



Instituto de Química
Departamento de Processos Químicos
Graduação em Engenharia Química

Processos Químicos I

(QUI 07-09519)

Prof. Marcos Antonio da Silva Costa

Sala 424-A

E-mail: marcoscosta.iq.uerj@gmail.com

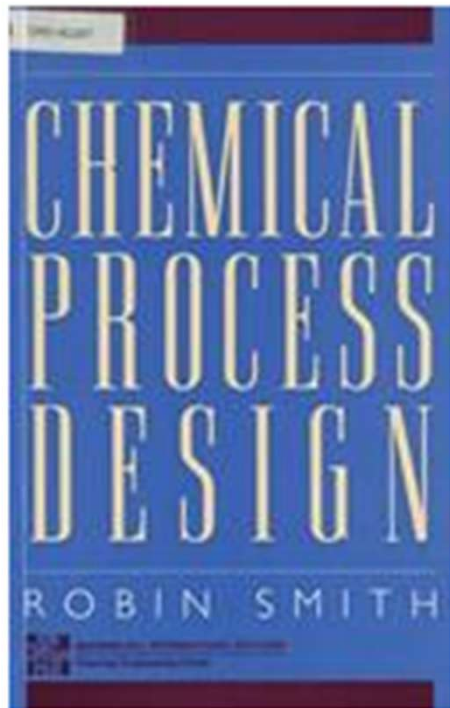
<http://prof-marcos-iq-uerj.webnode.com/>



Instituto de Química
Departamento de Processos Químicos
Graduação em Engenharia Química

1. Processos Químicos I
2. Processos Químicos II
3. Processos Químicos III
4. Desenvolvimento de Processos

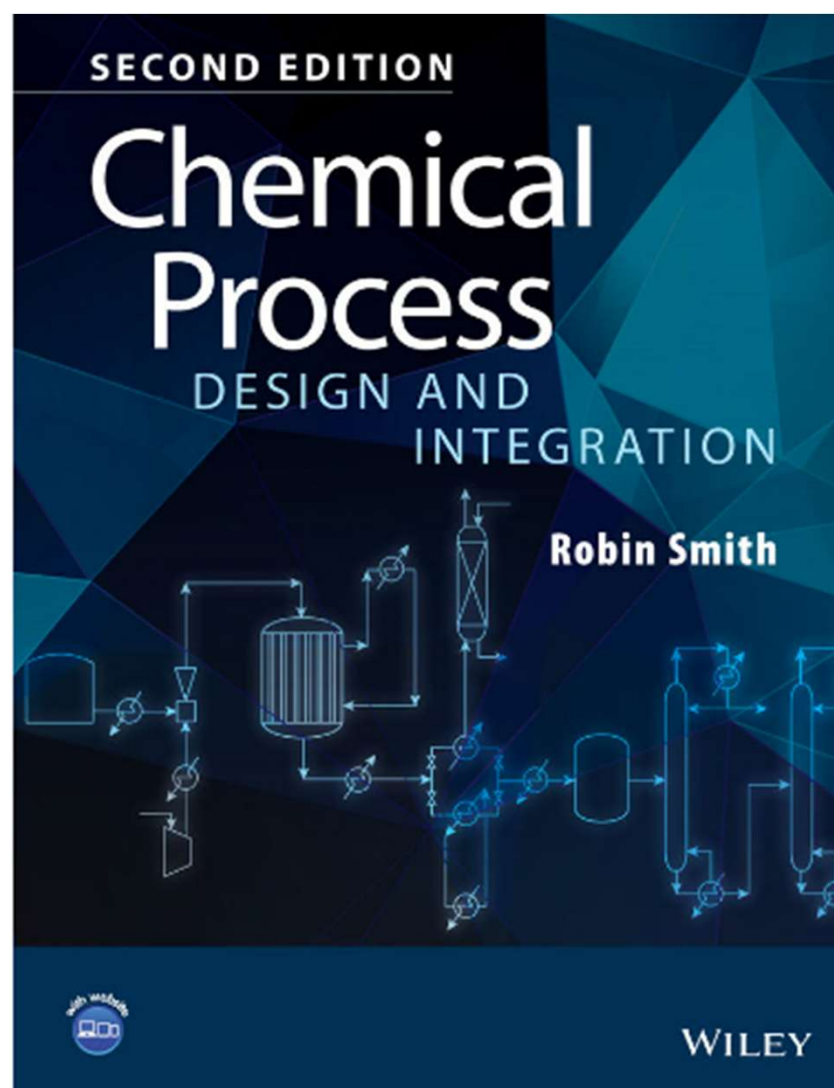
Bibliografia



Chemical process design / Robin Smith
Smith, R. (Robin)
Chemical processes
Science and technology
Singapore : McGraw-Hill, 1995

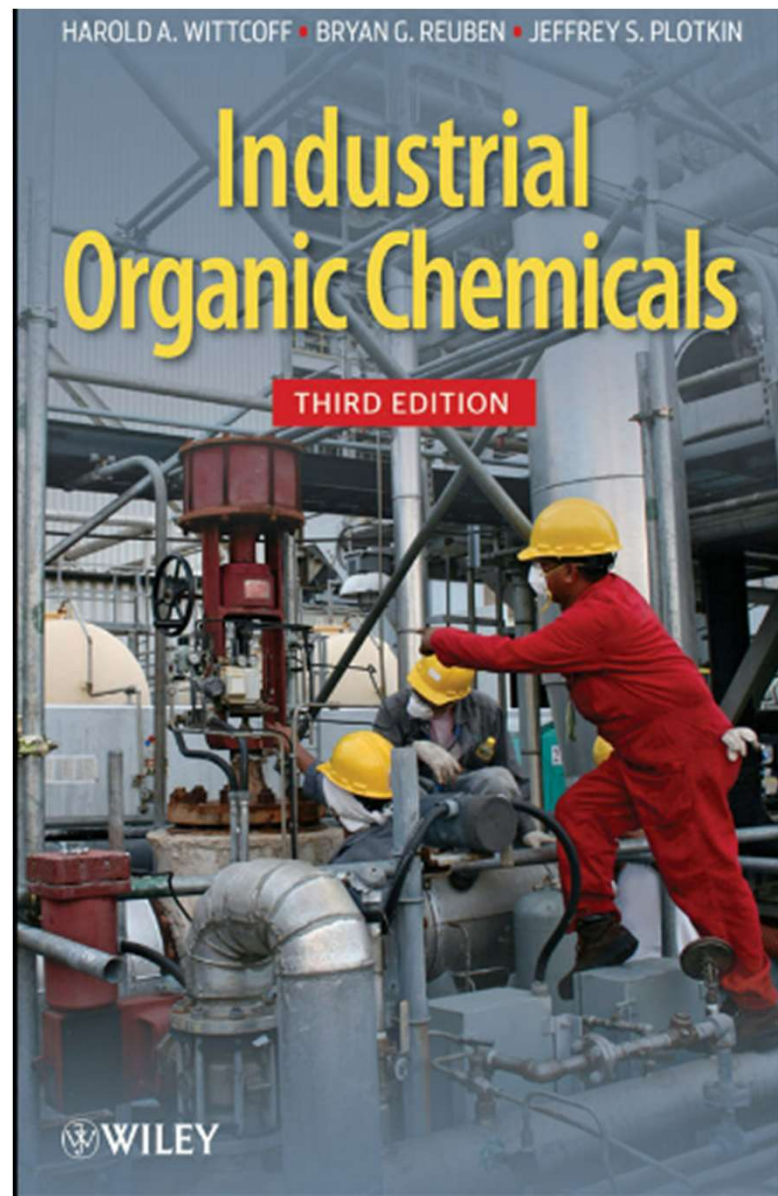
Chemical Process Design and Integration (English Edition)

Edição Inglês | por Robin Smith | 8 ago. 2016



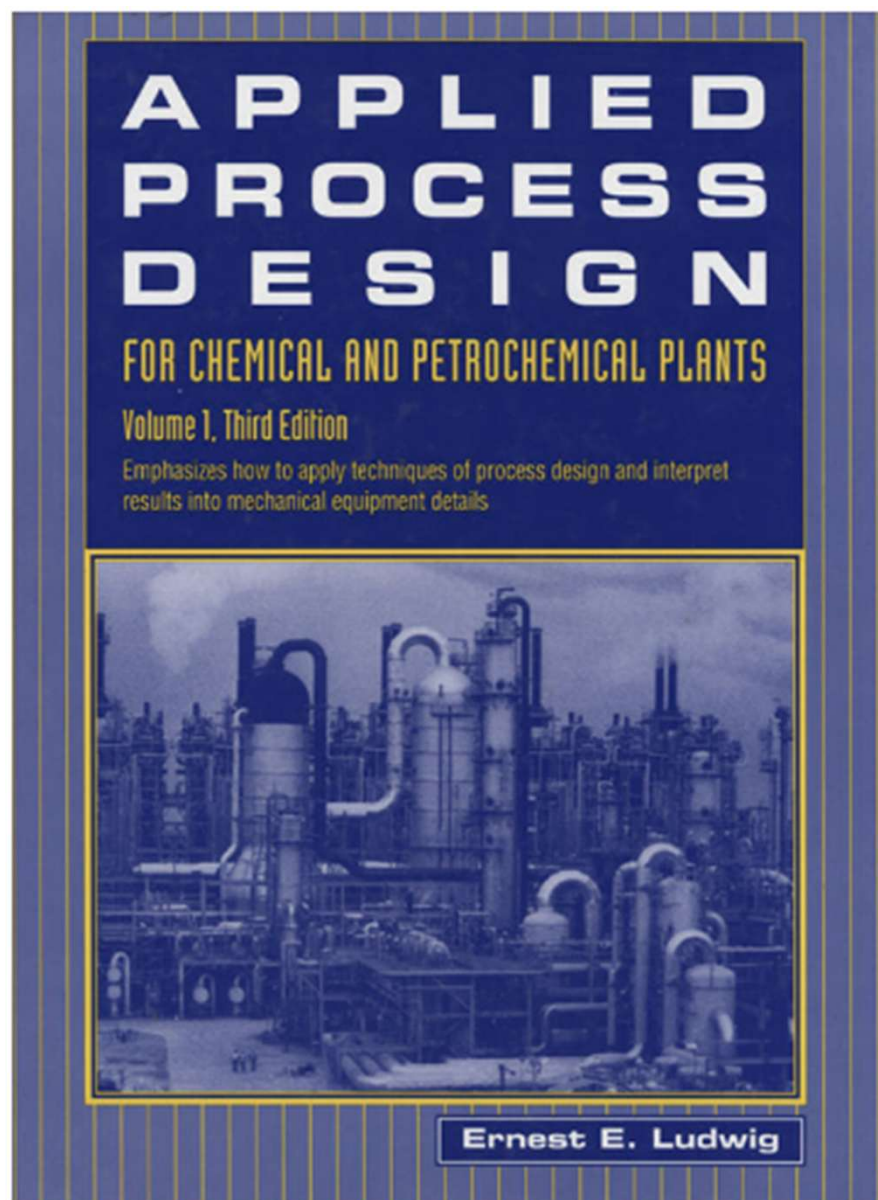
Industrial Organic Chemicals (English Edition)

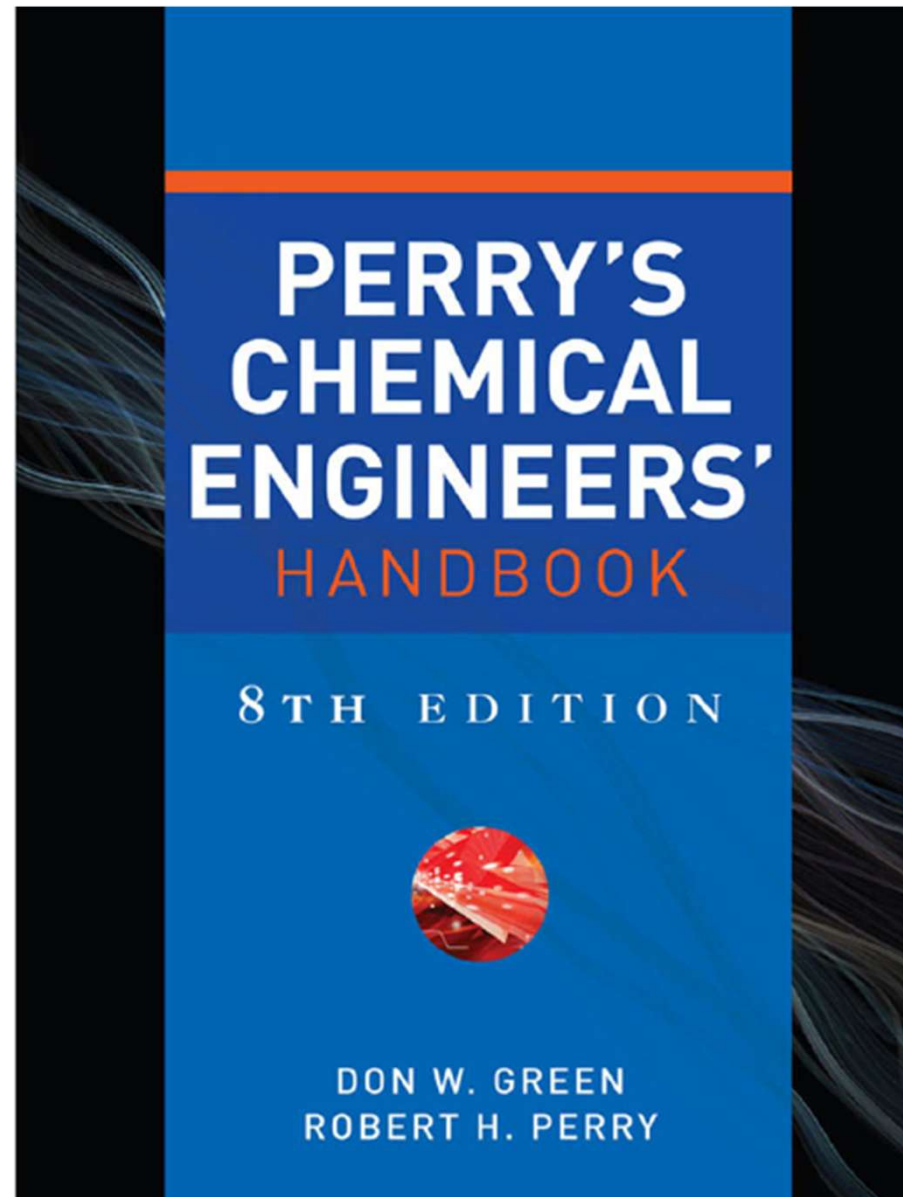
Edição Inglês | por Harold A. Wittcoff, Bryan G. Reuben, e outros. | 9 nov. 2012



Applied Process Design for Chemical and Petrochemical Plants: Volume 1 (English Edition)

Edição Inglês | por Ernest E. Ludwig | 23 fev. 1995





	Section
Conversion Factors and Mathematical Symbols <i>James O. Maloney</i>	1
Physical and Chemical Data <i>Bruce E. Poling, George H. Thomson, Daniel G. Friend, Richard L. Rowley, W. Vincent Wilding</i>	2
Mathematics <i>Bruce A. Finlayson, Lorenz T. Biegler</i>	3
Thermodynamics <i>Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott</i>	4
Heat and Mass Transfer <i>Hoyt C. Hottel, James J. Noble, Adel F. Sarofim, Geoffrey D. Silcox, Phillip C. Wankat, Kent S. Knaebel</i>	5
Fluid and Particle Dynamics <i>James N. Tilton</i>	6
Reaction Kinetics <i>Tiberiu M. Leib, Carmo J. Pereira</i>	7
Process Control <i>Thomas F. Edgar, Cecil L. Smith, F. Greg Shinskey, George W. Cassman, Andrew W. R. Waite, Thomas J. McAvoy, Dale E. Seborg</i>	8
Process Economics <i>James R. Couper, Darryl W. Hertz, (Francis) Lee Smith</i>	9
Transport and Storage of Fluids <i>Meherwan P. Boyce, Victor H. Edwards, Terry W. Cowley, Timothy Fan, Hugh D. Kaiser, Wayne B. Geyer, David Nadel, Larry Skoda, Shawn Testone, Kenneth L. Walter</i>	10
Heat-Transfer Equipment <i>Richard L. Shilling, Patrick M. Bernhagen, Victor M. Goldschmidt, Predrag S. Hrnjak, David Johnson, Klaus D. Timmerhaus</i>	11
Psychrometry, Evaporative Cooling, and Solids Drying <i>Larry R. Genskow, Wayne E. Beimesch, John P. Hecht, Ian C. Kemp, Tim Langrish, Christian Schwartzbach, (Francis) Lee Smith</i>	12
Distillation <i>M. F. Doherty, Z. T. Fidkowski, M. F. Malone, R. Taylor</i>	13
Equipment for Distillation, Gas Absorption, Phase Dispersion, and Phase Separation <i>Henry Z. Kister, Paul M. Mathias, D. E. Steinmeyer, W. R. Penney, B. B. Crocker, James R. Fair</i>	14

Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment <i>Timothy C. Frank, Lise Dahuron, Bruce S. Holden, William D. Prince, A. Frank Seibert, Loren C. Wilson</i>	15
Adsorption and Ion Exchange <i>M. Douglas LeVan, Giorgio Carta</i>	16
Gas-Solid Operations and Equipment <i>Mel Pell, James B. Dunson, Ted M. Knowlton</i>	17

Liquid-Solid Operations and Equipment	Wayne J. Genck, David S. Dickey, Frank A. Baczek, Daniel C. Bedell, Kent Brown, Wu Chen, Daniel E. Ellis, Peter Harriott, Tim J. Laros, Wenping Li, James K. McGillicuddy, Terence P. McNulty, James Y. Oldshue, Fred Schoenbrunn, Julian C. Smith, Donald C. Taylor, Daniel R. Wells, Todd W. Wisdom	18
Reactors	Carmo J. Pereira, Tiberiu M. Leib	19
Alternative Separation Processes	Michael E. Prudich, Huanlin Chen, Tingyue Gu, Ram B. Gupta, Keith P. Johnston, Herb Lutz, Guanghui Ma, Zhiguo Su	20
Solid-Solid Operations and Processing	Bryan J. Ennis, Wolfgang Witt, Ralf Weinekötter, Douglas Sphar, Erik Gommeran, Richard H. Snow, Terry Allen, Grantges J. Raymus, James D. Litster	21
Waste Management	Louis Theodore, Kenneth N. Weiss, John D. McKenna, (Francis) Lee Smith, Robert R. Sharp, Joseph J. Santoleri, Thomas F. McGowan	22
Process Safety	Daniel A. Crawl, Laurence G. Britton, Walter L. Frank, Stanley Grossel, Dennis Hendershot, W. G. High, Robert W. Johnson, Trevor A. Kletz, Joseph C. Leung, David A. Moore, Robert Ormsby, Jack E. Owens, Richard W. Prugh, Carl A. Schiappa Richard Siwek, Thomas O. Spicer III, Angela Summers, Ronald Willey, John L. Woodward	23
Energy Resources, Conversion, and Utilization	Walter F. Podolski, David K. Schmalzer, Vincent Conrad, Douglas E. Lowenhaupt, Richard A. Winschel, Edgar B. Klunder, Howard G. McIlvried III, Massood Ramezan, Gary J. Stiegel, Rameshwar D. Srivastava, John Winslow, Peter J. Loftus, Charles E. Benson, John M. Wheeldon, Michael Krumpelt, (Francis) Lee Smith	24
Materials of Construction	Oliver W. Siebert, Kevin M. Brooks, Laurence J. Craigie, F. Galen Hodge, L. Theodore Hutton, Thomas M. Laronge, J. Ian Munro, Daniel H. Pope, Simon J. Scott, John G. Stoecker II	25

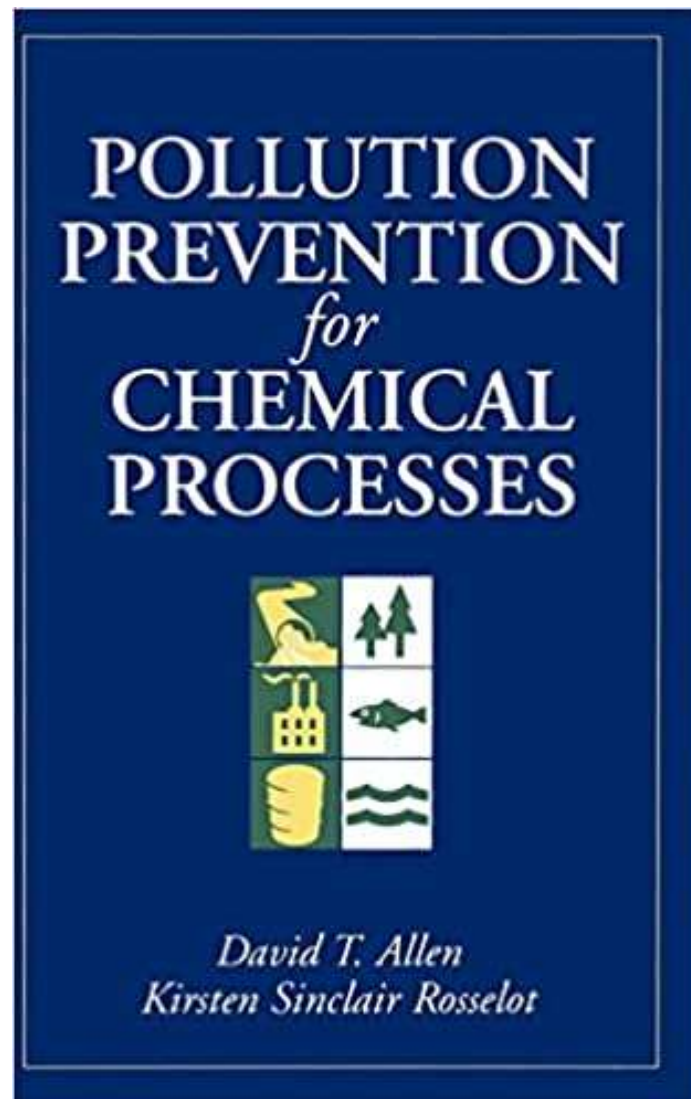
Bibliografia

Indústria Química: Riscos e Oportunidades

Edição Português | por Pedro Wongtschowski | 29 dez. 2002

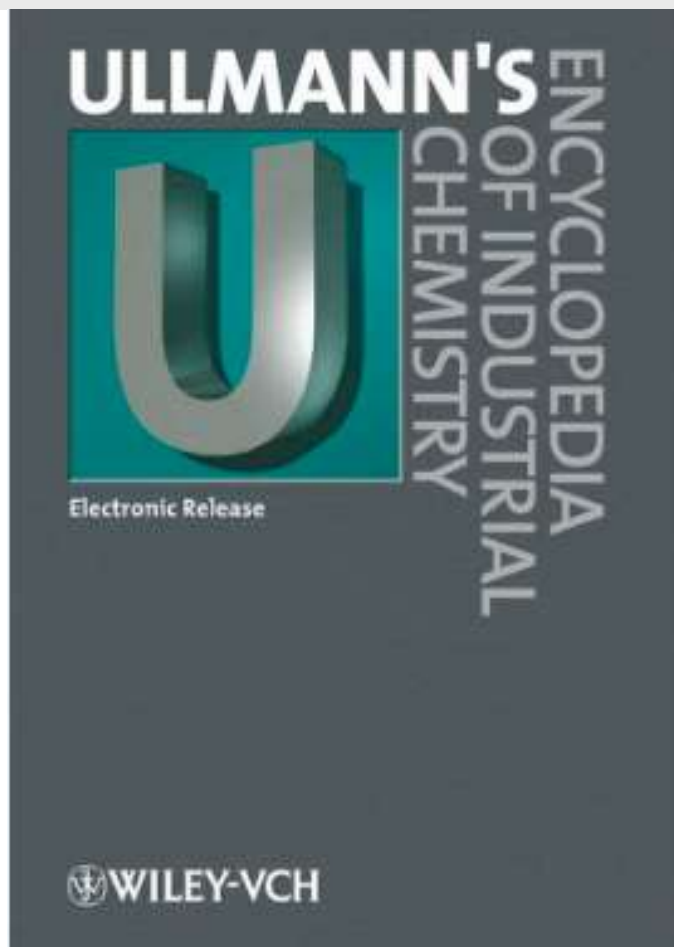


D.T. Allen, K.S. Rosselot – “Pollution prevention for chemical processes”, John Wiley, New York, 1996.



Bibliografia

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry



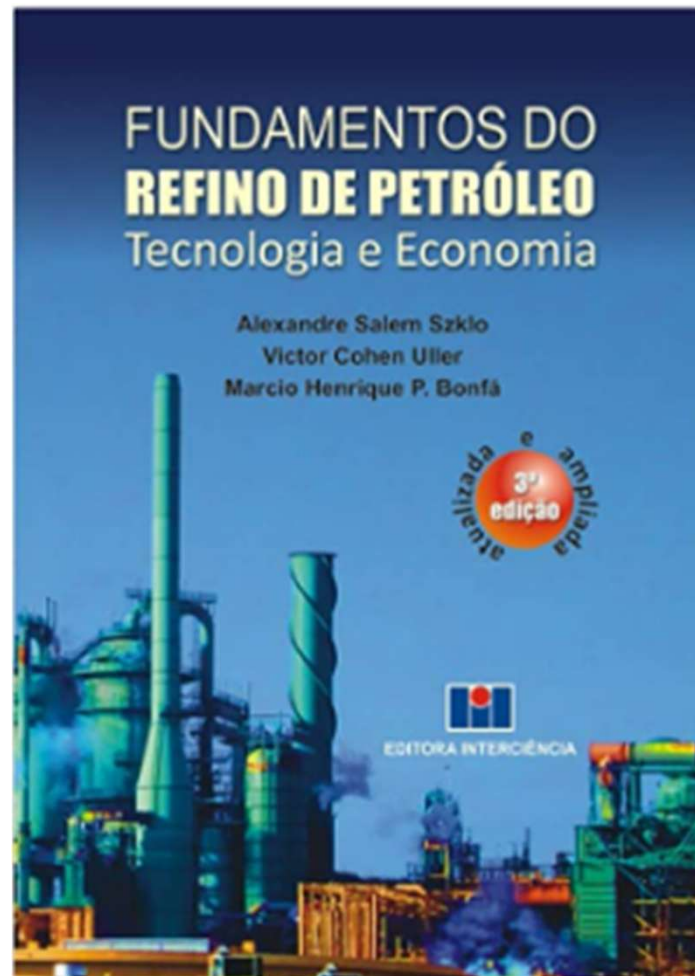
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/14356007>

Acesso em: 29 mar 2023

Bibliografia

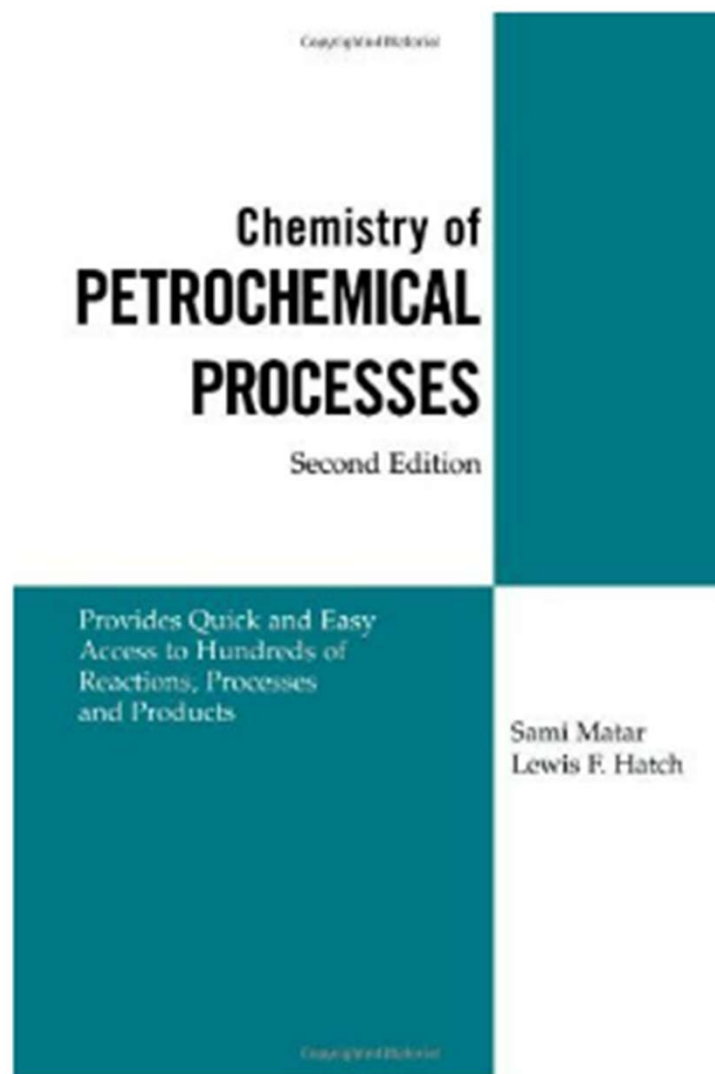
Fundamentos do Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia 
Capa comum – Edição padrão, 18 setembro 2012

Edição Português | por [Alexandre Salen Szklo](#) (Autor), [Victor Cohen Uller](#) (Autor), & 1 mais



Chemistry of Petrochemical Processes (English Edition)

Edição Inglês | por Sami Matar Ph.D. e Lewis F. Hatch Ph.D. | 26 jul. 2001



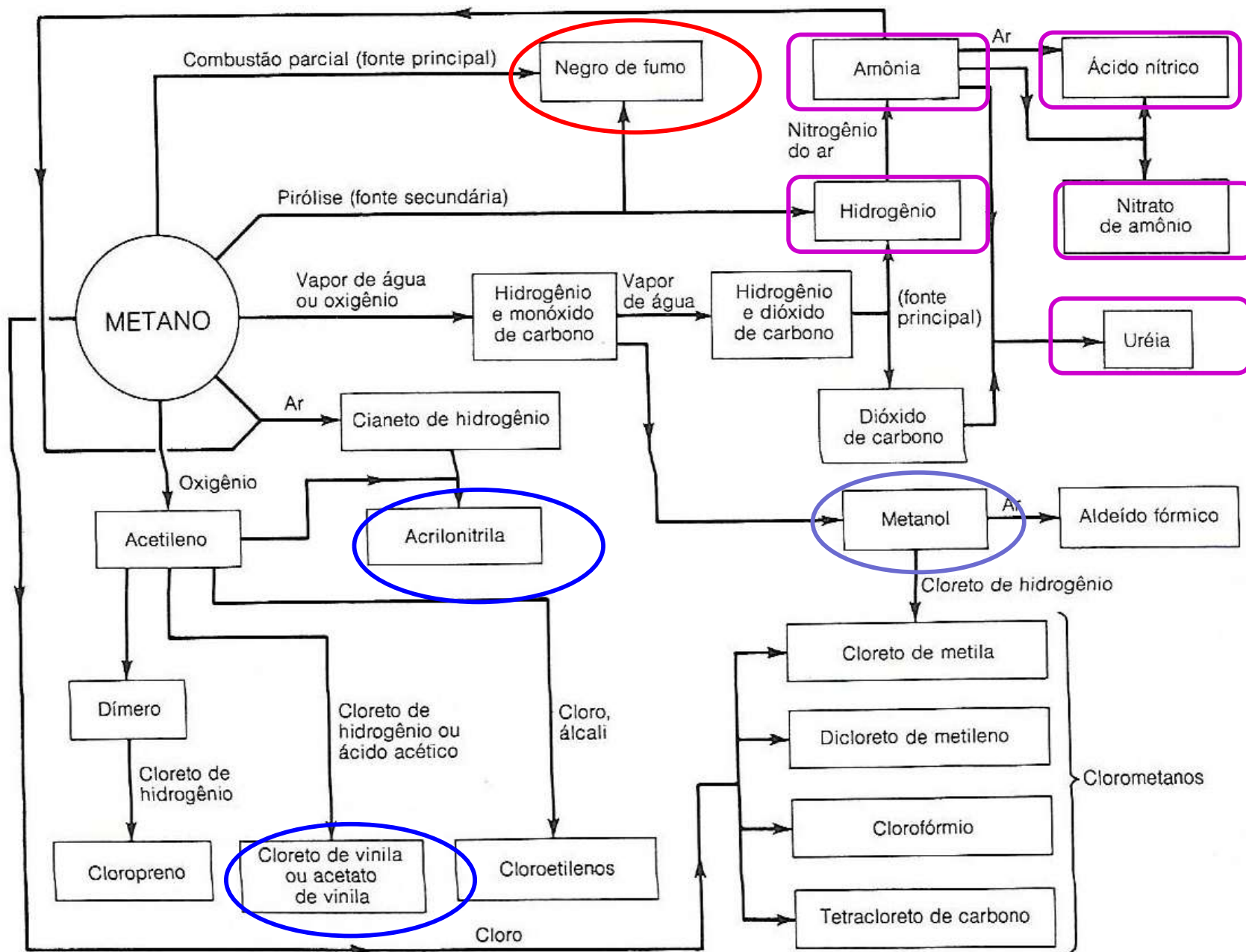
Bibliografia

- Patentes:

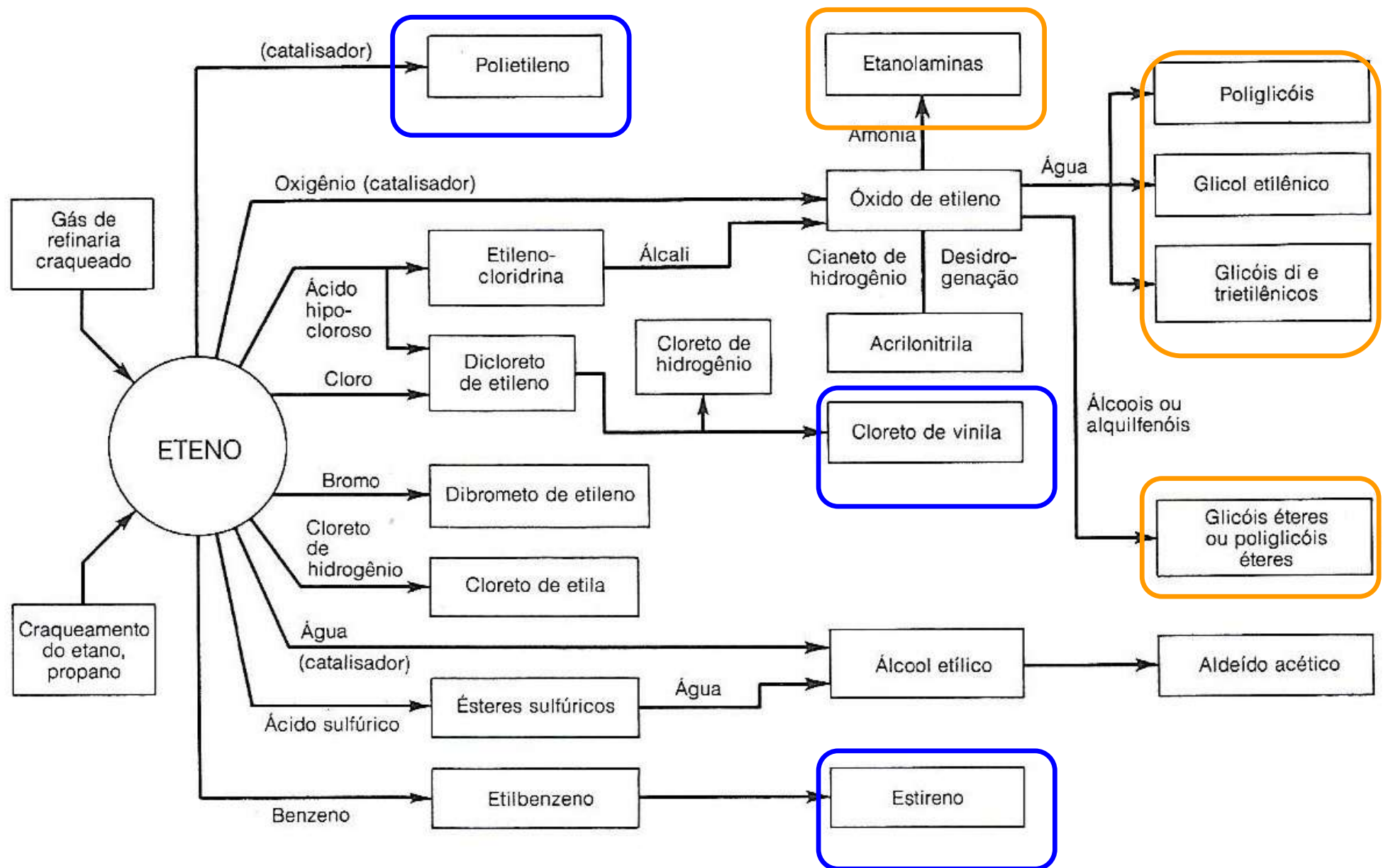
INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial

<http://www.inpi.gov.br/>

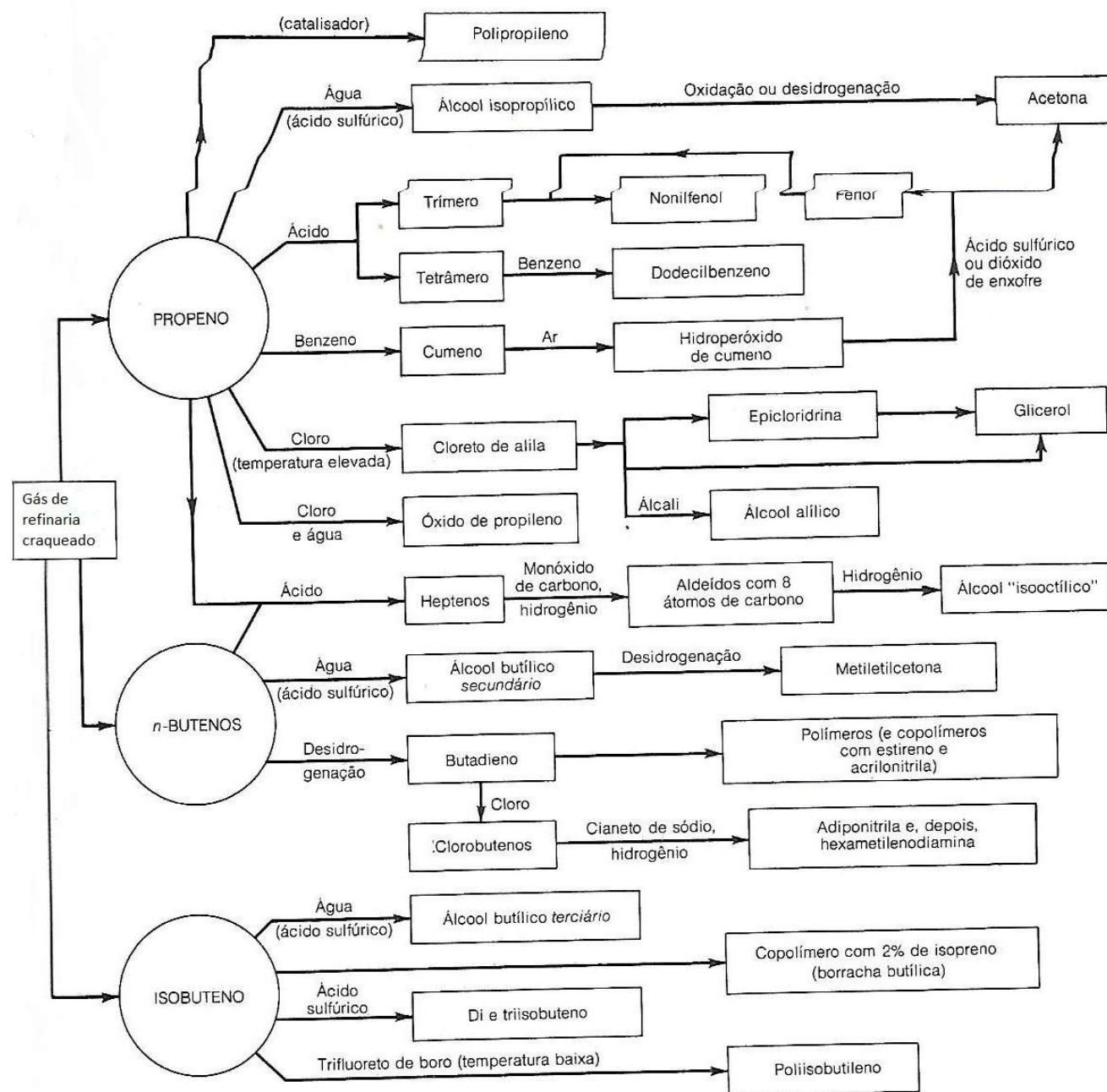
Derivados petroquímicos do metano



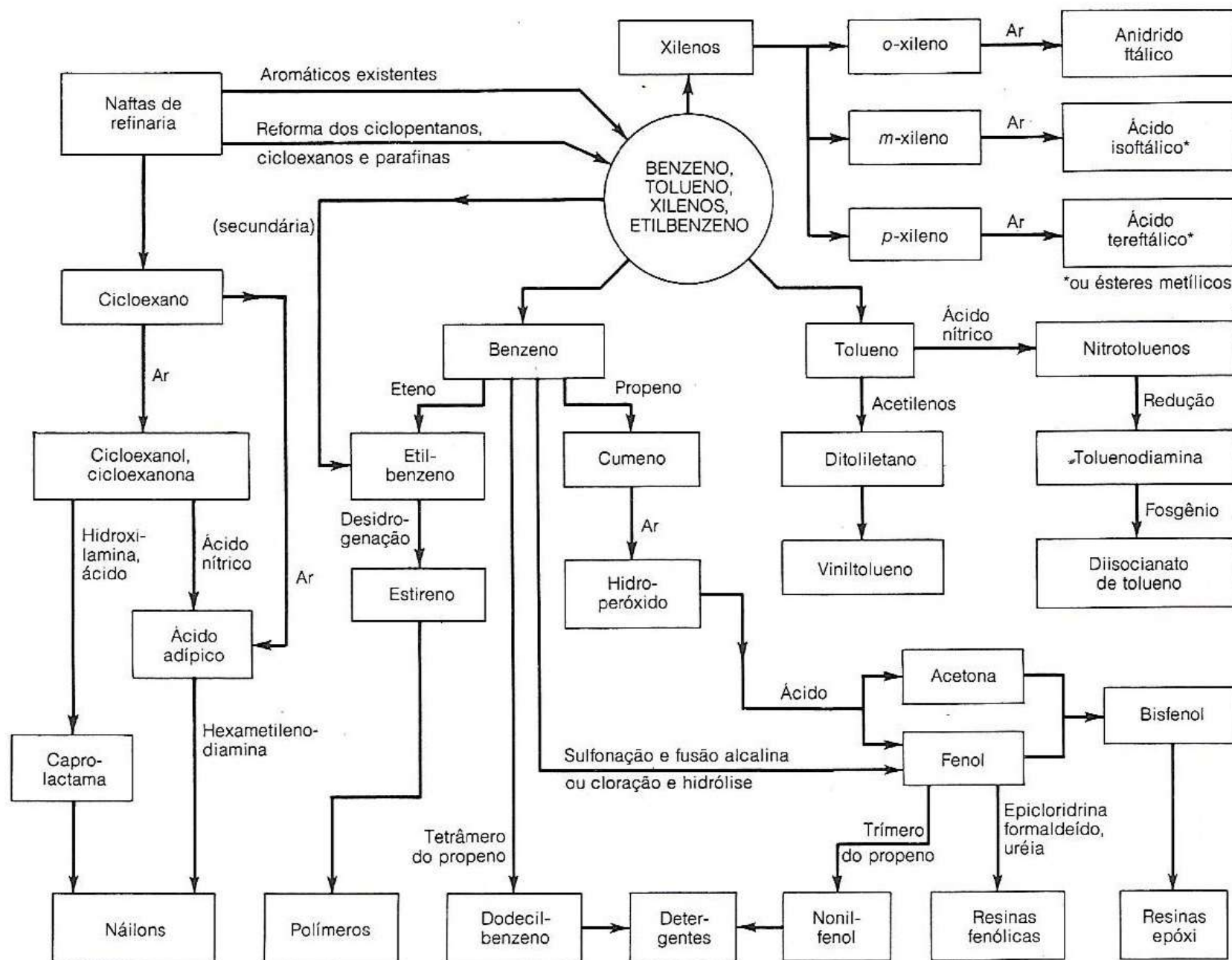
Derivados petroquímicos do eteno



Derivados petroquímicos do propeno e dos butenos



Derivados petroquímicos do benzeno, tolueno, xilenos



Produtos químicos

Commodity

Volume produção ↑
(maior que 1000t/ano)

Vendas:

composição química, pureza, preço

Ex.: H_2SO_4 ; N_2 , O_2 , Cl_2 , C_2H_5

Química fina

Volume produção ↓
(menor que 1000t/ano)

Vendas: composição química, pureza, preço

Ex.: ácido n-butírico (usados em bebidas, fragrâncias, etc.)

Especialidades

Volume produção ↓
(menor que 1000t/ano)

Adquiridos devido ao seu efeito (ou função) ao invés da composição química
Ex.: farmacêuticos, pesticidas, perfumes, etc.

Commodity
e Química fina



Aquisição: composição química



Não diferenciado



Ex. benzeno 99,9%

Especialidades



Aquisição: efeito ou função

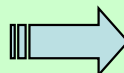


Diferenciado



Ex. produto farmacêutico,
adesivo

Classificação relativa

- **Ácido acrílico 99,9%**  não diferenciado
Traços de impurezas (ppm) pode interferir em aplicações específicas.
- Nem todos produtos classificados como especialidades são diferenciados
Ex.: ácido acetilsalicílico (aspirina)

Polímeros

- *Produtos diferenciados ➡ baseado nas suas propriedades mecânicas*
- *Escala de produção – maior do que 1000t/ano*

Patentes

- Protege um novo produto
- Para um produto ser patenteado:
Novo, útil e não-óbvio
- Outra forma de proteção: segredo!
Ex. coca-cola

Patentes

Como a fórmula da Coca-Cola se mantém secreta, mesmo com todas as técnicas da química moderna?

<https://super.abril.com.br/mundo-estranho/como-a-formula-da-coca-cola-se-mantem-secreta-mesmo-com-todas-as-tecnicas-da-quimica-moderna/>

Nunca foi patenteada!

Informação sobre ingredientes usados: 161

<https://www.coca-colaproductfacts.com/en/ingredients/>

SERVIÇOS

Marcas

Patentes

Desenhos Industriais

Indicações Geográficas

Programas de Computador

Topografias de Circuitos
Integrados

Contratos de Tecnologia e
de Franquia

Quais são os tipos de patentes e prazo de validade?

- **Patente de Invenção (PI):** Produtos ou processos que atendam aos requisitos de atividade inventiva, novidade e aplicação industrial. Sua validade é de **20 anos** a partir da data do depósito.
- **Patente de Modelo de Utilidade (MU):** Objeto de uso prático, ou parte deste, suscetível de aplicação industrial, que apresente nova forma ou disposição, envolvendo ato inventivo, que resulte em melhoria funcional no seu uso ou em sua fabricação. Sua validade é de **15 anos** a partir da data do depósito.
- **Certificado de Adição de Invenção (C):** Aperfeiçoamento ou desenvolvimento introduzido no objeto da invenção, mesmo que destituído de atividade inventiva, porém ainda dentro do mesmo conceito inventivo. O certificado será acessório à patente e **com mesma data final de vigência desta.**

É necessário fazer uma pesquisa para saber se o invento já existe?

Antes de depositar o pedido de Patente, é recomendável que se faça primeiro uma busca para saber se não há nada igual ou semelhante já patenteado não somente em termos de Brasil, mas de mundo.

A patente só tem validade no Brasil?

A patente é válida somente no território nacional.

Posso requerer proteção para o meu invento também em outros países?

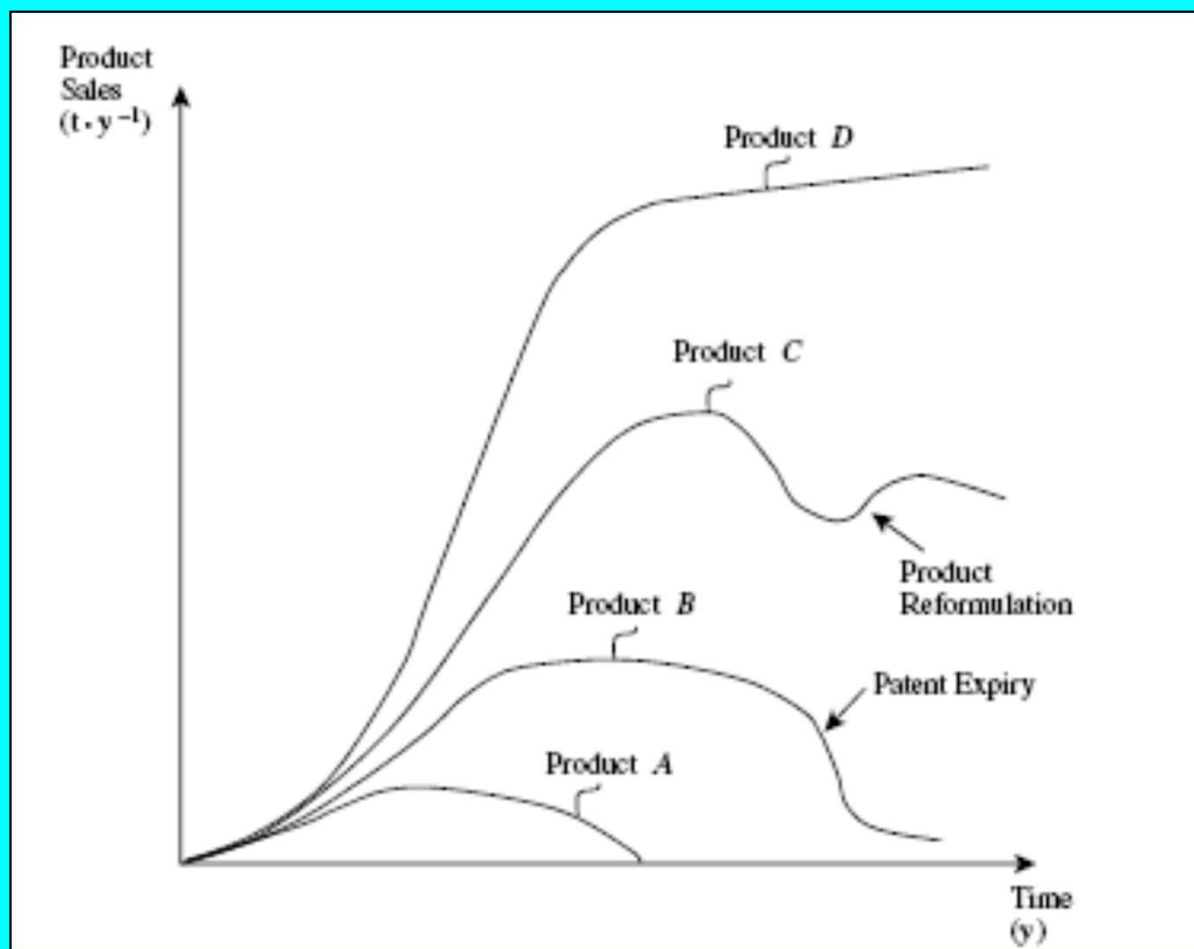
Como faço o depósito do meu pedido fora do Brasil?

Neste caso, é preciso depositar um pedido equivalente no país ou região onde se deseja obter a patente. O pedido depositado no Brasil deverá ser traduzido para o idioma do país/região onde se deseja depositar e deverá ser nomeado um procurador para representar a empresa naquele país. O procedimento de depósito em diferentes países pode ser simplificado, usando o Tratado de Cooperação de Patentes (PCT), no qual o INPI atua como escritório receptor e realiza busca/exame preliminar.

Quais os direitos conferidos ao titular da Patente?

O titular da Patente tem o direito de impedir terceiros, sem o seu consentimento, de produzir, colocar à venda, usar, importar produto objeto da patente ou processo ou produto obtido diretamente por processo patenteado. Terceiros podem fazer uso da invenção somente com a permissão do titular (licença).

Ciclos de vida de produtos



Valores agregados das diferentes classes de produtos químicos

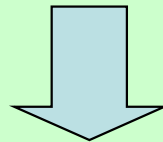
- Maior para química fina e especialidades
 - Menor para *commodities*
-
- Commodities – baixo valor agregado e grandes volumes de produção
 - Química fina e especialidades – alto valor agregado e pequenos volumes de produção

Projeto de processo para commodity

- Importante: manter custos de operação o mais baixo possível
- Custo de capital – maior do que para especialidades e química fina → escala de produção

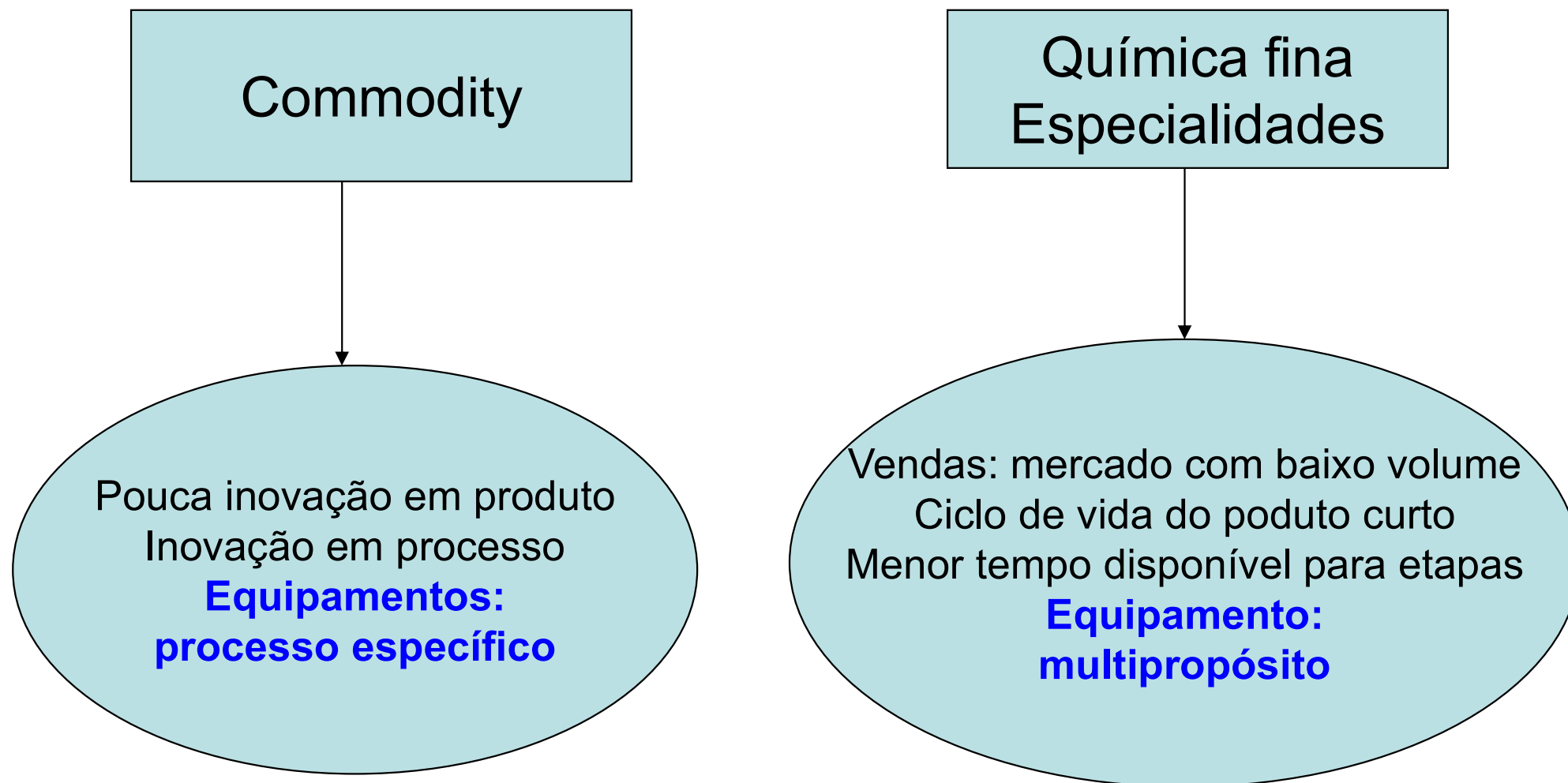
Projeto de processo para especialidades

- Prioridade: produto! (ao invés do processo)
- Custo de capital mais baixo (por causa da escala)
- Tempo do produto no mercado – importante!!! (principalmente se existe patente)

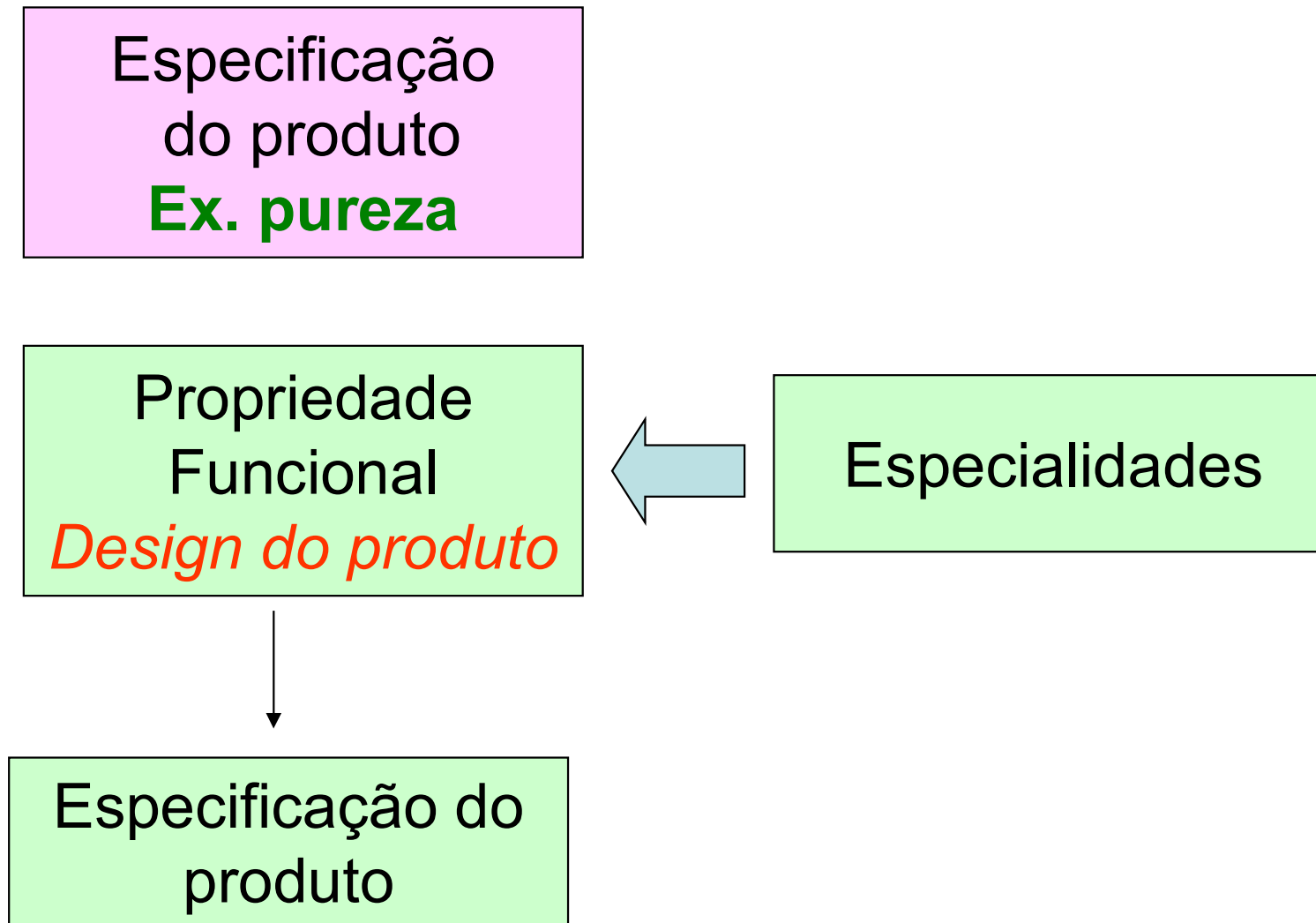


- Redução do tempo de pesquisa básica, teste do produto, estudos de planta piloto, projeto do processo, construção da planta → lucratividade↑

Projeto de processo

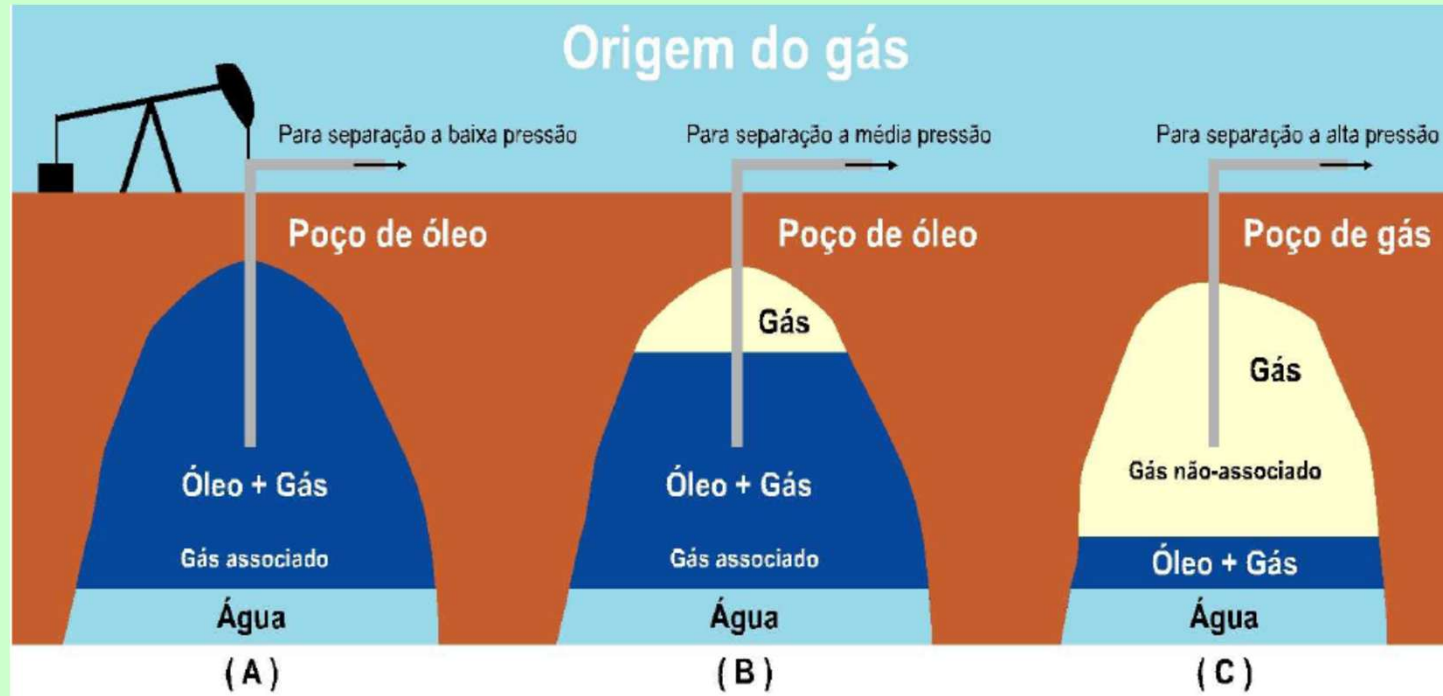


Formulação do problema do projeto



Matérias-primas para indústria petroquímica

- Óleo cru e gás natural
- Gás natural

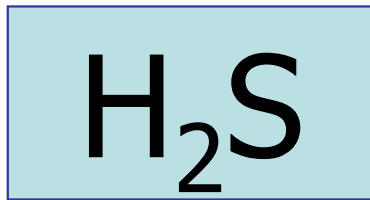


Composição de gases naturais não-associados e associados

Component	Non-associated gas		Associated gas	
	Salt Lake US	Kliffside US	Abqaiq Saudi Arabia	North Sea UK
Methane	95.0	65.8	62.2	85.9
Ethane	0.8	3.8	15.1	8.1
Propane	0.2	1.7	6.6	2.7
Butanes	—	0.8	2.4	0.9
Pentane and Heavier	—	0.5	1.1	0.3
Hydrogen sulfide	—	—	2.8	—
Carbon dioxide	3.6	—	9.2	1.6
Nitrogen	0.4	25.6	—	0.5
Helium	—	1.8	—	—

S. Matar, L.F. Hatch – “Chemistry of Petrochemical Processes”, Gulf Professional Publishing, Houston, 2000, Pág. 2

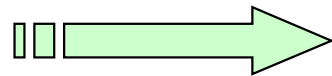
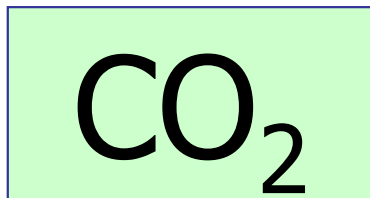
Processos de tratamento do gás natural



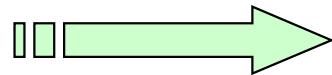
Consumo doméstico: **venenoso!**



Corrói equipamentos metálicos



Reduz o poder calorífico do gás



$P \uparrow$ $T \downarrow$ usadas no transporte do gás: **solidifica!**

Efeitos fisiológicos da concentração de H_2S no ar

Concentração no ar:

% em volume = 0,00013 ou 0,18 mg/m³ – odor característico e desagradável percebido com 0,13 ppm.

% em volume = 0,001 ou 14,41 mg/m³ - concentração limite aceitável pela OSHA

% em volume = 0,02 ou 288,06 mg/m³ – perde-se a sensibilidade ao cheiro rapidamente, queima os olhos e a garganta.

% em volume = 0,05 ou 720,49 mg/m³ – vítima precisará ser ressuscitada artificialmente

**U.S. Department of Labor
Occupational Safety & Health Administration
(OSHA)**

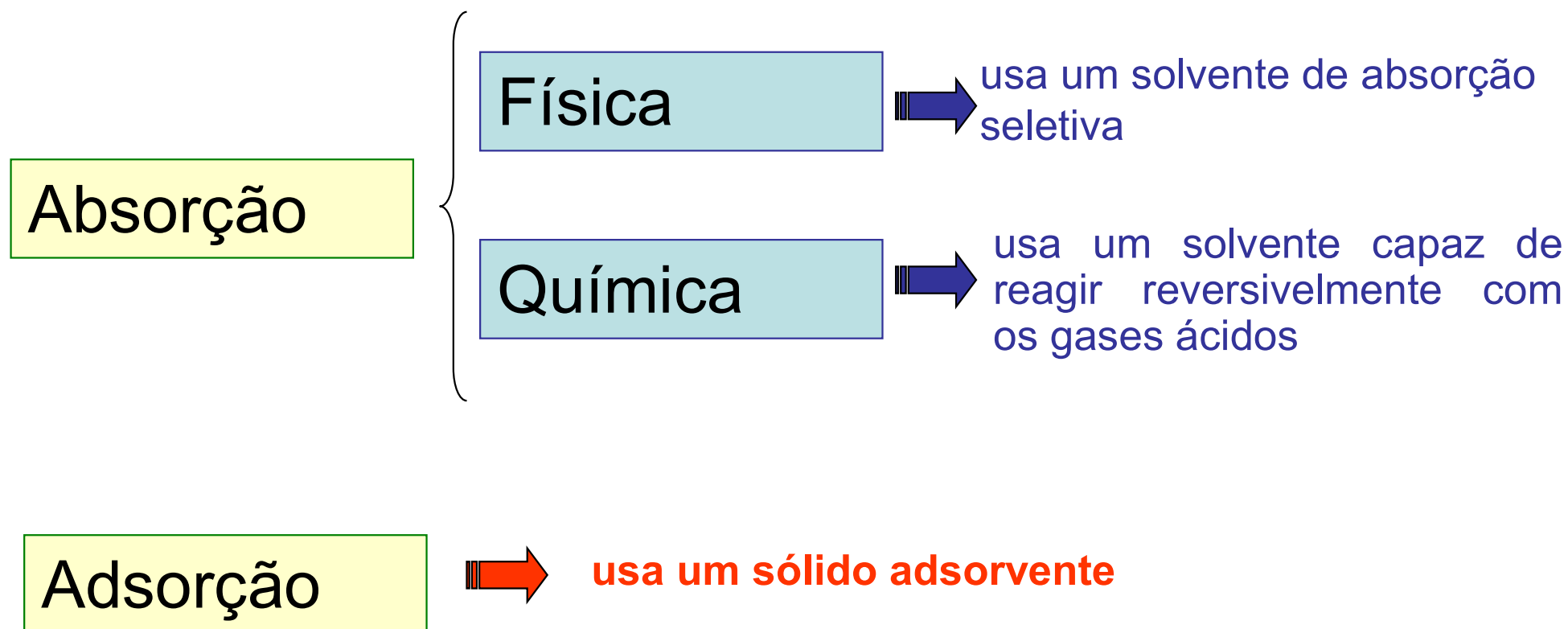
<http://www.osha.gov/>

FUNDACENTRO – Fundação Jorge Duprat
Figueiredo de Segurança e Medicina do
Trabalho

<http://fundacentro.gov.br/>

Tratamento do gás ácido

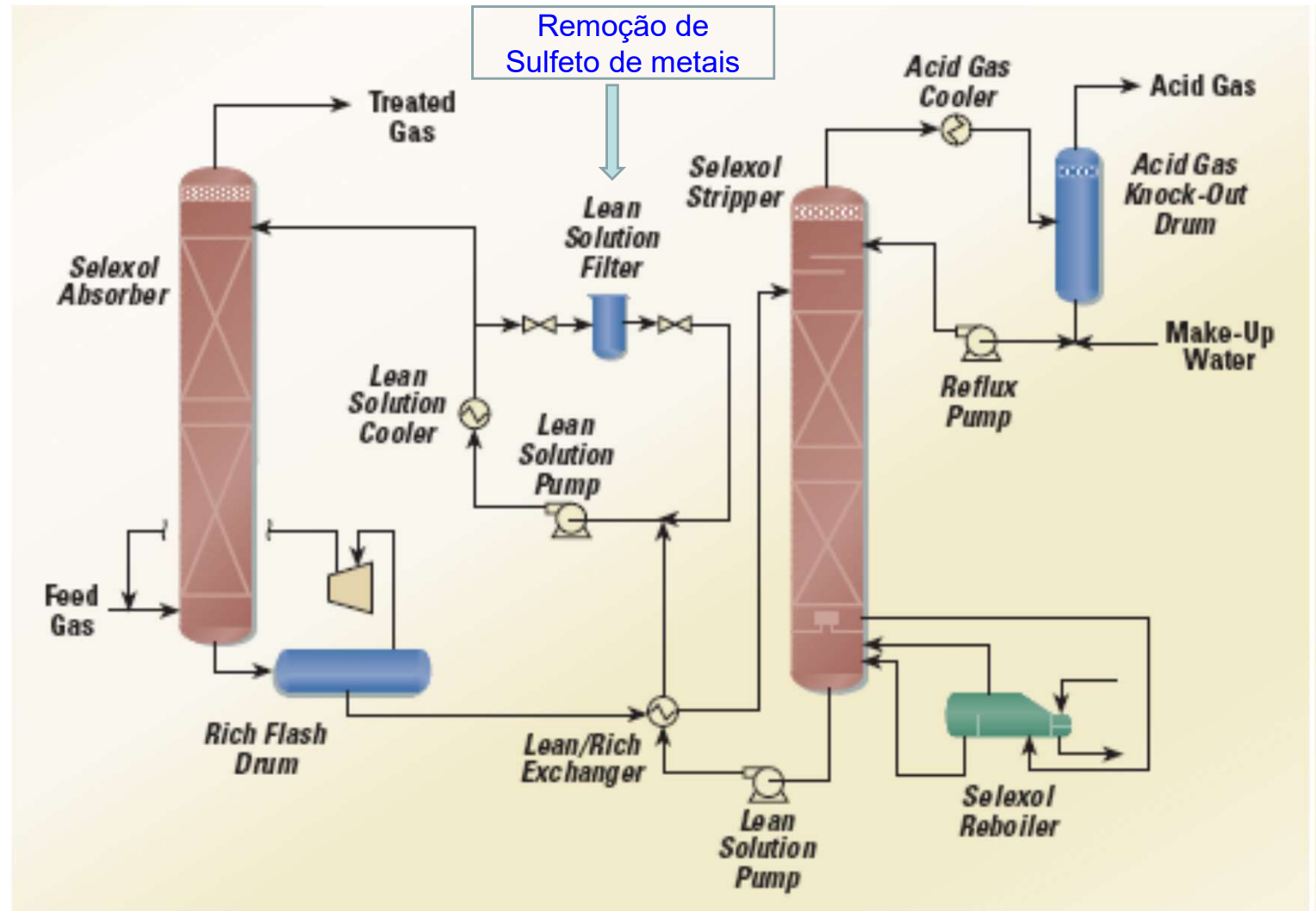
Métodos para remoção ou redução do gás ácido:



Absorção física usando um solvente de absorção seletiva

Dimetil-éter de polietileno glicol
 $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OCH}_3$
 $n = 3 \text{ a } 9$

Principais aplicações:
Remoção seletiva de H_2S e CO_2



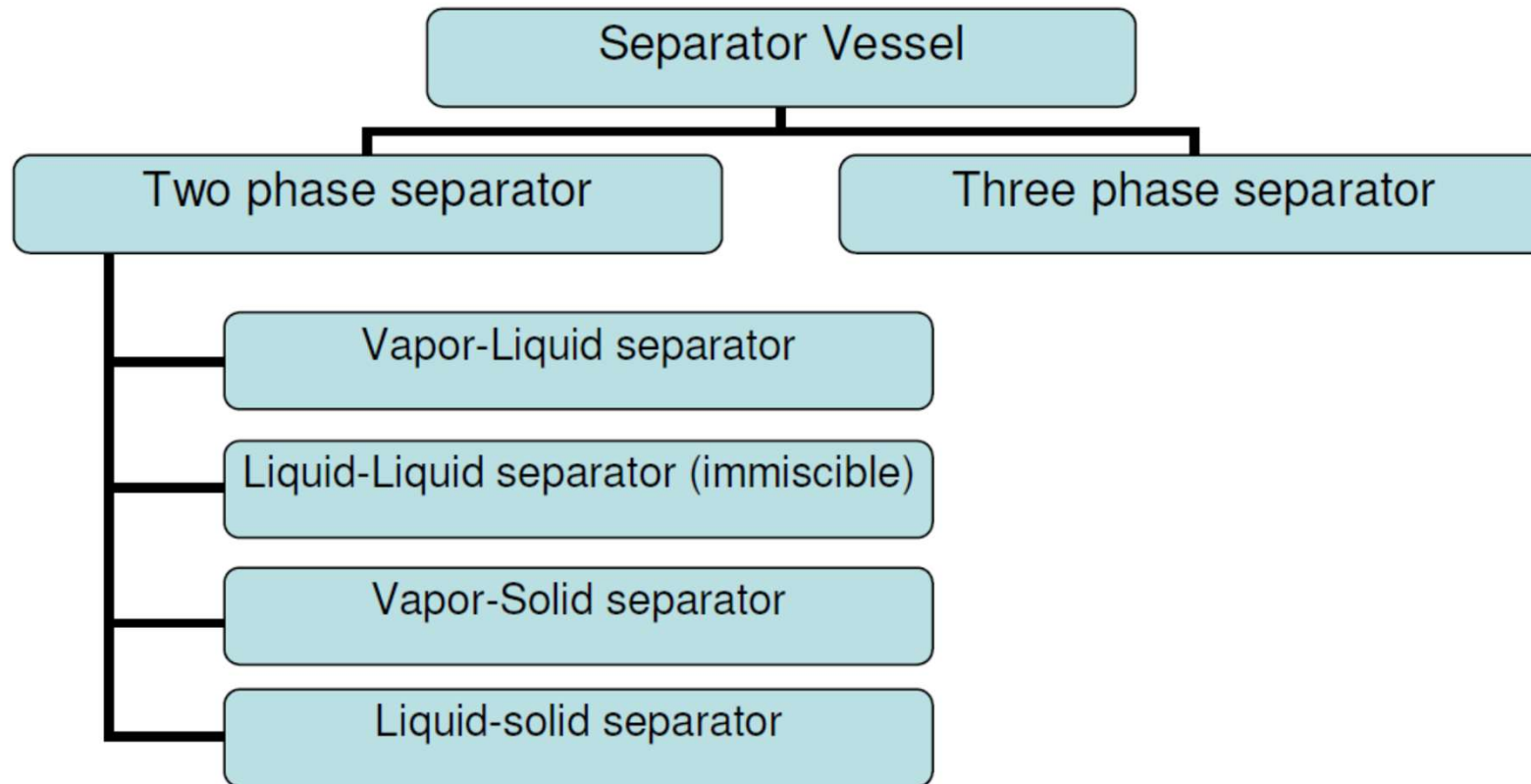
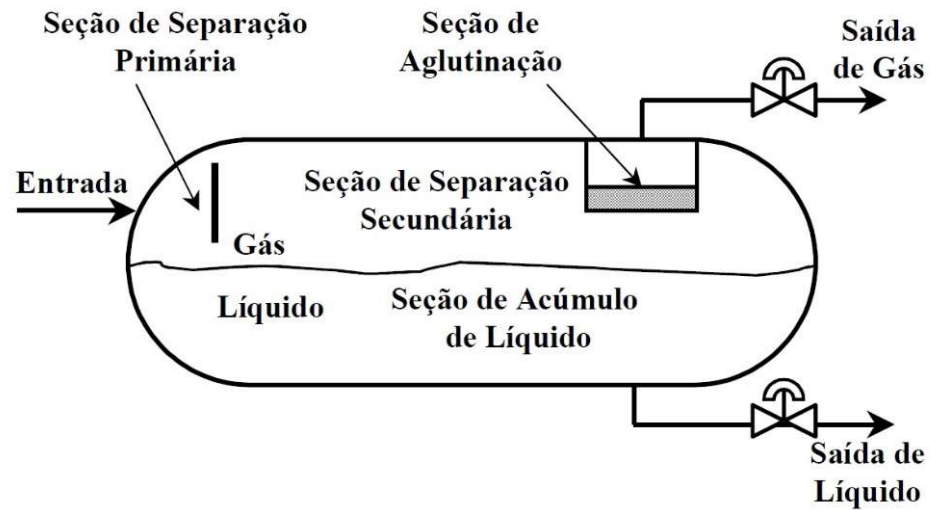
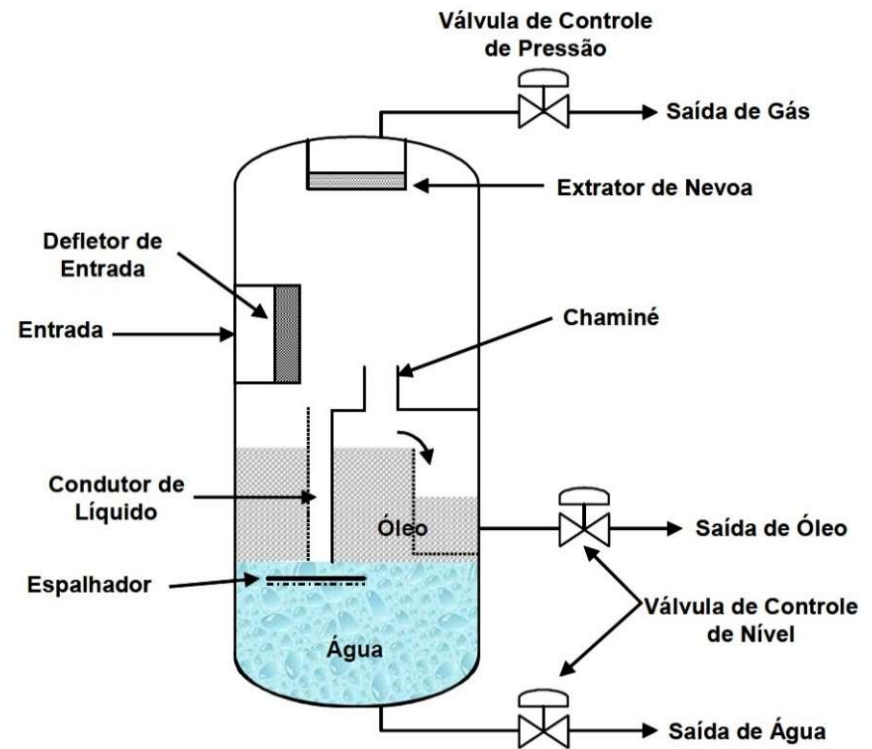


Figure 1. General types of separator vessel

Separadores



Bifásico



Trifásico

Reboiler (refervedor)

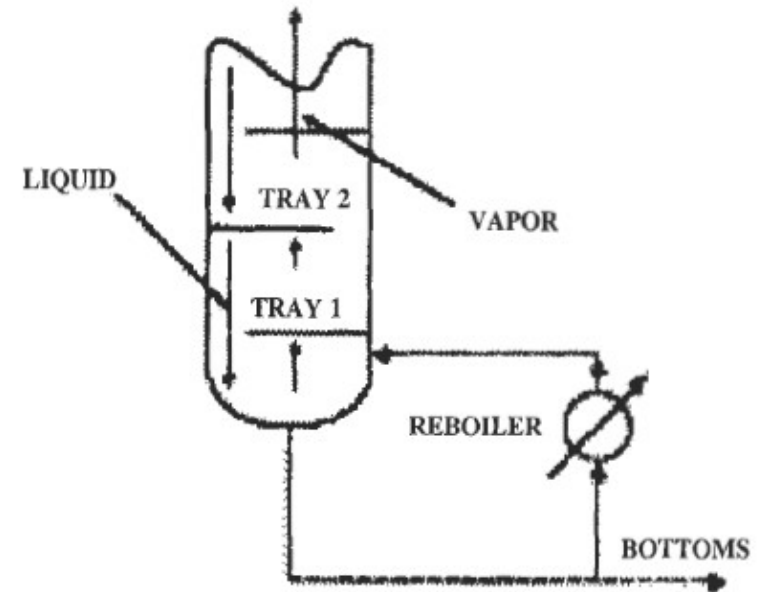
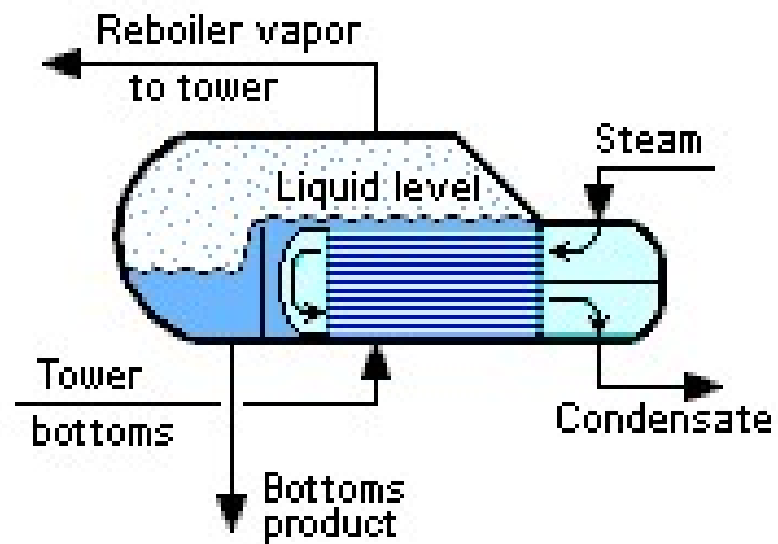
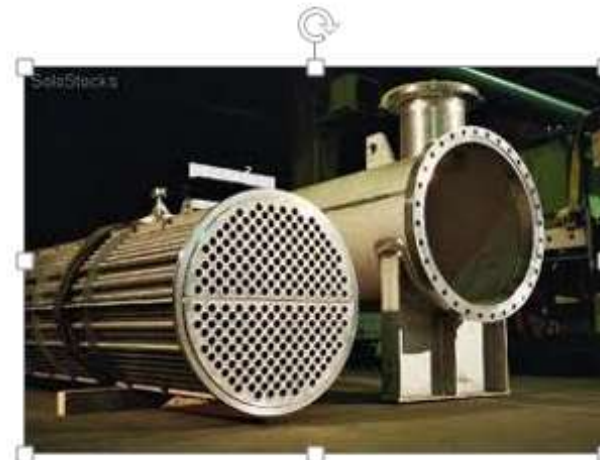
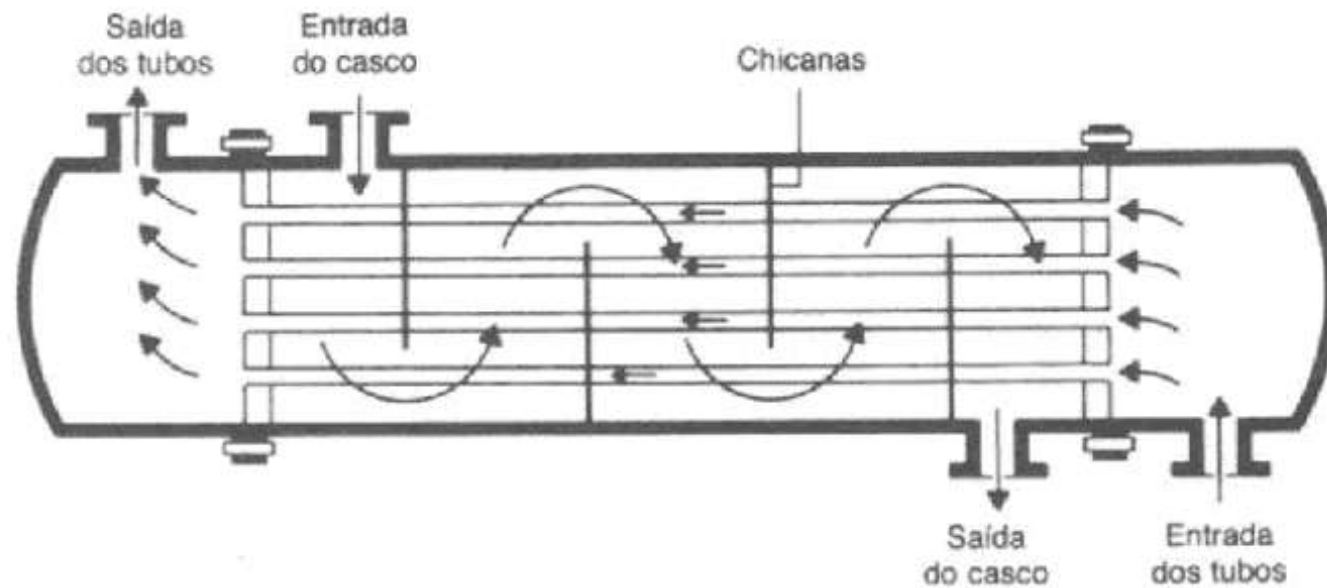
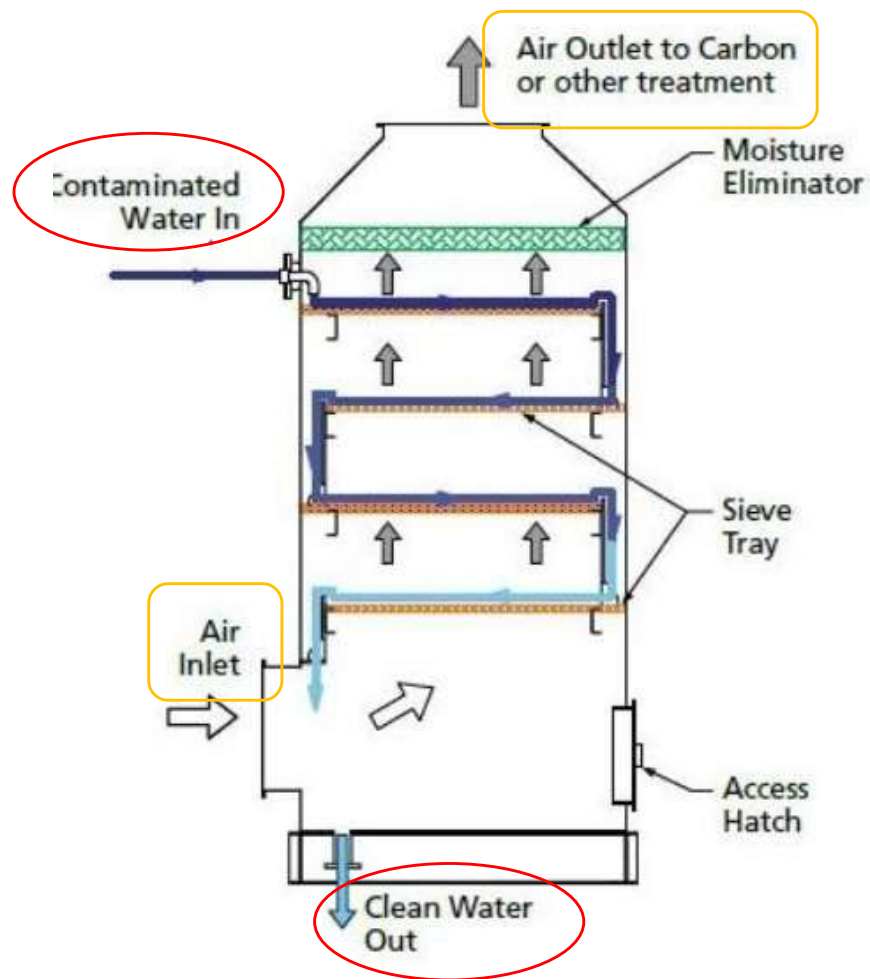


Figure 2. Diagram shows role of the reboiler.

Trocador de calor

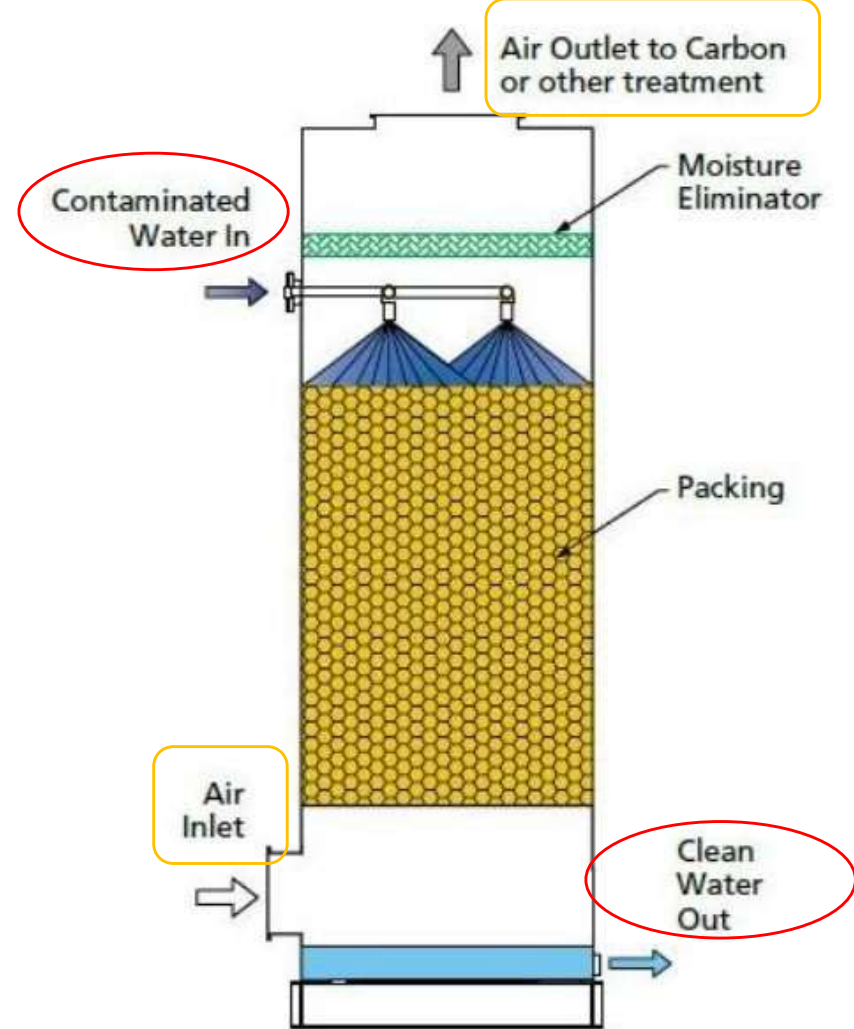


Equipamentos de absorção e stripping



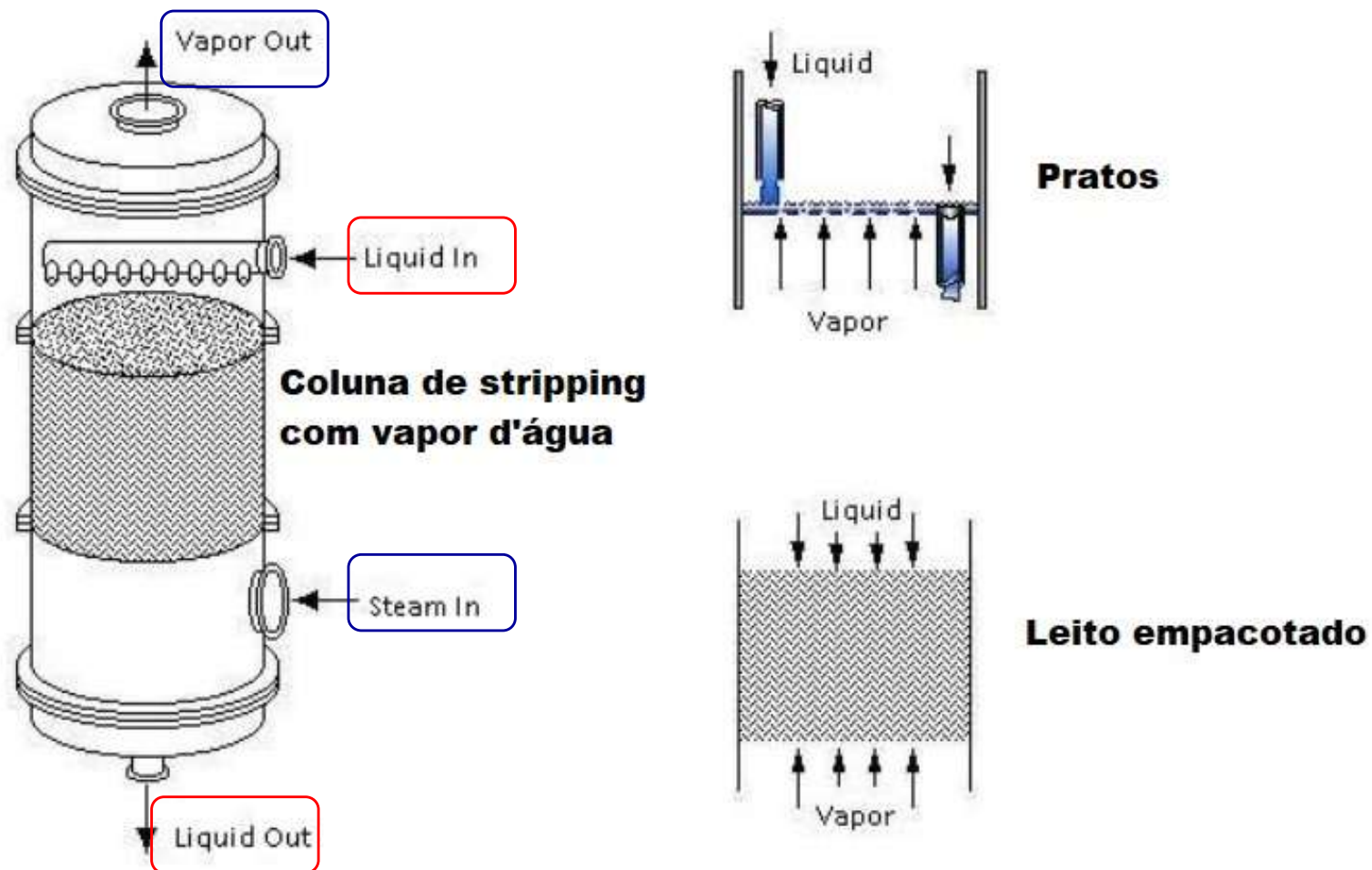
Fonte: Visual Encyclopedia of Chemical Engineering

Sieve-Tray Air Stripper



Packed-Column Air Stripper

Equipamentos de absorção e stripping



Fonte: Visual Encyclopedia of Chemical Engineering

Processo Selexol™

Absorção física usando um solvente de absorção seletiva

- Remoção seletiva de H_2S e COS

$O=C=S$
Sulfeto de carbonila - gás sem cor, com odor de enxofre. Decompõe-se lentamente em água e mais rapidamente na presença de uma base.
- Remoção seletiva de H_2S/COS , além da remoção total de CO_2 em gaseificação para a geração de hidrogênio de alta pureza para refinaria
- Tratamento do gás natural para obtenção de LNG (*liquefied natural gas*) ou especificação para tubulação com redução do ponto de orvalho (*dew point*)

Ponto de orvalho (Dew point)

Ponto de Orvalho

É a temperatura em que se inicia a condensação do vapor d'água presente em uma massa de gases à determinada pressão. O ponto de orvalho é função da concentração do vapor d'água na massa de gases.

Esta temperatura é uma referência importante para o limite mínimo de temperatura dos gases de exaustão.

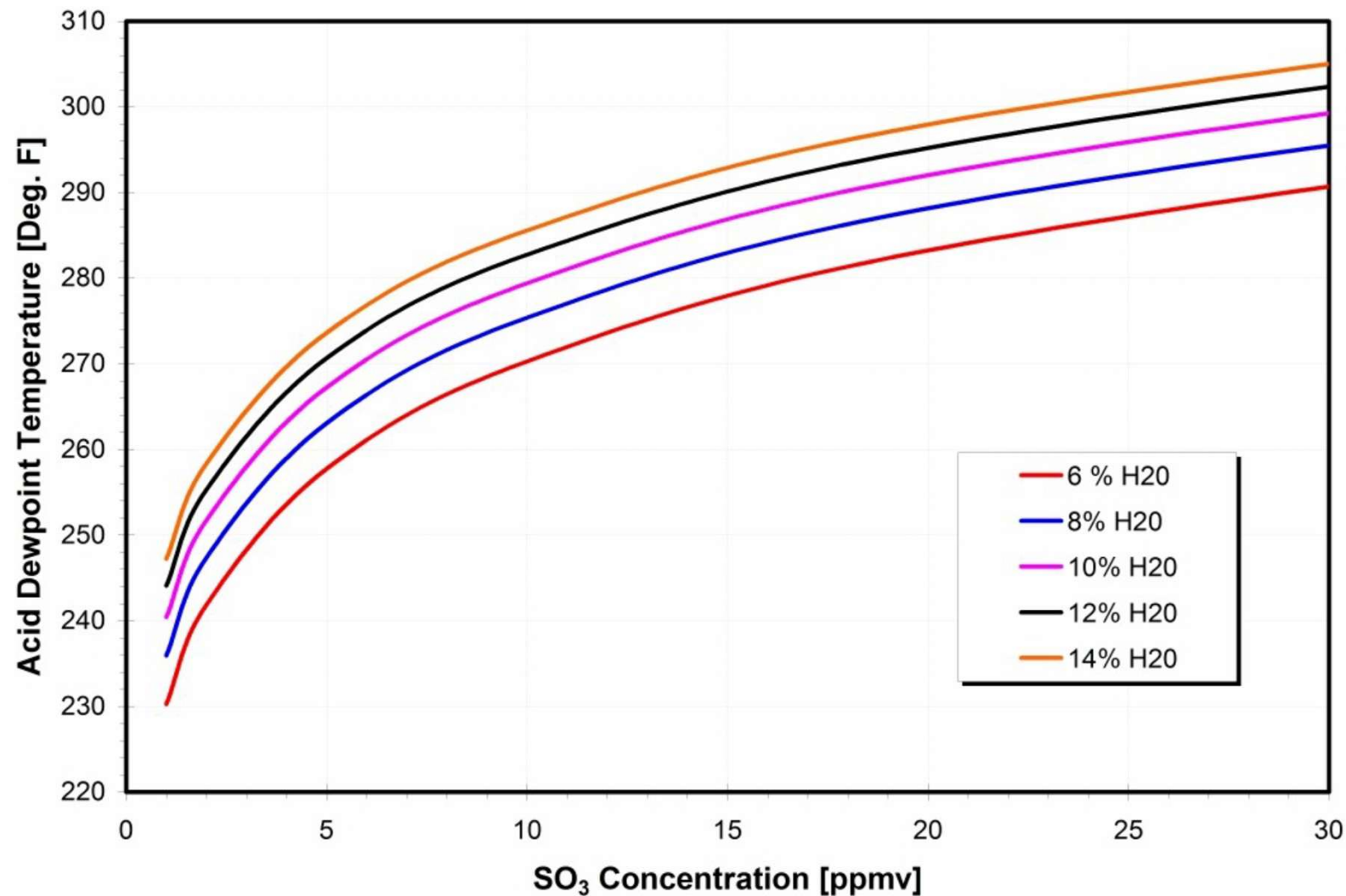
Em combustíveis que contém enxofre estão presentes nos exaustos o dióxido de enxofre(SO_2) e trióxido(SO_3) de enxofre. A condensação do vapor d'água tem que ser evitada pois, na presença destes compostos de enxofre ocorre a formação do ácido sulfúrico e corrosão violenta das partes metálicas do sistema de exaustão. Além disso, a presença destes compostos nos gases de exaustão eleva o ponto de orvalho entre 14 e 42 °C.

Flares



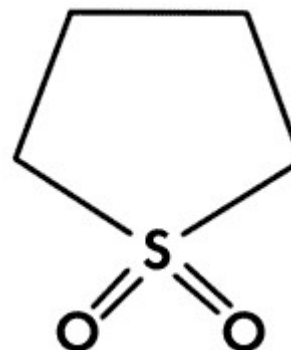
Fonte: <https://engenharia-quimica.blogspot.com/2014/06/sobre-as-flares-sua-funcao-e-o-seu.html>

Variação do ponto de orvalho (Dew point) de um gás combustível em função das concentrações de SO_3 e H_2O presentes



Absorção física/Absorção química usando solventes seletivos

- Remoção de H_2S , CO_2 , COS, mercaptans e sulfetos orgânicos
- Remoção seletiva de H_2S a partir de gases contendo CO_2
- Remoção profunda de CO_2 a partir do gás de síntese e gás natural liquefeito (LNG)
- Remoção da maior parte do CO_2 a partir de correntes gasosas



Absorvente
físico

Sulfolane – Características:

Versátil

Polaridade alta

Quimicamente e termicamente estável

Miscível com água e hidrocarbonetos aromáticos

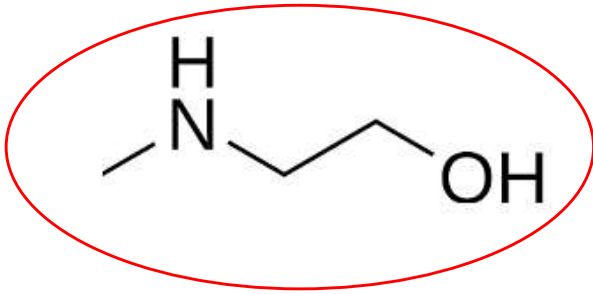
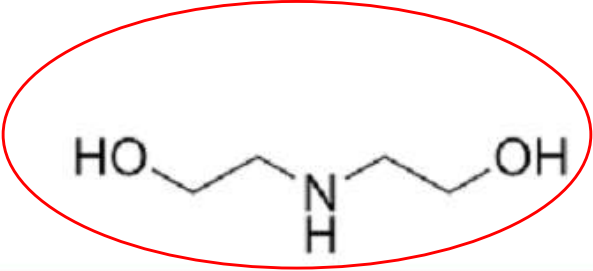
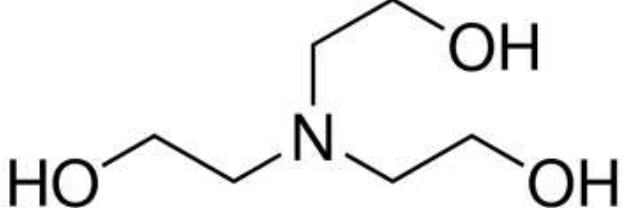
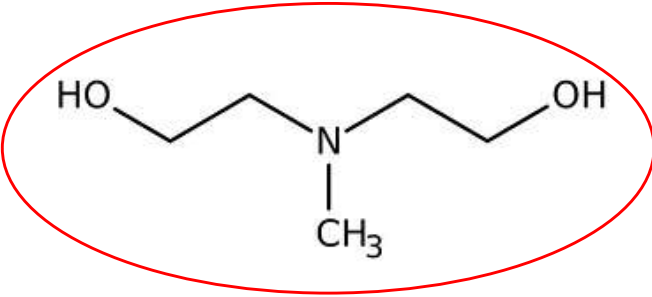
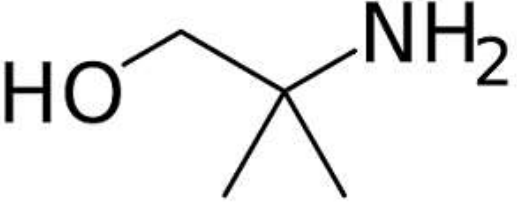
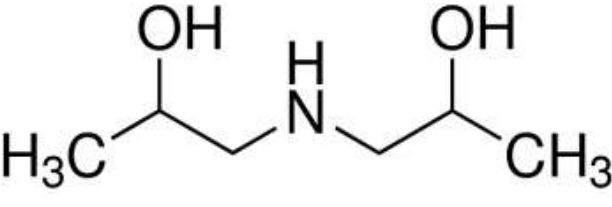
Aprótico

Reciclável

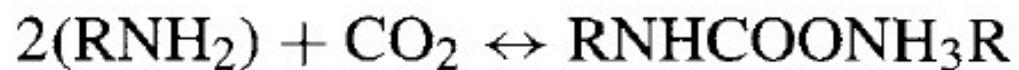
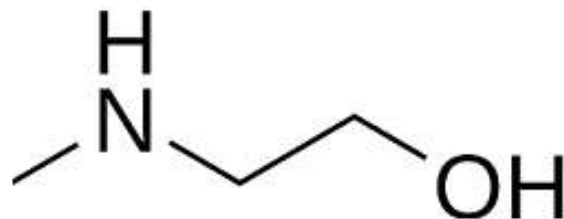
Absorção química usando um solvente de absorção seletiva

- Sulfinol-M – contém metildietanolamina (MDEA): remoção da maior parte de CO_2 e remoção seletiva da SO_2
- Sulfinol-D – contém diisopropropanolamina (DIPA): remoção profunda de CO_2 e SO_2 : 45 Wt. % DIPA, 40 Wt. % sulfolane and 15 Wt. % water

PRINCIPAIS ABSORVENTES QUÍMICOS UTILIZADOS NA INDÚSTRIA

Metiletanolamina (MEA)	Dietanolamina (DEA)	Trietanolamina (TEA)
		
Metildietanolamina (MDEA)	2-metil-1-propanol (AMP)	Diisopropanolamina (DIPA)
		

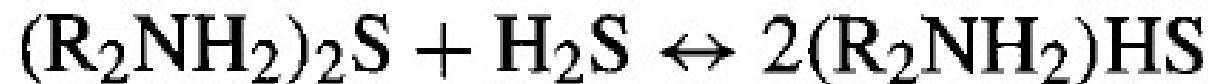
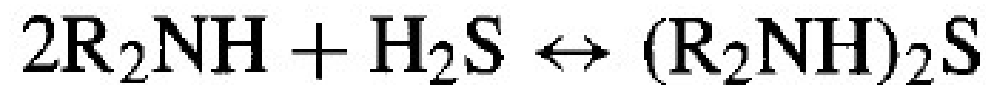
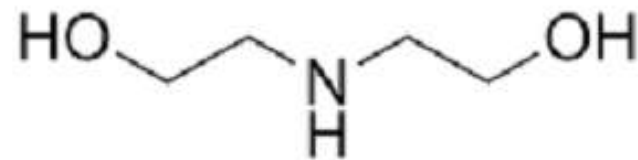
Metiletanolamina (MEA)



Reações reversíveis por
mudança de temperatura

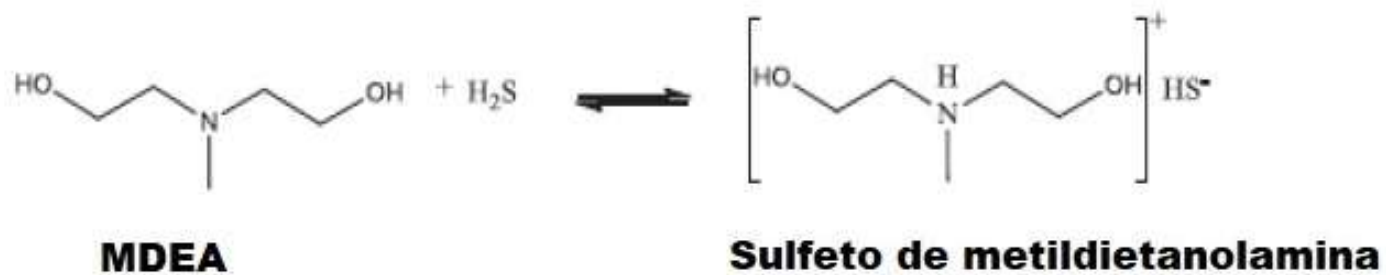
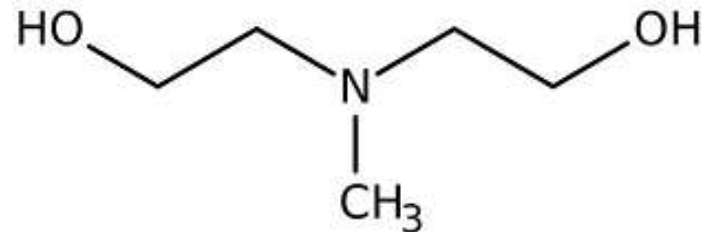
MEA + COS (ou CS₂) $\longrightarrow$ sais termicamente estáveis (não regeneráveis)

Dietanolamina (DEA)



DEA + COS (ou CS₂) → remoção parcial (regeneração sem muita perda da amina)

Metildietanolamina (MDEA)

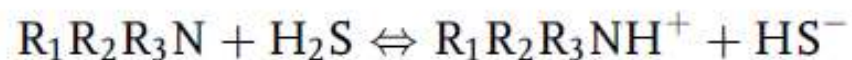


MDEA não reage primariamente com CO₂

Fonte:

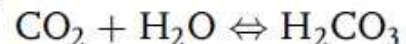
https://www.researchgate.net/publication/341960166_Selection_of_Amine_in_Natural_Gas_Sweetening_Process_for_Acid_Gases_Removal_A_Review_of_Recent_Studies

Reação dos 3 tipos de amins com H_2S :



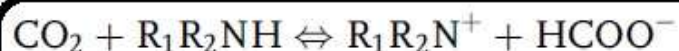
Com CO_2 , reações mais complexas:

Ocorre com os 3 tipos de amins:



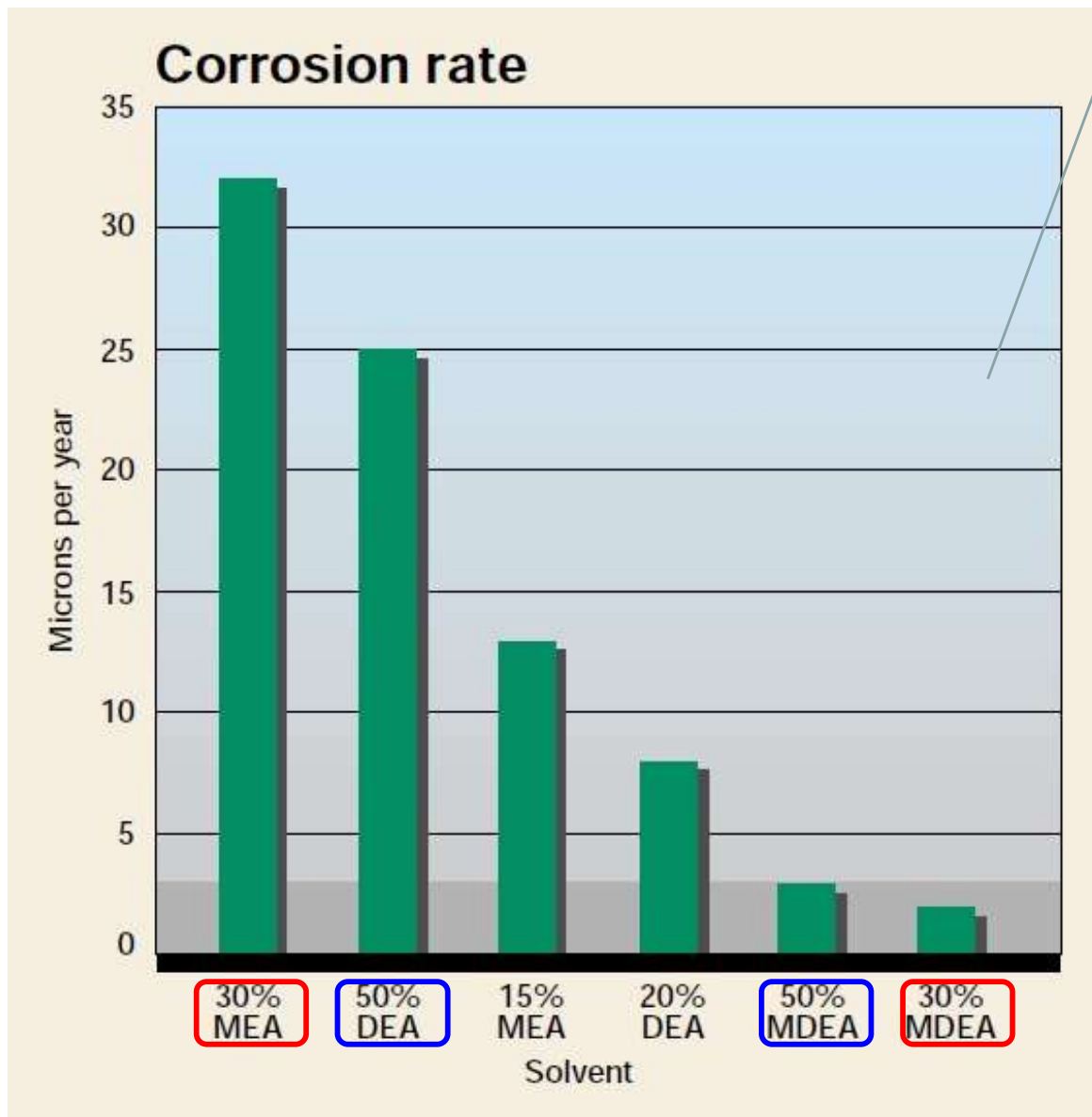
Mais lentas

Ocorre apenas com as primárias e secundárias:



Mais rápidas

Taxa de corrosão de alcoolaminas



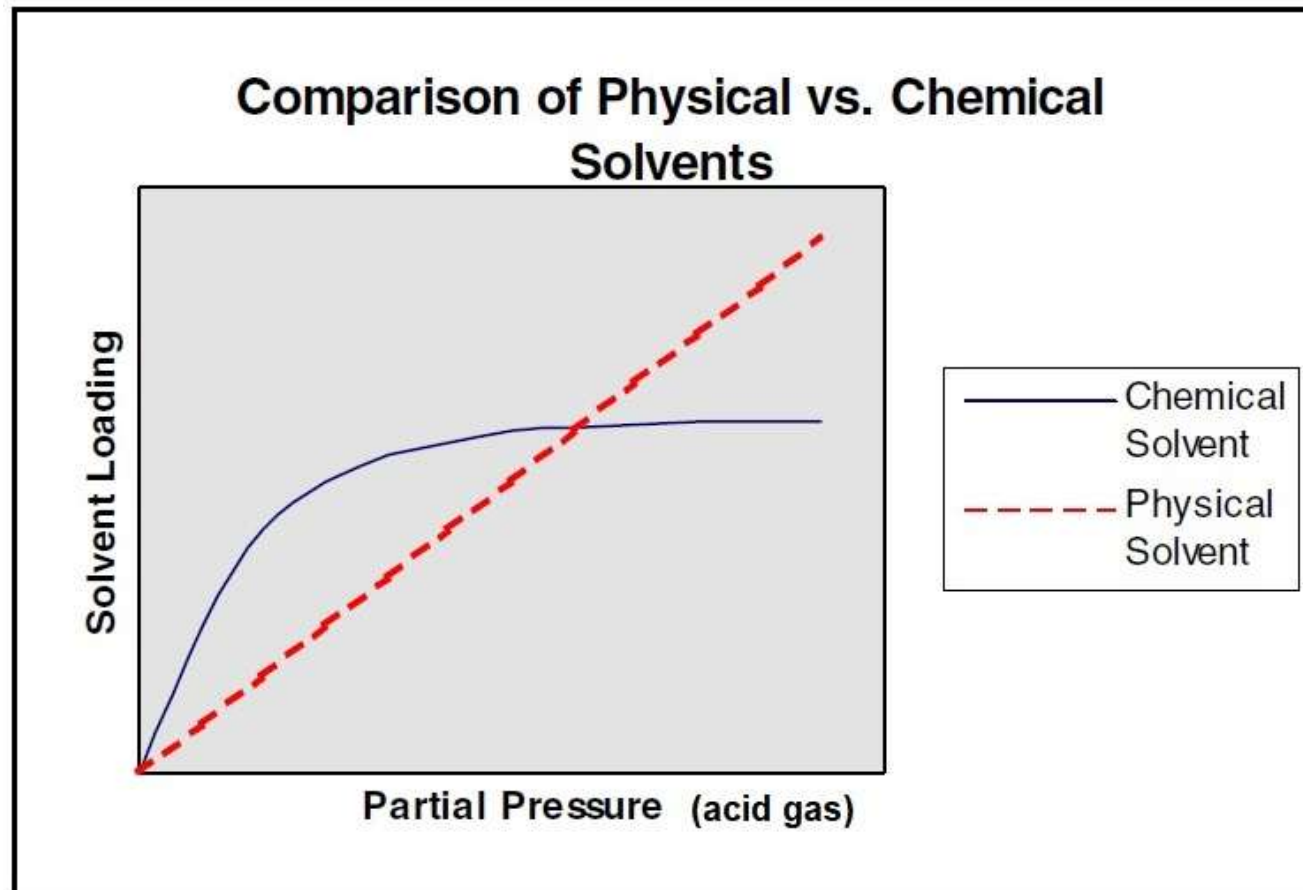
Não sofrem corrosão na ausência de gás ácido

MEA +
(COS+CS₂+SO₂+SO₃+O₂)



Produtos solúveis e corrosivos

Características de absorção de solventes químicos e físicos



Fonte: <https://www.yumpu.com/en/document/read/7563963/use-of-selexolr-process-in-coke-gasification-the-dow-> Acessado em 24/09/2020.

Qual dos dois é o mais vantajoso na regeneração?

Características de absorção de solventes químicos e físicos

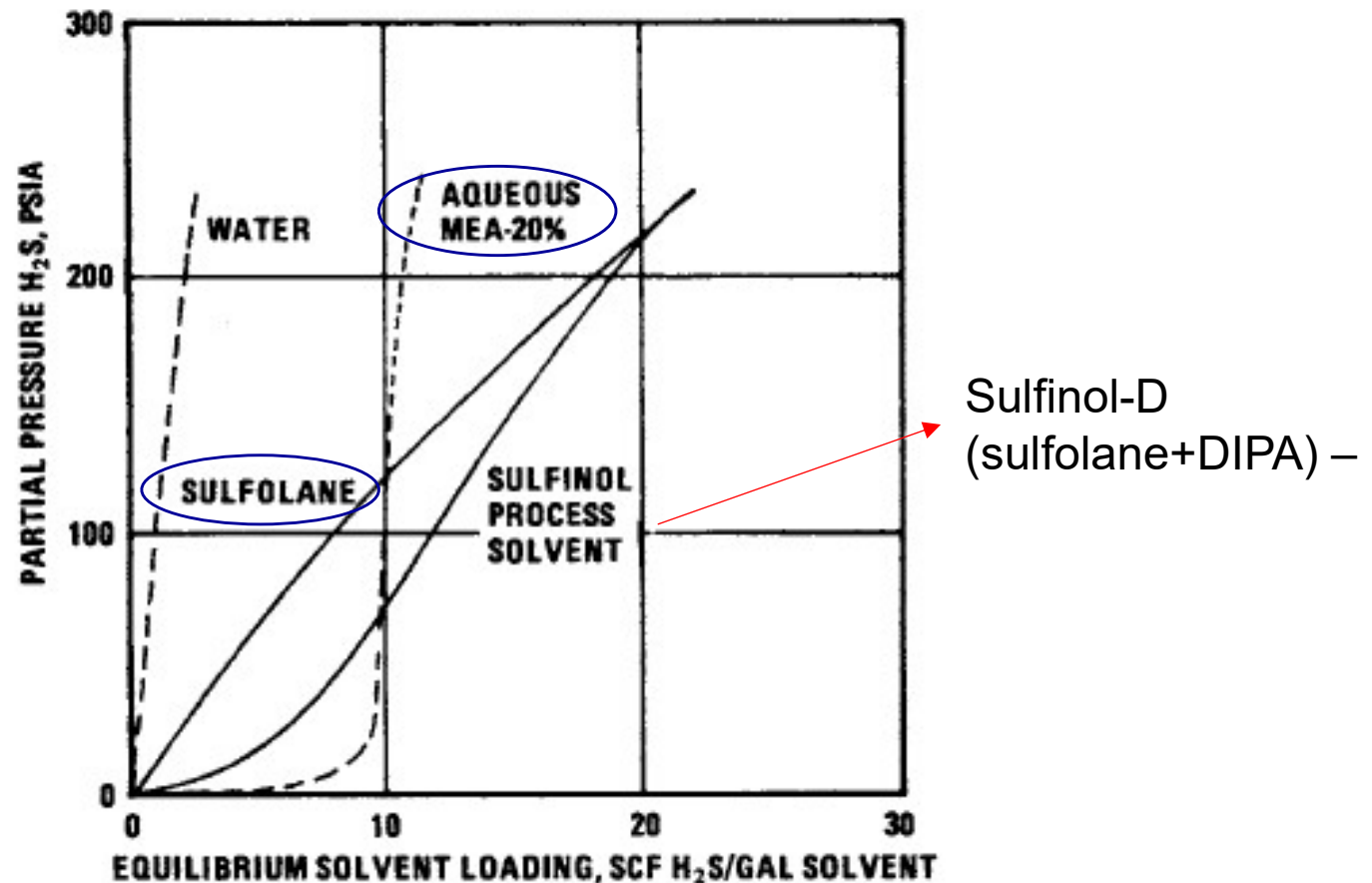


Figure 14-20. Solubility of hydrogen sulfide in Sulfinol solvent. (Dunn et al., 1964)

Dunn, C. L., Freitas, E. R., Goodenbour, J. W., Henderson, H. T., and Papadopoulos, M. N., 1964, "New Pilot Plant Data on Sulfinol Process," *Hydro. Process.*, Vol. 43, March, pp. 150-154.

Adsorção física

Tipo 13X

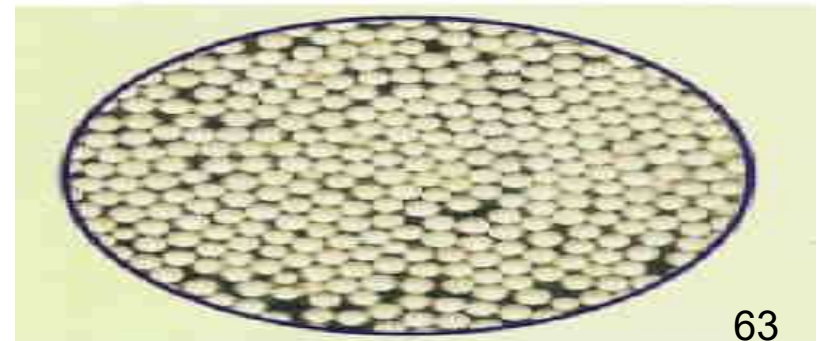
Composição = 1 Na₂O: 1 Al₂O₃ : 2.8 ± 0.2 SiO₂ : xH₂O

Ex. de aplicação: secagem de gás comercial (remoção simultânea de água e CO₂)

Tipo 3Å

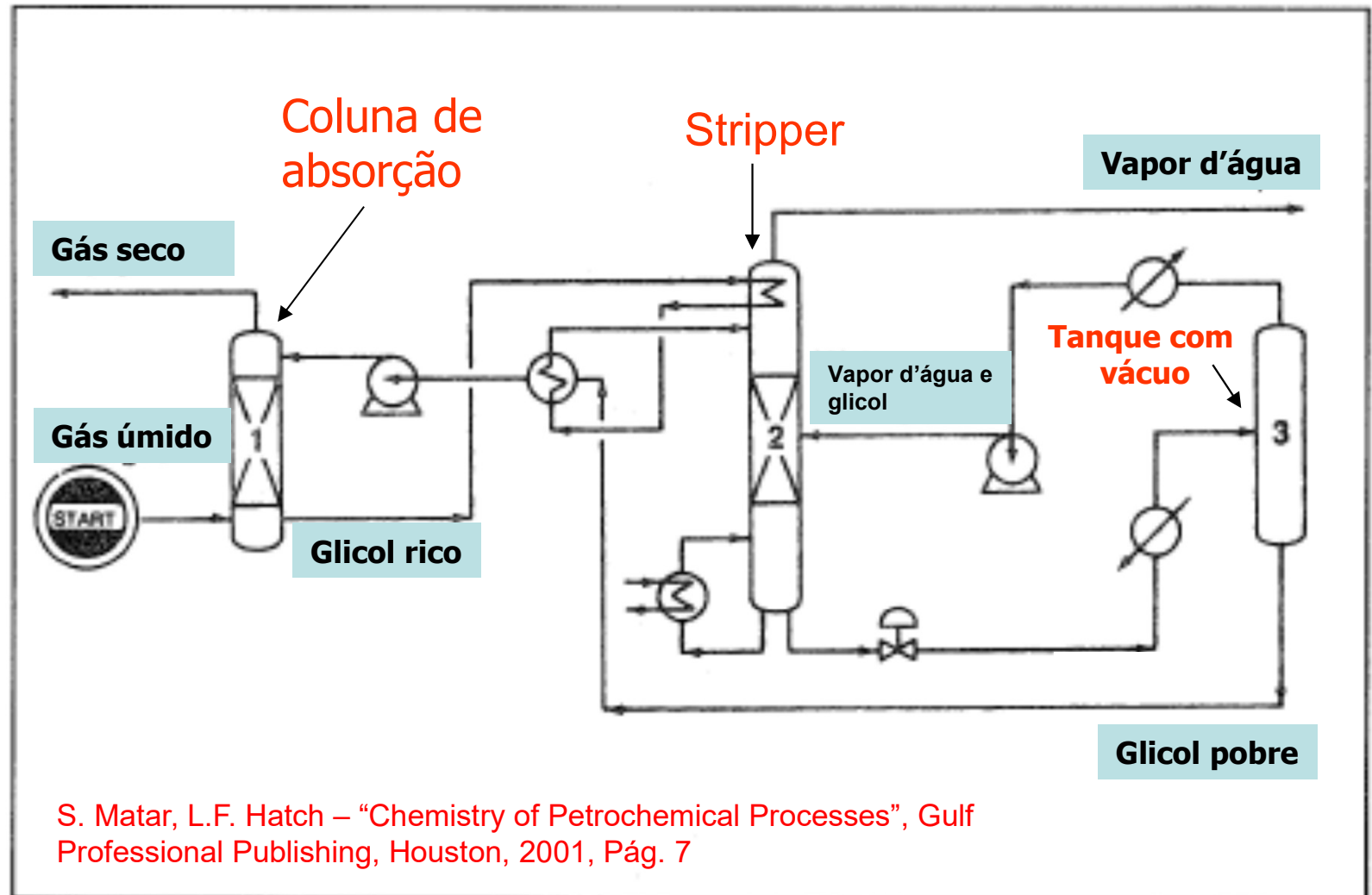
Composição: 0.6 K₂O: 0.40 Na₂O
: 1 Al₂O₃ : 2.0 ± 0.1SiO₂ : x H₂O

Ex. de aplicação: desidratação de correntes de hidrocarbonetos insaturados



Remoção de água

- Etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol



Fluxograma do processo Dehydrate

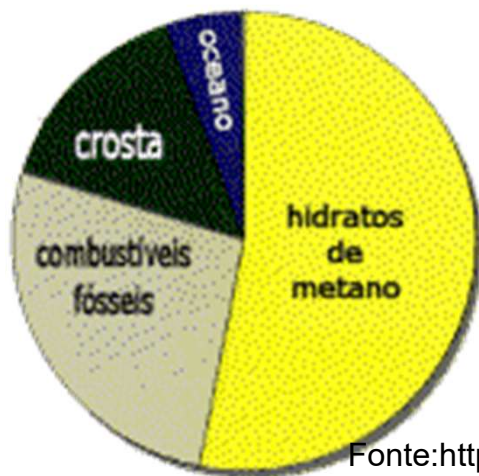
Hidratos de metano

Quando as bactérias digerem a matéria orgânica, no fundo do mar, liberam moléculas de CH_4 (metano).

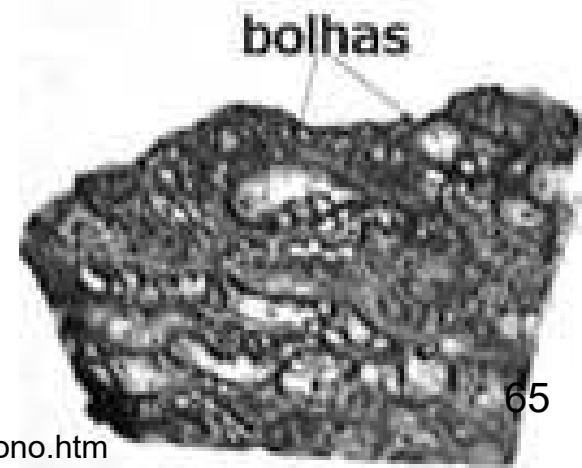
Estas moléculas acabam "aprisionadas" por cristais de água, formando os hidratos ou, ainda, se combinam com o limo e o barro do fundo do oceano, formando bolhas de gás entre densas camadas de barro.



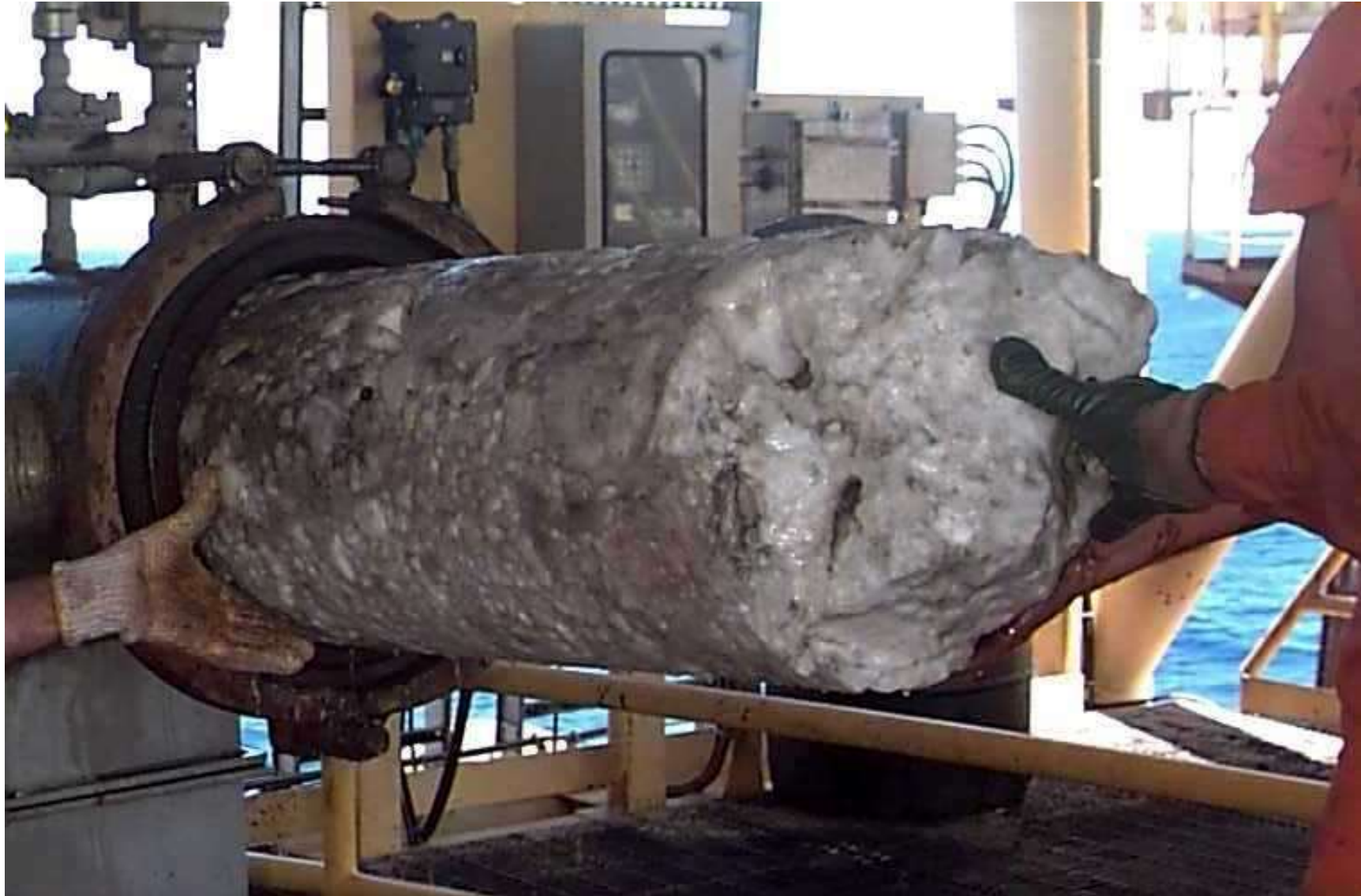
Carbono em nosso Planeta



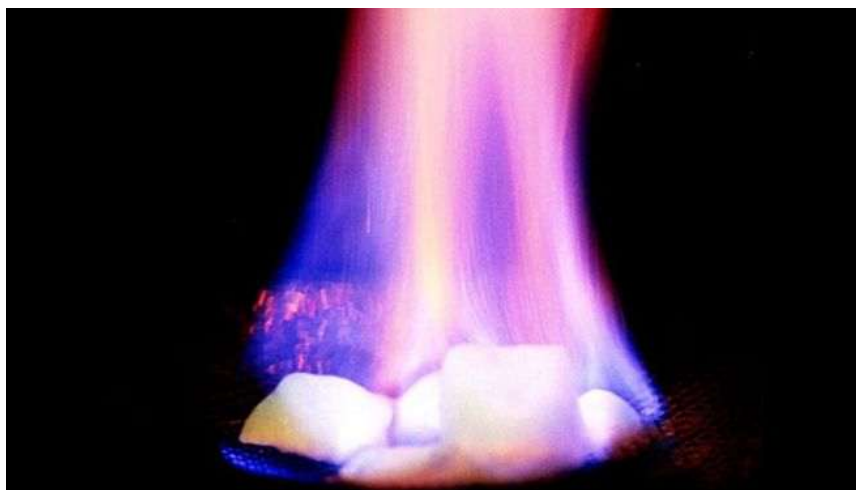
Uma estrutura normal de hidrato de metano contém 46 moléculas de água e 8 moléculas de metano. Sua aparência é como o gelo mas, entretanto, é estável somente a altas pressões e baixas temperaturas. **Não existe ligação covalente** entre o a água e o metano; o hidrato, quando se funde, libera água líquida e gás metano.



Formação de hidratos de metano



Hidratos de metano



Embora pareça com gelo, o hidrato de metano é inflamável

A China anunciou (maio/2017) ter extraído do fundo do Mar da China Meridional uma quantidade considerável de hidrato de metano, também conhecido como gelo combustível, que é tido por muitos como o futuro do abastecimento de energia.

Fonte: BBC Brasil
<http://www.bbc.com/portuguese/geral-40029080>

Hidrato de metano



Japão: quer extrair energia de hidrato de metano “gelo ardente”. Previsão: depois de 2023

Fonte: Redação IPC Digital - 16/03/17

<https://www.ipc.digital/japao-quer-extrair-energia-de-hidrato-de-metano-gelo-ardente/>

Análises típicas do gás natural antes e após o tratamento

Component mole %	Feed	Pipeline gas
N ₂	0.45	0.62
CO ₂	27.85	3.50
H ₂ S	0.0013	—
C ₁	70.35	94.85
C ₂	0.83	0.99
C ₃	0.22	0.003
C ₄	0.13	0.004
C ₅	0.06	0.004
C ₆₊	0.11	0.014

S. Matar, L.F. Hatch – “Chemistry of Petrochemical Processes”, Gulf Professional Publishing, Houston, 2001, Pág. 8

Líquidos do gás natural (NGL)

Fracionamento do gás natural:

- Corrente rica em etano – produção de etileno
- Gás liqüefeito de petróleo (LPG) – propano/butano – combustível ou matéria-prima para obtenção de outros produtos químicos
- Gasolina natural (NG) – hidrocarbonetos C^{+5} – aumentar a sua pressão de vapor