Polímeros Plásticos”, mostra exemplo de produtos passíveis de serem produzidos utilizando tecnologia híbrida nafta / etanol.

Infelizmente, conforme mostrado nas páginas 126 e 128 do livro “Química Verde no Brasil 2010 – 2030”, o Brasil possui um pequeno volume de pesquisas direcionadas para a rota alcoolquímica, e os existentes não demonstram a visão de tecnologias híbridas.

Conforme ocorreu com sucesso durante o período em que havia o Programa Nacional do Álcool, o Brasil precisa voltar a focar o desenvolvimento de pesquisas na rota alcoolquímica. Para isso, faz-se necessário um programa governamental que estabeleça metas com incentivos para a iniciativa privada e também para as universidades.

5 AGRADECIMENTOS

The logo for RG&SA Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental features the letters 'RG&SA' in a large, stylized font. The 'R' and 'S' are green, while the 'G' and 'A' are yellow. Below the main text, the full name of the journal is written in a smaller, green font. To the right of the main text, there is a small vertical yellow box containing the ISSN number 2238-4733.

Agradecemos as colaborações do engenheiro Carlos Campos (ex COPERBO), pela foto da unidade de butadieno, e do engenheiro Carlos Abdenor Neiva Nunes (ex-ALCOOLQUÍMICA), pela foto da unidade de acetato de vinila.

REFERÊNCIAS

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018, Agência Nacional do Petróleo, Páginas 107, 127 e 131, Rio de Janeiro RJ.

Anuário da Indústria Química Brasileira, ABIQUIM. Edição 2018. São Paulo.

Bioetanol de Cana-de-açúcar: Energia para o Desenvolvimento Sustentável. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Editora do Departamento de Divulgação do BNDES. Rio de Janeiro, 2008.

BÔTO R. Etanol e Demais Derivados da Cana-de-Açúcar como Matérias Primas na Indústria de Polímeros Plásticos. Dissertação de Mestrado Profissional. Universidade Federal da Bahia, 2014.

DANTAS BÔTO R. Por Que a Coperbo Alterou sua Rota. Revista Química e Derivados agosto 1983, páginas 5-10.

Etanol, a Revolução Verde e Amarela. FISCHETTI Ozires. Bizz Comunicação e Produções, 2008.

ZENI M. Reações Fotoquímicas do Polibutadieno com Compostos Carbonílicos Orgânicos. Dissertação de Mestrado. Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 1982.

Química Verde no Brasil 2010 – 2030. BNDES. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social; Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Brasília: CGEE, 2010.