

ACETILENO

Prof. JO DWECK

Prof. ABRAHAM ZAKON

- EQ/CT - UFRJ

DPI

EQI - 507

03/05/82

PROCESSOS UNITÁRIOS INORGÂNICOS I

## 3.1 - CARACTERÍSTICAS PRINCIPAIS

## PROPRIEDADES FÍSICAS

Fórmula:  $\text{CH} \quad \text{CH}$                       Peso Molecular: 26,0381  
 Descrição: gás incolor, cujo odor é levemente etéreo e o sabor é adocicado e refrescante.  
 Ponto de Sublimação:  $-83,6^{\circ}\text{C}$     Ponto de Fusão:  $-81,8^{\circ}\text{C}$   
 "Flash Point"                      :  $0^{\circ}\text{C}$     Temperatura de Auto-Ignicão:  $335^{\circ}\text{C}$   
 Ponto Tríplice:  $-80,55^{\circ}\text{C}$  e 1,26 atm  
 Temperatura de sólido em equilíbrio com o vapor a 1 atm:  $-83,8^{\circ}\text{C}$   
 Pressão de vapor do líquido a  $20^{\circ}\text{C}$ : 43,5 atm  
 Temperatura crítica:  $32,2^{\circ}\text{C}$     Pressão crítica: 61,1 atm  
 Massa específica do gás: 1,0896 g/l    ( $20^{\circ}\text{C}$ , 1 atm)  
 $C_p = 10,49$  cal/mol $^{\circ}\text{C}$                       ( $20^{\circ}\text{C}$ , 1 atm)  
 $C_v = 8,47$  cal/mol $^{\circ}\text{C}$                       ( $20^{\circ}\text{C}$ , 1 atm)  
 Calor de formação  $0^{\circ}\text{C}$ : 54,3 Kcal/mol

## SOLUBILIDADE

A - Solventes orgânicos a  $15^{\circ}\text{C}$  e pressão total de 15,0 atm, em g/l.

acetona	(p.eb. $56,5^{\circ}\text{C}$ )	237
acetonitrila	(p.eb. $81,6^{\circ}\text{C}$ )	238
N,N- dimetil formamida	(p.eb. $153^{\circ}\text{C}$ )	278
sulfóxido de dimetila	(p.eb. $189^{\circ}\text{C}$ )	269
1- metil-2-pirolidinona	(p.eb. $220^{\circ}\text{C}$ )	213
butirolactona		203

B - Água, em g/l

$20^{\circ}\text{C}$ e 15,0 atm	16,6
$20^{\circ}\text{C}$ e 1,0 atm	1,23

O acetileno forma um hidrato, com estequiometria aproximada de  $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , cuja pressão de dissociação é 5,75 atm a  $0^{\circ}\text{C}$  e 33 atm a  $0^{\circ}\text{C}$ . Seu calor de formação a  $0^{\circ}\text{C}$  é 15,4 Kcal/mol.

O acetileno é altamente reativo devido à sua tripla ligação e à sua elevada energia livre de formação positiva. As reações importantes envolvendo o acetileno são as de substituição de hidrogênio, adições à ligação tripla e adições do acetileno a outros sistemas não-saturados. O acetileno sofre reações de polimerização e ciclização.

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

01/15

- EQ/CT - UFRJ01/15

## COMPORTAMENTO EXPLOSIVO

Em condições normais de pressão o acetileno não é explosivo. Se sua decomposição ocorrer num ponto, esta não será propagada se a pressão for igual ou menor que a atmosférica. Porém, se houver um aumento de pressão, a decomposição será contínua em toda a massa, provocando uma elevação da temperatura de aproximadamente 3000°C. É possível, então, que ocorra uma explosão se o gás estiver confinado num espaço fechado.

A explosão do acetileno pode, por exemplo, ocorrer nas seguintes condições:

- a) em tubos finos de 3,8cm de diâmetro com uma sobre-pressão de 1,1 a 1,3 atm.
- b) em recipientes de 6,6cm de diâmetro com uma sobre-pressão de 0,80 - 0,85 atm.
- c) em recipientes de 25cm de diâmetro com uma sobre-pressão de 0,50 - 0,55atm.

Se o acetileno for diluído com outros gases não-explosivos ou que não promovem explosões com o acetileno, sua capacidade de explodir diminui. A facilidade de explosão diminui também com a refrigeração e também ocorre pela mistura com um líquido.

Por outro lado, as misturas do acetileno com gases que com ele reagem quimicamente, como o cloro e o oxigênio, são muito explosivas. Também é explosiva uma mistura de acetileno e ar que contenha entre 2,3 e 80% de acetileno em tubos maiores que 50mm.

O acetileno puro comercial pode decompor-se explosivamente / (principalmente em carbono e hidrogenio) sob certas condições de pressão e tamanho do recipiente.

Pode inflamar-se por contato com um corpo quente, devido a centelhas eletrostáticas ou pelo aquecimento de uma compressão. Quanto maiores a pressão e a seção reta do recipiente mais provável será a ocorrência da ignição. Uma vez formada a chama de decomposição, sua propagação através do acetileno contido num tubo será favorecido por diâmetros maiores e pressões elevadas. Pressões baixas do gás acetileno não favorecem a propagação da chama (menores que 1 atm).

O acetileno é explosivo quando comprimido a duas ou mais atmosferas. Formam misturas explosivas com o ar em todas as temperaturas superiores a 4,44°C. Constitui um perigo especial na produção de oxigênio líquido.

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

02/15

## TOXIDEX

É um veneno moderado. Concentrações de 100 mg/litro podem ser toleradas durante 30 a 60 minutos. Na geração do acetileno a partir de carbureto de cálcio algumas impurezas perigosas como arsina, fosfina e monóxido de carbono podem ser formadas e torná-la uma substância muito tóxica. Este gás poderá também conter gás sulfídrico e CS<sub>2</sub>. / Poderá conter cerca de 0,17 mg/litro de fosfina e 0,25 mg/litro de / H<sub>2</sub>S. Sob certas condições forma compostos explosivos com cobre, prata e mercúrio.

O acetileno por si não é perigoso à saúde, mas tende a reduzir o suprimento de oxigênio abaixo dos níveis exigidos pelo corpo humano. Inalado em quantidades suficientemente grandes pode causar perda de fôlego e uma leve dor de cabeça. Se estiver numa concentração de 40% ou mais pode provocar um colapso. Não produz efeitos localizados. Os efeitos sistêmicos que produziria seriam aqueles relacionados com insuficiência de oxigênio nos tecidos do corpo. Os sintomas seriam vertigem, dor de cabeça, gástricos, semi-asfixia, perda de consciência por períodos curtos, etc. As pessoas expostas ao acetileno que apresentem tais sintomas devem ser imediatamente transportadas para um local com ar fresco. Caso necessário, empregar respiração artificial; ou usar garrafas de oxigênio. Geralmente a simples remoção para ar fresco é capaz de eliminar os sintomas.

## MANUSEIO

O acetileno é um gás inflamável e deve ser cuidadosamente armazenado, de modo que no caso de escapamento não ocupe uma área fechada e cause uma explosão. Não deve ser comprimido até 2 ou mais atmosferas, a menos que esteja dissolvido em acetona. Nestas condições estará estocado com segurança. Quando um soldador usando acetileno sofrer um ataque de gás, a causa poderá ser investigada tanto no metal que ele está soldando quanto numa impureza acidental contida no gás. É possível que substâncias como óxido de zinco, ferro galvanizado ou gás de nafta oriundo de tinta betuminosa ou monóxido de carbono possam ser a causa real do escapamento ao invés do acetileno. Devido à presença comum de impurezas em acetileno para soldagem, são necessárias precauções de ventilação para os soldadores em áreas fechadas. Quando o acetileno é queimado em tochas, o soldador deverá estar usando protetores contra os raios e a projeção de partículas metálicas.

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

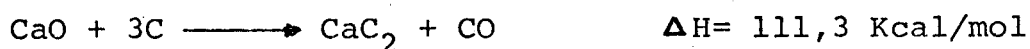
03/15

### 3.2 - OBTENÇÃO INDUSTRIAL

A obtenção industrial do acetileno é feita por:

- a - hidrólise do carbureto de cálcio com água
- b - pirolise ou craqueamento de gas natural ou hidrocarbonetos
- c - pirolise de hidrocarbonetos com arco elétrico

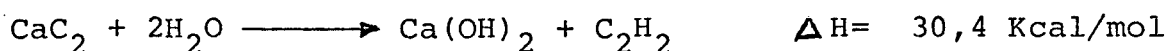
No Brasil, as fábricas atualmente existentes utilizam o processo via carbureto de cálcio, que por sua vez é produzido em fornos elétricos a 2000°C / 2200°C, segundo a reação:



A razão principal deve-se ao fato da disponibilidade de energia elétrica barata, e da utilização de matérias primas nacionais.

#### OBTENÇÃO A PARTIR DO CARBURETO

A reação básica que ocorre nos geradores, é exotérmica.



Os processos por via úmida, utilizam um excesso considerável de água, absorvendo toda a energia térmica gerada, formando suspensões de hidróxido de cálcio. Os processos a seco utilizam excessos de água apenas suficientes para que nas condições de reação, sejam totalmente vaporizados, dando origem a produção de hidróxido de cálcio seco friamente dividido, que pode ser embalado mecanicamente.

De acordo com a forma de alimentação dos reagentes no gerador de acetileno, temos os processos de carbureto em água, água em carbureto e os que utilizam contatos alternativos. Os dois últimos são para pequenas produções intermitentes sendo o primeiro utilizado em escala industrial de processamento, em processos por via úmida.

As etapas principais dos processos utilizados industrialmente, são: a geração do gás, purificação e armazenagem em cilindros.

Na fig. 1, temos o diagrama de blocos do processo utilizado para a obtenção por via úmida, que ilustra as etapas acima referidas.

- EQ/CT - UFRJ 03/15

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

04/15

barris de carbureto de cálcio

Etapas de pressão baixa

Etapas de pressão alta

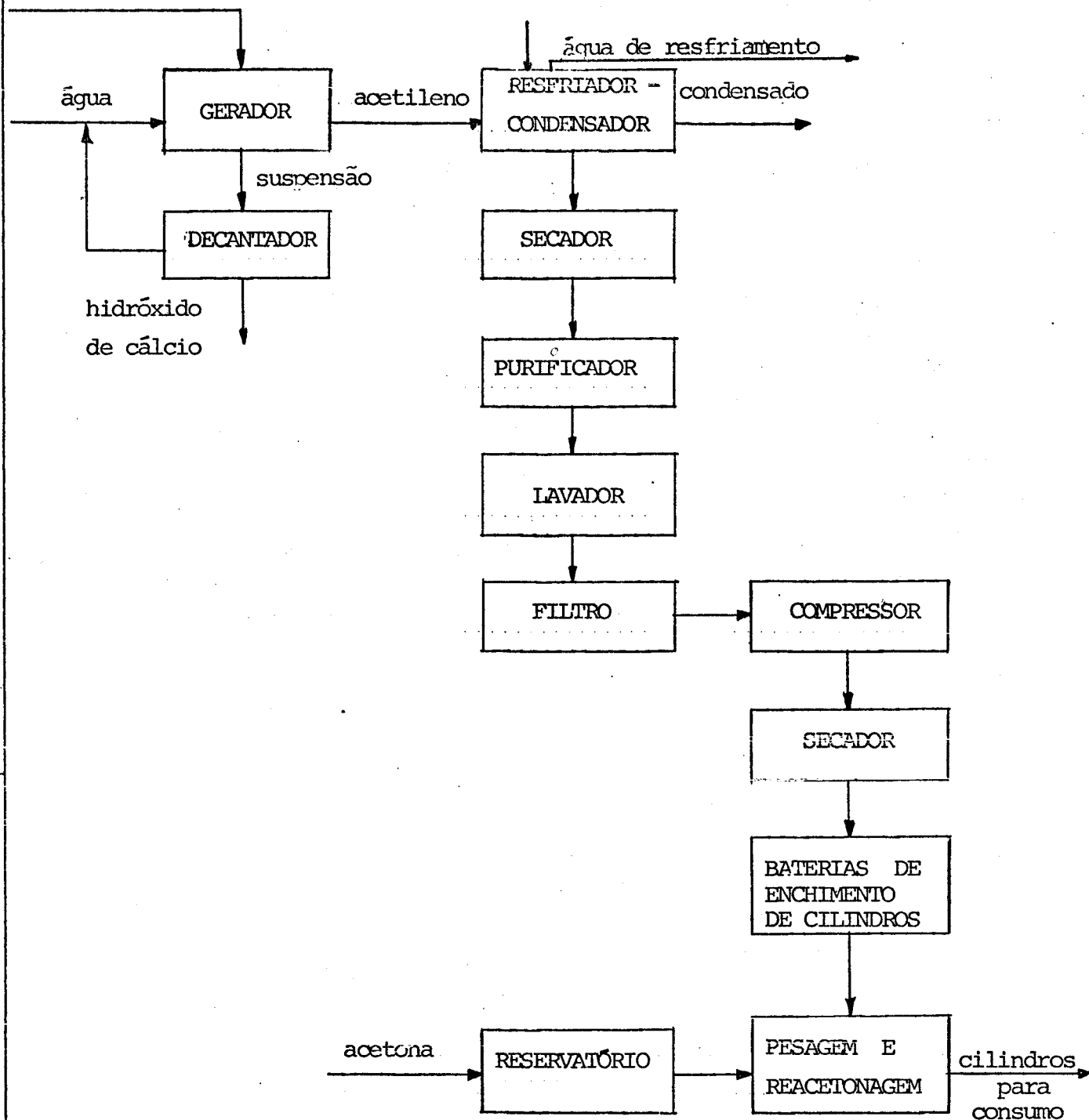


Fig.1 - Diagrama de blocos de uma planta de produção de acetileno por via úmida

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

05/15

## GERADORES DE ACETILENO

Um gerador do tipo água em carbureto é ilustrado na fig.2. O carbureto é colocado em bandejas no fundo do gerador. O vaso fixo é preenchido com água. Quando o compartimento gasoso está vazio, fica em posição baixa de tal forma que promove a abertura da valvula de controle de entrada de água (K), que cai então sobre o carbureto que está nas gavetas. Isto ocasiona a geração de acetileno que por sua vez promove a elevação do gasometro, até a posição em que não há mais admissão de água, encerrando assim o ciclo de geração.

Nas figuras 3 e 4 temos representadas duas versões de geradores de carbureto em água. Em ambas, tem-se o controle de alimentação de carbureto que cai no gerador parcialmente cheio d'agua, de forma a não exceder os limites de temperatura e pressão rigorosamente especificados por cada fabricante.

Há duas classes de geradores deste tipo os de baixa pressão, operando abaixo de 15,7 psi e os de média pressão, operando entre 15,7 e 29,7 psi.

Devido às características explosivas do acetileno, os geradores tem um sistema de controle muito rígido, havendo também especificações de granulometria e da composição do carbureto em função de um determinado tipo de gerador.

As temperaturas máximas admitidas para a suspensão no gerador estão na faixa de 60-65°C. Para geradores contínuos de maior capacidade de produção, com maiores recursos de controle, a temperatura da suspensão pode alcançar 82°C na saída, evitando-se assim uma perda de produção pela solubilização parcial do acetileno na mesma.

Um sistema de geração por via seca é ilustrado na figura 4. O carbureto é admitido pelas tremonhas 1 e 2, recebendo no gerador 4 água, à medida que desce pelos discos rotativos que promovem a condução da massa reacional. A água é alimentada de forma que no reservatório 9, cae apenas hidróxido de cálcio seco que sai por 11. O gás formado passa pela torre de lavagem 12 é refrigerado em 13 e vai para o exterior do sistema através do compartimento de selagem hidráulica 14. Dos 27 gaseificadores deste tipo construídos na Alemanha em 1944, vinte podiam gaseificar 10t/h de carbureto e dois 14t/h. No termino da 2ª Guerra Mundial só nas fabricas de buna, encontravam-se 14 gaseificadores do tipo Knapsack processando 2.000.000t/ano de carbureto.

- EQ/CT - UFRJ 06/15

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

06/15

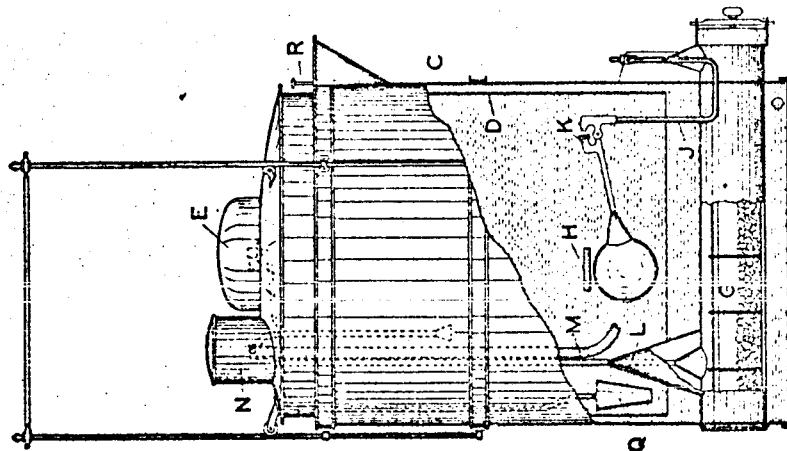


Fig. 1 - Gerador de água em carbureto. ( THORPE'S )

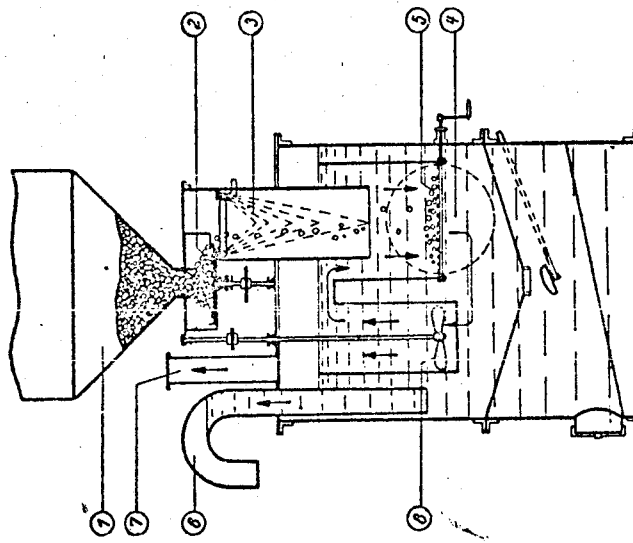


Fig. 2 - Gaseificador úmido tipo Sirius. ( WINNACKER )

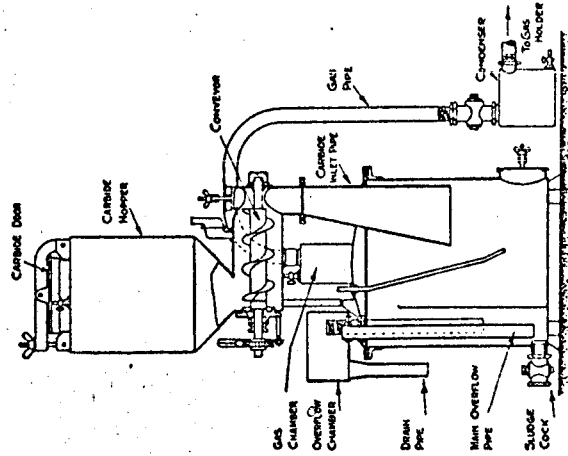


Fig. 3 - Outra concepção de gerador do tipo carbureto em água. ( THORPE'S )



## PURIFICAÇÃO

A pureza do acetileno depende da qualidade do carbureto de cálcio, do tipo de gerador e sua operação. Existem quatro tipos principais de impurezas: fosfina, amônia, gás sulfídrico e sulfetos orgânicos. A tabela abaixo oferece um panorama mais amplo das impurezas que podem ocorrer:

Tipo	Quantidade aproximada
fosfina	algumas centenas de ppm
sulfeto de divinila	100 ppm (em H <sub>2</sub> S)
amonía	algumas centenas de ppm
oxigênio	250 ppm ou menos
nitrogênio	alguns décimos de 1%
arsina	3 ppm ou menos
metano, CO <sub>2</sub> , CO e hidrogenio	algumas centenas de ppm
hidreto de sílica (silano)	10 ppm ou menos
vinil-acetileno	50 ppm
divinil-acetileno	50 ppm
diacetileno	algumas centenas de ppm
propadieno, hexadieno, butadienil-acetileno e metil-acetileno	traços (variam de acordo com a origem do CaC <sub>2</sub> ).

Tabela 1 Impurezas no acetileno obtido de carbureto

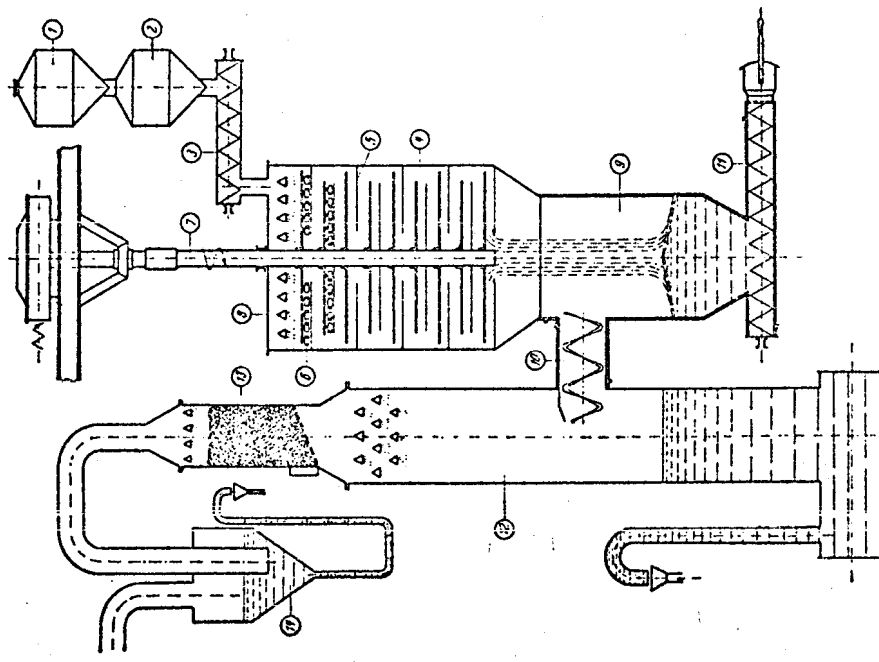
A quantidade máxima de impurezas permitida nos E.U.A. para o acetileno grau B é 2% (em base seca) para uso em corte e soldagem. O grau A, usado na fabricação de produtos químicos, requer um nível máximo de 0,5% de impurezas.

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

08/15



Gasificador seco de Knapsack:

- 1 y 2, Depósito de carburo;
- 3, Transportador sin fin;
- 4, Generador;
- 5, Plato;
- 6, Brazo agitador con rascadores;
- 7, Arbol;
- 8, Boquillas de agua;
- 9, Fosa de cal;
- 10, Salida de gas;
- 11, Tornillo sin fin de descarga de cal;
- 12, Torre de lavado;
- 13, Torre de refrigeración;
- 14, Cierre hidráulico;

Fig 4 - Gaseificador seco de KNAPSAK  
( WINNACKER )

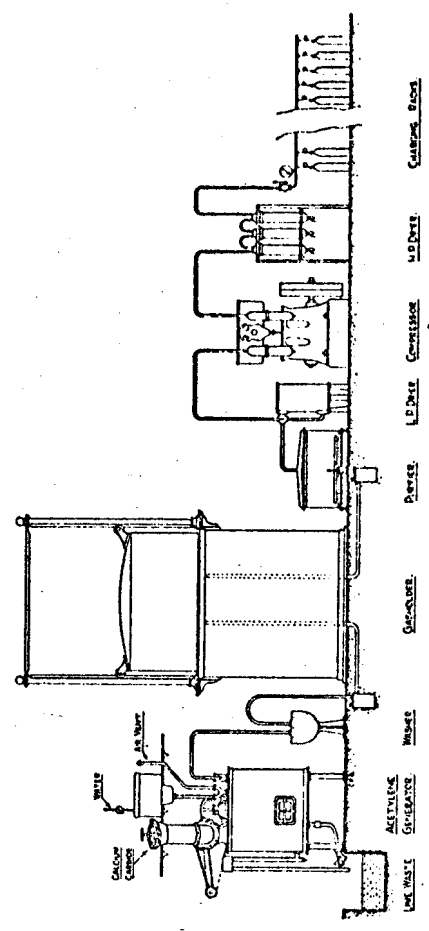


Fig. 5 - Lay-out de planta de acetileno por  
via úmida. ( THORPE'S )

O gás que sai do gerador não é adequado para a compressão e deve antes passar por operações de lavagem, purificação e secagem / (figura 5 ). O gás é inicialmente resfriado e depois lavado com água para remoção de amônia, passa para um reservatório (etapa opcional) e entra nas camaras de purificação; em seguida emprega-se secagem, compressão em tres estágios, nova secagem e faz-se o enchimento dos / cilindros.

O tratamento purificador consiste em passar o acetileno através de substancias classificadas em oxidantes e precipitadoras. O fator mais importante nestes dois tipos é a capacidade de regeneração da substancia empregada. Um agente não-regenerativo só pode ser usado uma vez. É desejável que um purificador regenerativo ao ser exposto a atmosfera recupere suas propriedades, (e que se possa observar uma mudança de coloração), num ciclo de seis ou sete vezes sem a perda / acentuada de suas propriedades.

As substâncias oxidantes mais conhecidas são o cloreto de calcio, o ácido crômico, a pirolusita e o oxiclreto de ferro. Quando o cloreto de cálcio é usado, torna-se necessário adicionar outros reagentes para evitar a formação de cloro livre (que reage explosivamente com o acetileno), tais como hidróxido de cálcio e sais de ácido crômico, os quais além de se combinarem com o cloro livre facilitam a ação purificadora.

As substancias precipitadoras são aquelas cujo componente ativo pode ser um sal de ferro, cobre ou mercúrio. Para impedir a neutralização destes sais ácidos pela amonia existente no acetileno, o agente precipitador recebe uma carga adicional de ácido clorídrico. Para a retenção dos vapores arrastados de ácido clorídrico é necessário passar o acetileno através de cal (cuja regeneração pode ser feita por uma aeração).

É importante que tais substancias purificadoras ofereçam ao gás que escoa uma grande superfície de contato; isto pode ser obtido empregando-se leitos porosos de absorção.

Uma das substancias purificadoras mais usadas é denominada por F. Ullman de "Heratol", sendo preparada da seguinte maneira ; dissolvem-se 20 Kg de dicromato de sódio em 25 litros de água; adicionam-se lentamente, com agitação, 15 litros de ácido sulfúrico concentrado a 65º Be; após o resfriamento da solução esta é misturada com terra diatomácea, obtendo-se um pó fino quase seco que pode ser usado diretamente.

- EQ/CT - UFRJ 10/15

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

10/15

Conforme a quantidade de impurezas contidas no acetileno bruto é possível tratar 10 a 40m<sup>3</sup> de acetileno usando-se apenas / 1(um)Kg de uma boa substancia depuradora. Entretanto é necessário garantir ao gás um tempo de residência suficiente para a reação das impurezas com o agente purificador. Não é possível confiar o projeto dos purificadores a operadores experimentados, mas sim partir de dados de cinética química aplicada em conformidade com tamanhos adequados de equipamento para a capacidade desejada de produção do gás acetileno.

Por outro lado, a substituição de uma substancia purificadora por outro produto comercial deve ocorrer quando o leito estiver livre do agente anteriormente empregado, para que se evite também o perigo de explosões decorrente de reações imprevistas.

A secagem é comumente feita por cloreto de cálcio.

#### ARMAZENAGEM EM CILINDROS

Devido às suas características de elevada instabilidade, os cilindros para armazenagem do acetileno são especiais, recheados com uma massa de alta porosidade (até 92%) que contém acetona para solubilizá-lo. A função dos poros é impedir a propagação de uma eventual chama ou explosão. A acetona forma soluções muito estáveis com o acetileno, permitindo alcançar maiores pressões internas (até 15 atm) e, por conseguinte, maiores quantidades armazenadas por unidade de volume. Os produtos utilizados para constituição da massa porosa devem possuir baixa densidade, alta porosidade, alta resistência mecânica e não devem ser inflamáveis ( Figura 6 ), como por exemplo: carvão vegetal, "Kapok" (fibra vegetal da Índia) e pedra-pomes.

A quantidade de acetona e acetileno é medida por diferença de peso do cilindro antes e depois do enchimento com cada uma destas substâncias. Cada cilindro tem seu peso indicado no seu exterior. A vazão de enchimento ou esvaziamento é função do tipo de cilindro, assim como o conteúdo máximo de acetona é função da porosidade do recheio.

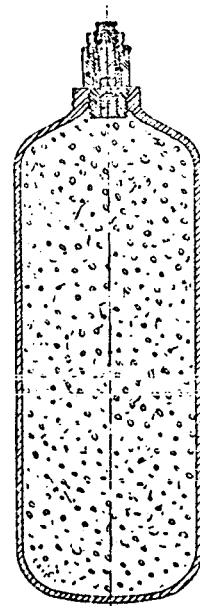


Fig. 6 - Corte transversal do cilindro.

- EQ/CT - UFRJ 11/15

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/5/82

11/15

### 3.3 - EMPREGOS E ECONOMIA

O acetileno é usado como matéria prima para a síntese de uma variedade de produtos orgânicos, conforme a sua famosa "árvore" , mostrada em anexo.

Em 1978 o perfil de consumo nos EUA indicava 80% de uso/ para a obtenção de produtos químicos e o restante para soldagem e ou corte de metais.

A substituição de tecnologias na produção de produtos / que eram anteriormente obtidos a partir do acetileno, por via etilênica, fez com que sua produção mundial caísse, de tal forma que nos EUA em 1975 eram produzidas 204.000t. em comparação com as 522.000t / produzidas tanto em 1965 como 1966.

Esta substituição resultou também do menor custo de produção do etileno, cujo preço era de U\$ 0,198/Kg comparado com o preço/ do acetileno U\$ 0,449/Kg(em 1974).

Embora de custo mais elevado, em relação ao obtido por / outras formas, o acetileno via carbureto, mantém seu consumo porque é preferido para a maioria das operações industriais que o utilizam na forma gasosa, além do que, o carbureto pode ser facilmente transportado/ ao local onde será gerado o acetileno, o que não ocorre nos outros métodos de obtenção.

Cabe ressaltar todavia, que a exemplo do que aconteceu / na Alemanha durante a guerra, utilizando o acetileno via carbureto como matéria prima básica para suas necessidades industriais, a utilização de matérias disponíveis no país, tem importância estratégica mesmo quando o custo de produção é elevado.

No caso específico do acetileno, um estudo de mercado , deve levar em consideração tanto a evolução do seu consumo durante um período considerável de tempo, assim como a exequibilidade de alternativas tecnológicas que possam modificar esta evolução.

- EQ/CT - UFRJ 12/15.

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

12/15

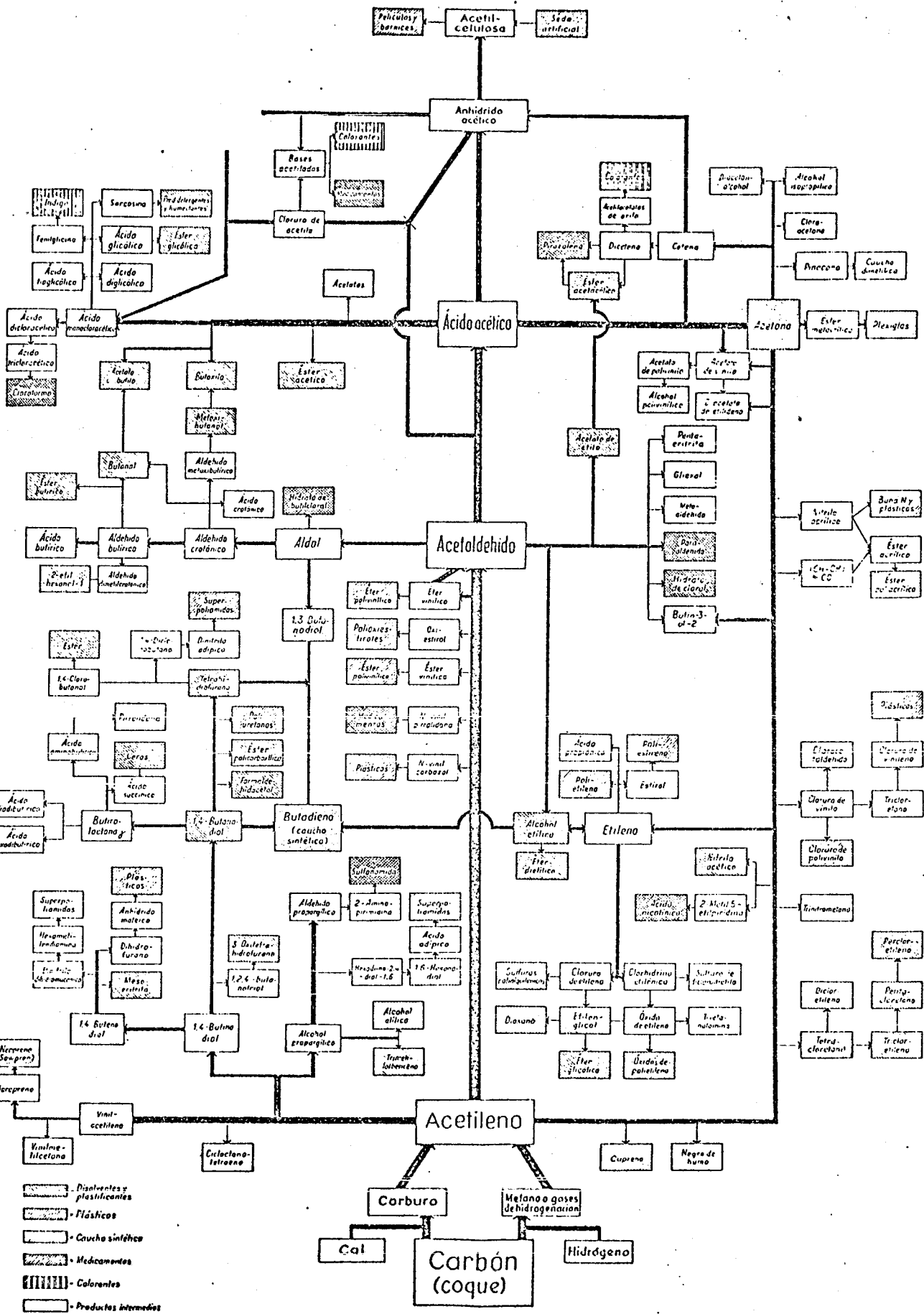


Fig. 170. - Genealogía técnica del acetileno.

20.º - WINKLER, TOMO III

Fig. 400 bis

- EQ/CT - UFRJ 13/15

BIBLIOGRAFIA

- THORPE'S DICTIONNARY OF APPLIED CHEMISTRY - 4<sup>th</sup> Ed.  
Longuans - 1961
- SAX - Handbook of Dangerous Materials - Reinhold Publishing  
Co. 1951
- MICHELE G. & LOLLINI C.G. - Dizionario di Chimica Generale  
e Industriale - I, Unione Tipografico - Editrice Torinese 1948
- CATALOGO DA ABIQUIM 1978
- ULLMANN - Enciclopédia de Química Industrial - V,  
Editora Gustavo Gili - 1932
- KIRK OTMER - Encyclopedia of Chemical Technology  
3<sup>rd</sup> Ed. - Interscience - 1978

Nesta enciclopédia os assuntos específicos de acetileno, são de autoria de:

DENNIS A:DUNCAN - Institute of Carbide Corporation

C.M.DETZ e M.B. Sargent - Union Carbide Corporation

R.O.TRIBOLE e R. PSMAFFER - Luide Division - Union Carbide Co.

ROBERT. M MANYIK - Union Carbide Corporation

- K. WINNACKER & E. WEINGAERTNER - Tecnologia Química  
Tomo III, Editorial Gustavo Gilli - 1958

- EQ/CT - UFRJ 15/15

DPI

ACETILENO

JD/AZ 03/05/82

15/15