

Produção de Acrilonitrila a partir de Diferentes Matérias-Primas: prospecção tecnológica

Acrylonitrile Production from Different Feedstocks: technological prospecting

Gabriel Nunes Guerra¹

Guilherme João Musse Neto¹

Luiz Antônio Magalhães Pontes¹

¹Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA, Brasil

Resumo

A grande demanda mundial por acrilonitrila, combinada à necessidade crescente de processos mais sustentáveis e competitivos, tem motivado a constante melhoria do processo de obtenção, assim como a busca por matérias-primas mais sustentáveis. Assim, foi realizado um estudo de prospecção científica e tecnológica acerca desse tema com o intuito de compreender o atual cenário, principalmente no que diz respeito ao emprego das principais matérias-primas citadas na literatura. Para tanto, os artigos foram pesquisados na base do Science Direct e, para patentes, foi utilizada a base Espacenet. A prospecção de patentes foi realizada utilizando o código de indexação C07B e as palavras referentes à acrilonitrila. Constatou-se que a maioria dos artigos e patentes são focados na melhoria dos catalisadores e condições reacionais, tendo propano e propeno como matérias-primas mais abordadas. Poucas publicações abordaram a produção de acrilonitrila a partir de insumos renováveis, como glicerol, indicando que esse tipo de processo ainda está pouco consolidado tecnologicamente.

Palavras-chave: Acrilonitrila. Prospecção. Produção.

Abstract

The great worldwide demand for acrylonitrile, combined with the increasing need for more sustainable and competitive processes has motivated the constant improvement in the process, as well as the search for more sustainable raw feedstocks for it. Thus, a scientific and technological prospecting was carried out on this topic, to better understand the current technological scenario, especially with regarding to the use of the main raw materials mentioned in the literature. For that, the articles were researched on the Science Direct, and for the patents, the Espacenet was employed, using the indexing code C07B and keywords referring to acrylonitrile. It was found that most articles and patents are focused on improving catalysts and reaction conditions, with propane and propene as the most addressed raw materials. Few publications have addressed the production of acrylonitrile from renewable inputs, such as glycerol, indicating that this kind of process is still poorly consolidated.

Keywords: Acrylonitrile. Prospecting. Production.

Área Tecnológica: Engenharia Química. Processos Químicos.



1 Introdução

A acrilonitrila, C_3H_3N , é um dos monômeros mais utilizados na indústria química e está presente em diversos ramos industriais, por exemplo, na aplicação da produção de plásticos, borrachas, fibras acrílicas, fibras de carbono, resinas e têxtil. As propriedades desse polímero incluem alta resistência a solventes e elevada resistência à tração após estiramento (LICHT; VOGT; BELL, 2016).

A acrilonitrila com maior pureza e economicamente viável é, normalmente, obtida por meio do processo SOHIO. Os catalisadores empregados nesse processo são normalmente baseados em bismuto e molibdênio, e alguns outros são baseados em rutilo e ferro ou urânio e antimônio. A formação da acrilonitrila ocorre em reatores de leito fluidizado a altas temperaturas, entre $420^{\circ}C$ e $450^{\circ}C$, alcançando um rendimento de 80% a 82% de acrilonitrila produzida. Substituindo os processos anteriores que utilizavam acetileno e ácido cianídrico (HCN) como matéria-prima, o processo SOHIO tornou-se líder entre as técnicas utilizadas a partir da década de 1960 (GRASSELLI; TRIFIRÒ, 2016).

Seja por meio de estudos de melhorias na eficiência energética, alterações de catalisadores ou substituição de matérias-primas, pesquisas relacionadas à produção de acrilonitrila têm sido desenvolvidas ao longo dos anos com o intuito de promover a produção desse polímero com menor custo e maior produtividade. Nesse contexto, o estudo da aplicação de biomassas no cenário produtivo de polímeros, visando não apenas os benefícios envolvidos na mudança processual, mas a oportunidade da geração de produtos com características sustentáveis e de sua disponibilidade no mercado têm tido notória relevância na atualidade (SHELDON; SANDERS, 2015).

O glicerol, biomassa mais abordada e coproduto do biodiesel, surge como oportunidade para o desenvolvimento da acrilonitrila, considerando o possível potencial da síntese com redução de custo, aumento de produção e fácil acessibilidade ao composto para produção. Além disso, considerando as estimativas atuais da International Energy Agency (IEA) do crescimento da produção global de biocombustíveis de até 27,5% como biodiesel e etanol (IEA, 2021), espera-se que o mercado seja inflado com os seus respectivos subprodutos. Tal situação infere a possível existência de matéria-prima sobressalente no mercado que pode oferecer vantagens futuras no ciclo produtivo.

O objetivo deste trabalho é realizar um levantamento tecnológico e científico das diversas publicações desenvolvidas, assim como avaliar as lacunas para futuras melhorias de processo. Sendo assim, foram realizados o mapeamento e a identificação das tendências de pesquisa, suas evoluções e inovação que envolvem o processo de produção da acrilonitrila. Para tanto, foram realizadas prospecções de artigos e patentes com o intuito de elaborar um estudo preliminar de inteligência competitiva, utilizando a base do Science Direct e EspaseNet.

1.1 A Acrilonitrila e seu Desenvolvimento

Mesmo tendo sido descoberta em 1843 por Ferdinand Redtenbacher e somente sintetizada por Charles Moureu 50 anos depois, a acrilonitrila só era pensada para fins de pesquisas visando à aplicabilidade para borrachas sintéticas (SCHAECHTER, 2009).

Matéria-prima de elevado valor agregado no mercado, a acrilonitrila é empregada em diversos setores industriais e a sua versatilidade é proveniente da capacidade de formar copolímeros com compostos insaturados (resinas). As características de emprego podem apresentar resistência térmica, como a *Styrene Acrylonitrile Resin* (resina SAN) – utilizada em materiais de bens de consumo e eletrônicos, maior resistência a impacto e dureza, como a *Acrylonitrile Butadiene Styrene* (resina ABS) – utilizada em indústrias automobilísticas, e borrachas nitrílicas, como a *Nitrile Butadiene Rubber* (resina NBR) – utilizada no ramo hospitalar na produção de luvas e lonas apresentando impermeabilidade, elasticidade e resistência (REZAIE; PIROUZFAR; ALIHOSSEINI, 2020).

Anos depois, na década de 1940, esse polímero passou a ser produzido em escala industrial pela Alemanha e Estados Unidos, que baseavam seus processos na desidratação catalítica de cianidrina de etileno que, por sua vez, era produzida a partir da reação entre óxido de etileno e ácido cianídrico. Com o aumento da demanda e a necessidade de reduzir os custos de produção de fibras a partir da acrilonitrila, novos estudos foram publicados até que na década de 1950 foi desenvolvido um processo na fase vapor baseado na oxidação seletiva do propeno e amônia que passou a ser conhecido como amoxidação do propeno (BRAZDIL, 1991).

Mesmo com a nova abordagem na produção, a variabilidade do preço do propeno afeta negativamente o mercado da acrilonitrila e seus derivados. Tal problema motivou o desenvolvimento de rotas de obtenção a partir de outras matérias-primas. O desenvolvimento da rota de amoxidação do propano proporcionou a obtenção de acrilonitrila a partir de uma matéria-prima mais barata e com menor pegada ecológica, porém ainda derivada do petróleo (KARP *et al.*, 2017). O desenvolvimento de catalisadores, por sua vez, também se iniciou na década de 1950 e desde então diversas melhorias foram propostas de modo a obter maiores rendimentos de acrilonitrila a partir da amoxidação do propeno.

Entre os catalisadores mais conhecidos, pode-se destacar as misturas utilizadas no processo SOHIO baseadas em molibdato de bismuto (BiMoOx) como principal precursor da reação catalítica, utilizado desde 1950. Na década de 1980, Robert K. Grasselli publicou trabalhos de notória importância nos quais foram descritos os mecanismos que envolviam a amoxidação do propeno, desencadeando estudos baseados em molibdato de bismuto, suas caracterizações e respostas experimentais em suas diversas fases (α , β e γ) (BELL, 2021).

Para exemplificar mais pesquisas na área de catalisadores, pode-se destacar o número crescente de estudos na década de 1990, contendo óxido de vanádio misturado a outros metais como bismuto, ferro, níquel, cobalto e promotores (cromo, magnésio, potássio, cério, fósforo, boro, cério, antimônio e manganês). Tais pesquisas perduram até os dias atuais tendo em vista que o vanádio pode proporcionar maiores propriedades catalíticas oxidativas para processos que envolvem amoxidação de hidrocarbonetos (GUERRERO-PÉREZ; MCCUE; ANDERSON, 2020).

Estudos recentes conduzidos por Bagheri e Julkapli (2017) indicaram as características para a utilização do complexo Mo₃VO_x para a amodixação do propano, do propeno e da biomassa. Na amoxidação do propano, por exemplo, foram adicionados ao complexo MoVO (molibdênio e vanádio) os metais promotores nióbio, alumínio, titânio, cromo e gálio (Nb, Al, Ti, Cr e Ga, respectivamente), proporcionando um efeito sinérgico entre os óxidos que, como resultado, promovem o rendimento da acrilonitrila até 59%. Ao avaliar a empregabilidade do MoVO na desidratação do glicerol para a obtenção da acroleína, os autores explicitaram a importância das características ácidas, estrutura física e espécies ativas para a seletividade e atividade de

desidratação. No desenvolvimento de experimentos, eles constataram que por meio da reação de duas etapas, catalisador ácido e catalisador de oxidação carregados separadamente em dois leitos em série, é possível obter 20% de ácido acrílico.

Tendências de mercado e necessidades de redução de emissões proporcionam o estudo de novas abordagens na produção da acrilonitrila. Desse modo, o próximo desafio no desenvolvimento tecnológico da cadeia industrial é a obtenção desse composto a partir de fontes renováveis. A literatura apresenta algumas moléculas derivadas de biomassa que podem ser empregadas como compostos intermediários para a produção de acrilonitrila: glicerol, ácido 3-hidroxi-propanoico, ácido glutâmico e ácido láctico (MACK *et al.*, 2019).

Entre estes, o glicerol é o estudado há mais tempo. Uma rota para produção de acrilonitrila a partir de glicerol, amônia e oxigênio em uma única etapa foi inicialmente proposta por Guerrero-Pérez e Bañares (2008), que obtiveram 82,6% de conversão para o glicerol, com uma seletividade de 58,3% para a acrilonitrila, utilizando um catalisador de vanádio, antimônio e nióbio suportado em alumina a uma temperatura de 400°C. Tais resultados, porém, não puderam ser reproduzidos por Liebig *et al.* (2013) que propuseram, desse modo, a obtenção de acrilonitrila a partir do glicerol em duas etapas. A primeira etapa consistia na desidratação do glicerol a acroleína a 280°C sob um catalisador de WO₃TiO₂, seguido da amoxidação da acroleína em meio aquoso usando um catalisador de antimônio, ferro e oxigênio (Sb-Fe-O). Após otimização da etapa de amoxidação da acroleína por meio de metodologia de superfície de resposta, as condições ótimas foram adaptadas para a produção sequencial, com o reator de desidratação em série com o de amoxidação, obtendo 100% de conversão do glicerol e 40% de rendimento em acrilonitrila. Como subprodutos, foram obtidos acetona, acetaldeído, acetonitrila, acroleína e propionitrila.

Le Nôtre *et al.* (2011) demonstraram a produção de acrilonitrila a partir de ácido glutâmico em um processo de duas etapas: decarboxilação oxidativa do ácido glutâmico a ácido 3-cianocaproico em solução aquosa a 4°C e a decarbonilação-eliminação do ácido 3-cianocaproico a acrilonitrila, usando um catalisador homogêneo de paládio (PdCl) a 110°C. Tal metodologia resultou em rendimentos de 78% e 14% na primeira e na segunda etapa, respectivamente.

Karp *et al.* (2017) obtiveram acrilonitrila a partir de etil-3-hidroxi-propanoato (éster derivado do ácido 3-hidroxi-propanoico). A metodologia proposta consiste na desidratação do etil-3-hidroxi-propanoato a etil-acrilato a 260°C em catalisador de TiO, seguida de uma etapa de nitrilação em um segundo reator a 315°C usando o mesmo catalisador. Na etapa de nitrilação, o etil-acrilato sofre aminólise para formar acrilamida e etanol, e a acrilamida é desidratada a acrilonitrila. Tal procedimento resultou em um rendimento total de 90% a 92% de acrilonitrila. Adicionalmente, esses autores também propuseram um processo conceitual para produção industrial de acrilonitrila a partir de ácido 3-hidroxi-propanoico proveniente da fermentação de açúcares, demonstrando o potencial do ácido 3-hidroxi-propiónico como um intermediário entre açúcares (que podem ser obtidos da hidrólise de material lignocelulósico) e a acrilonitrila.

Mack *et al.* (2019) obtiveram acrilonitrila a partir de ácido láctico com uma seletividade global de 57% em duas etapas. A primeira etapa consistiu na reação de aminação do ácido láctico, a lactamida, catalisada pela zeólita ZSM-5 a 230°C. Na segunda etapa, por sua vez, foi adicionado anidrido acético, e a mistura foi pré-aquecida a 140°C e, em seguida, pirolisada a 575°C para que ocorresse a desidratação da lactamida a acrilonitrila. Tal processo resultou em

uma seletividade geral de 57% para a acrilonitrila. Os autores tentaram obter um catalisador heterogêneo capaz de realizar a desidratação da lactamida, mas não obtiveram sucesso.

Outra estratégia que pode ser abordada para avaliar a produção da acrilonitrila, investigar possíveis melhorias e propor alternativas sustentáveis é a aplicação da Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) em toda a cadeia. Cespi *et al.* (2014) exemplificaram a aplicação das teorias de ACV para plantas simuladas, utilizando o processo SOHIO para dois casos: utilização do propeno ou propano como matéria-prima. Mesmo sendo um trabalho que não aborda o processo, considerando todos os balanços e parâmetros, foi possível relatar que a rota, utilizando o propano como matéria-prima, apresentou maior impacto ambiental devido ao maior esgotamento de combustíveis fósseis e necessidade de maior quantidade de matéria-prima.

Por fim, entre as alternativas de melhorias para a rota de obtenção da acrilonitrila, Yu *et al.* (2021) apresentaram em trabalhos recentes estudos simulados otimizados, abordando os processos de separação da acrilonitrila, acetonitrila e água no processo, além de verificar os índices de emissão de CO e mensurar os custos anuais totais (TAC) das duas plantas hipotéticas bidirecionais, destilação com oscilação de pressão (HPSD) e destilação extrativa heterogênea com a extração-destilação híbrida (HHED). Comparando os processos propostos, os autores destacam que a utilização do HHED para a situação indicada demonstrou cerca de 4,8% de redução do TAC em relação ao HPSD. Avaliando a emissão, a informação divulgada é a de que o processo baseado em HHED apresenta 5,8% de mitigação a mais de CO em comparação ao HSPD.

Nota-se, portanto, que ao longo dos anos houve um grande esforço de empresas e de cientistas para aprimorar processos, catalisadores e matérias-primas que proporcionem melhorias significativas na produção da acrilonitrila.

2 Metodologia

Este trabalho foi desenvolvido considerando o mapeamento e a identificação de artigos e patentes que correlacionassem o desenvolvimento das técnicas na área da produção de acrilonitrila. A estratégia utilizada para tal foi a abordagem quantitativa das publicações ao longo dos anos e qualitativa para identificar as mais diversas características que descrevessem a evolução do processo produtivo da acrilonitrila.

O levantamento de artigos foi realizado em abril de 2021 na plataforma Science Direct que dispõe de mais de 15 milhões de artigos científicos em sua base *on-line*. Nessa plataforma, a busca por materiais publicados é restrita às palavras-chave indicadas pelos autores. Primeiramente, foram verificadas as palavras em inglês: “*acrylonitrile*” e “*production*”, visando a identificar a amplitude dos dados gerais fornecidos pela plataforma. Em seguida, para melhor mapeamento dos artigos, fixou-se como obrigatoriedade que somente artigos e revisões que abordassem “*acrylonitrile*” no resumo fossem mapeados. Adicionalmente, combinou-se “*acrylonitrile*” com as palavras “*production*”, “*propane*”, “*propene*”, “*propylene*”, “*hydroxypropionic*”, “*glycerol*”, “*glutamic*” e “*lactate*”, configurando assim uma prospecção de artigos onde são estudados os diversos ciclos produtivos da acrilonitrila através das matérias-primas mais debatidas. Vale destacar que as matérias-primas não foram registradas como obrigatoriedade no resumo, sendo assim, outras possibilidades utilizadas por pesquisadores puderam ser mapeadas nesta pros-

pecção. Com as combinações estabelecidas, os artigos foram listados no Excel, eliminando os títulos que representassem repetição e falta de aderência com o tema proposto. Por fim, foram analisados os quantitativos referentes ao ano de publicação e aos países de origem.

O levantamento de patentes foi realizado em março de 2021 na base Espacenet, desenvolvida pelo Escritório Europeu de Patentes (EPO). Inicialmente, foram testadas diferentes combinações da palavra-chave “acrylonitrile”, relacionadas às matérias-primas citadas na literatura: “propene”, “propylene”, “propane”, “glycerol”, “glycerin”, “hydroxypropionic”, “hydroxypropionate”, “glutamic”, “glutamate”, “lactic” e “lactate”. Para esta pesquisa, todas as palavras-chave foram buscadas no título ou resumo das patentes. Como o foco da presente prospecção são os métodos ou processos para a obtenção de acrilonitrila, todas as buscas foram refinadas empregando-se a classe C07B: “GENERAL METHODS OF ORGANIC CHEMISTRY; APPARATUS THEREFOR” (métodos gerais de química orgânica e equipamentos relacionados).

Após essa pesquisa inicial, a combinação “acrylonitrile” and (“propene” or “propylene” or “propane” or “glycerol” or “glycerin”) na classe C07B foi selecionada para prospecção. O conjunto de dados obtido foi então tratado, utilizando o *software* LibreOffice Calc e foram analisados os quantitativos referentes ao ano de publicação, aos países de origem, ao tipo de aplicantes, à matéria-prima utilizada e ao foco da patente.

3 Resultados e Discussão

As prospecções de artigos e patentes abordadas neste trabalho possibilitaram maior entendimento sobre a produção da acrilonitrila a partir do desenvolvimento de análises estatísticas das publicações existentes no Science Direct e Espacenet.

3.1 Levantamento de Artigos

O estudo da produção da acrilonitrila e seu desenvolvimento ao longo dos anos foi realizado por meio da prospecção tecnológica no banco de artigos da base Science Direct. Considerando o aumento da demanda global desse monômero e a disseminação da tecnologia, diversos artigos promissores foram depositados por países com maturidade industrial.

Para isso, foi necessário elaborar um conjunto de códigos que abrangesse um espaço amostral condizente com o intuito da proposta. A Tabela 1 mostra o conjunto de códigos e seus resultados.

Tabela 1 – Códigos prospectados no banco de artigos Science Direct

Level	Acrylonitrile	Production	propane	propene	Propylene	hydroxypropionate	Glycerol	glutamic	lactate	Total
1	X									4.739
2	X	X								1.436
3	X	X	X							122
4	X	X		X						70
5	X	X			X					177
6	X	X				X				5
7	X	X					X			55
8	X	X						X		12
9	X	X							X	28

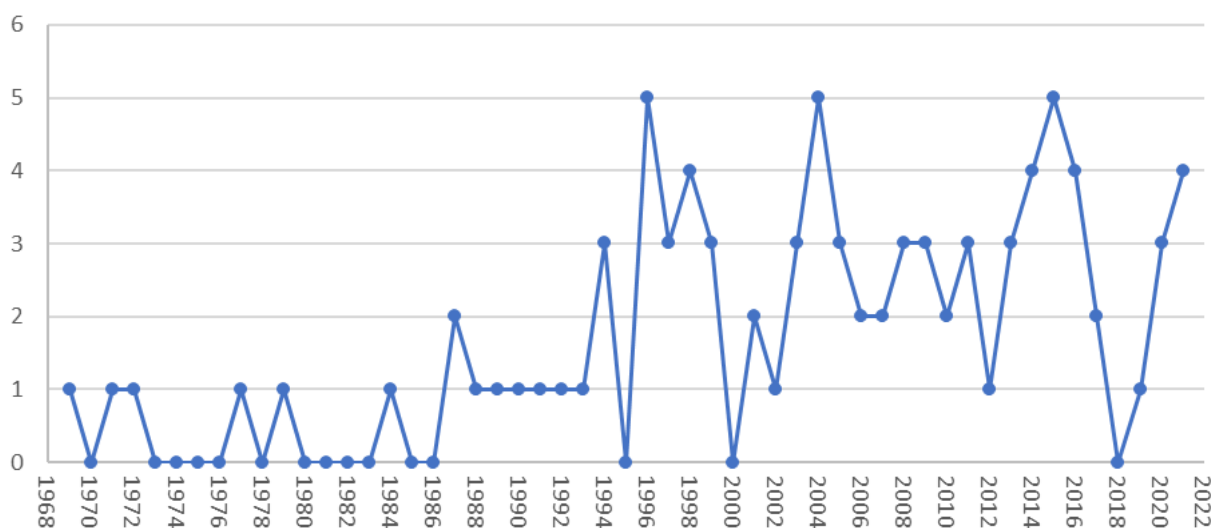
Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo

Foram analisados todos os artigos das combinações 3, 4, 6, 7, 8 e 9 que corresponderam a 469 artigos e revisões que poderiam conter as informações cruciais para o desenvolvimento deste artigo. Nota-se que o número de artigos da combinação para o propano, 122, é superior ao número de artigos da combinação para o propeno. Isso se dá pela variabilidade do valor do propeno no mercado e pela intensificação de pesquisas por hidrocarbonetos que possam ser utilizados para a amoxidação. O propileno apresentou valor de artigos elevados, 177, no entanto, essa matéria-prima é citada em sua grande maioria nos demais artigos que se referem a hidrocarbonetos de modo geral. As demais opções são alternativas de obtenção da acrilonitrila por meio de rotas não derivadas do petróleo. Entre as remanescentes está o glicerol, que é a biomassa mais abordada na atualidade.

Após eliminar os artigos repetidos e os que não apresentavam relevância, foi possível chegar ao número de 88 artigos compatíveis com o levantamento de interesse.

A Figura 1 mostra a quantidade de publicações por ano dos artigos selecionados.

Figura 1 – Publicação de artigos ao longo dos anos



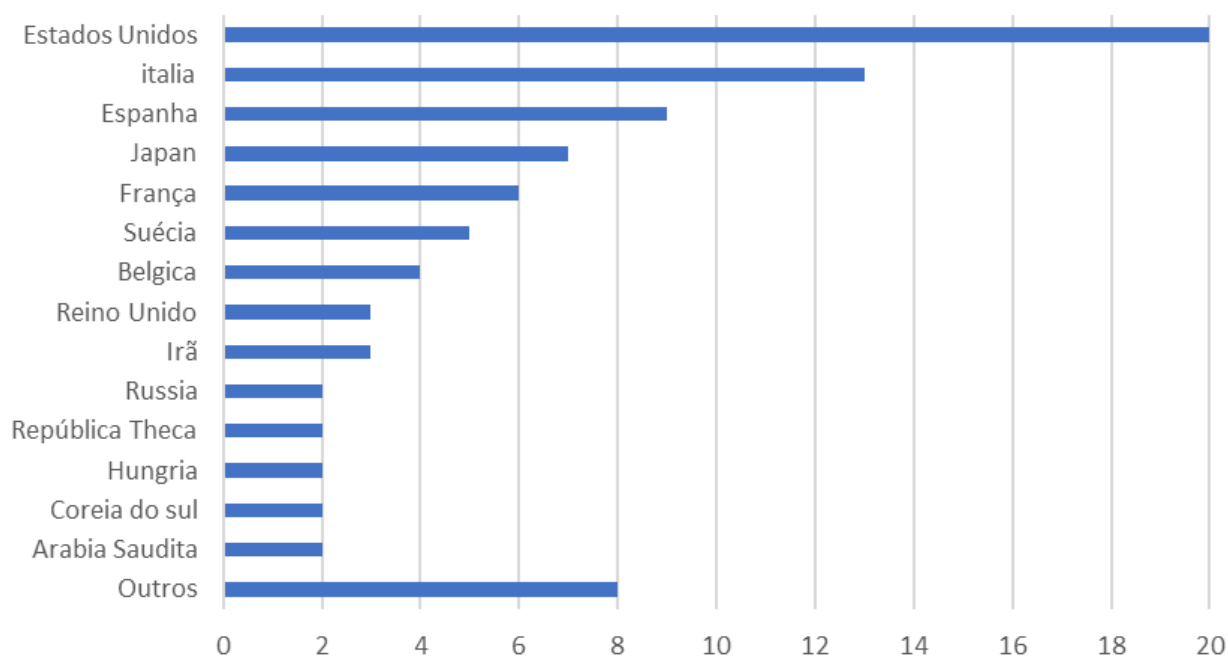
Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Science Direct”

Nota-se que, ao longo dos anos, houve alguns aumentos significativos no número de publicações. No final da década de 1980, destacam-se os avanços realizados por Robert K. Grasselli junto à The Standard Oil Company, desenvolvendo catalisadores e simulações utilizando propano, propeno e propileno, por exemplo. Além das contribuições com pesquisas, Robert K. Grasselli trabalhou em conjunto com outros pesquisadores para a realização da conferência de Gordon na Europa no início da década de 1990, alavancando o desenvolvimento científico e parcerias intercontinentais. Além desse fato, na década de 1990, a patente da BP Chemicals, única detentora da tecnologia até então, atingiu seu limite cronológico de proteção, e isso pode ter elevado o interesse no ramo abordado.

A Figura 2 mostra o número de publicações por país referentes à produção de acrilonitrila. Constata-se a hegemonia dos Estados Unidos da América como o maior publicador de pesquisas, com 20 títulos sobre a produção de acrilonitrila. Isso se dá pela sua grande necessidade para atender às necessidades do mercado interno e por ser líder em exportação (ITC,

2022). A Itália, Espanha, Japão e França também apresentam notoriedade em pesquisas no ramo, considerando a grande demanda desse polímero em países desenvolvidos e a promoção na aceleração de pesquisas e avanços tecnológicos em universidades e centros tecnológicos. A Itália apresenta o segundo maior número de publicações de artigos, 13 títulos, devido à continuidade das pesquisas de Robert K. Grasselli, doutor honorário da Universidade de Bologna. Mesmo não apresentando grande participação no mercado global, a Itália tem contribuído com elevada relevância em pesquisas sobre modernização e otimização de produção. Espanha e França, além de serem países desenvolvidos, também promovem pesquisas na área, tendo em vista a grande necessidade da produção de acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) que abastece o mercado automobilístico, por exemplo. O Japão segue como quarto maior publicador de pesquisas provenientes de Universidades e centros de pesquisa, no entanto, logo a seguir, será abordado o grande poder desse país no depósito de patentes e na proteção tecnológica proveniente de instituições privadas que, por sua vez, tendem a publicar processos e melhorias definitivas e aplicadas.

Figura 2 – Publicações de artigos e revisões sobre a produção de acrilonitrila por país



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Science Direct”

3.2 Levantamento de Patentes

O levantamento de patentes, representado na Tabela 2, mostra que a base Espacenet contém 45.463 patentes com a palavra *acrylonitrile*, 110.949 patentes que descrevem métodos gerais de química orgânica ou equipamentos relacionados e 610 patentes referentes a métodos de química orgânica envolvendo acrilonitrila, não necessariamente relacionadas à obtenção desse composto. Os dados exibidos na Tabela 2 também indicam que o propeno ainda é a matéria-prima mais estudada para a produção de acrilonitrila, com 154 patentes contendo as palavras “*acrylonitrile*” e “*propene*” ou “*propylene*”. Em seguida, tem-se o propano, com 78 patentes relacionadas. Por fim, o glicerol, com quatro patentes contendo as palavras-chave “*acrylonitrile*” e “*glycerol*”

ou “*glycerin*”, das quais apenas duas tratam efetivamente da produção de acrilonitrila a partir desse composto. As demais matérias-primas não apresentaram patentes relacionadas ao tema, uma vez que as únicas patentes contendo as palavras-chave “*acrylonitrile*” and “*hydroxypropionic*”, “*hydroxypropionate*”, “*glutamic*”, “*glutamate*”, “*lactic acid*” or “*lactate*” não descrevem a produção de acrilonitrila a partir dessas moléculas.

Tabela 2 – Levantamento patentes relacionadas à produção de acrilonitrila

“acrylonitrile”	C07B	“propene” OU		“glycerol” OU	“hydroxypropionic” OU	“glutamic” OU	“lactic acid”	TOTAL
		“propylene”	“propane”	“glycerin”	“hydroxypropionate”	“glutamate”	OU “lactate”	
X								45463
	X							110949
X	X							610
X	X	X						154
X	X		X					72
X	X			X				4
X	X				X			1
X	X					X		0
X	X						X	1

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

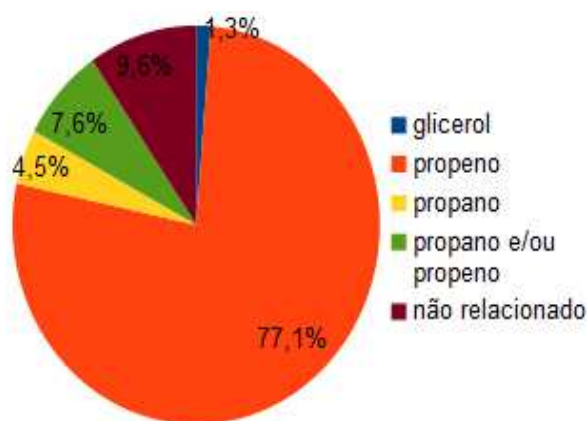
Tais resultados mostram que o processo comercial de produção de acrilonitrila, que envolve a reação de amoxidação do propeno, tem sido amplamente estudado e aperfeiçoado, enquanto a rota a partir do propano mostra-se como uma rota alternativa menos estudada. A obtenção de acrilonitrila do glicerol, por sua vez, mostra-se como um desenvolvimento tecnológico relativamente recente e pouco estudado. A ausência de patentes relacionadas à produção de acrilonitrila a partir de ácido láctico, ácido 3-hidroxipropanoico e ácido glutâmico indica que esses processos ainda estão em fase desenvolvimento científico.

Com base nesses resultados preliminares, nota-se que para uma prospecção tecnológica eficaz é necessário utilizar uma combinação de palavras-chave que abranja a produção de acrilonitrila a partir de propeno, propano ou glicerol. Desse modo, foi selecionada a seguinte combinação: “*acrylonitrile*” and C07B (no campo “IPC ou CPC”) and (“*propene*” or “*propylene*” or “*propane*” or “*glycerol*” or “*glycerin*”), com a qual foram obtidas 157 patentes.

Após a leitura dos resumos dessas 157 patentes, cada documento foi classificado quanto à matéria-prima, Figura 3, e ao foco da patente, Figura 4. Nota-se na Figura 3 que 77,1% dos documentos se referem a processos ou métodos que envolvem a produção de acrilonitrila por meio da amoxidação do propeno (espalhadas pelo mundo devido ao seu impacto comercial), enquanto 7,6% tratam de processos ou métodos em que podem ser empregados tanto propano quanto propeno para a para a obtenção de acrilonitrila e 4,5% tratam da obtenção de acrilonitrila pela amoxidação apenas do propano (predominantemente no Japão por meio das empresas ASAHI CHEM IND e MITSUBISHI). Quanto ao glicerol, apenas 1,3% das patentes tratam de seu uso como insumo para obtenção do composto de interesse. Esse valor se refere às duas patentes mencionadas anteriormente, na qual uma descreve a obtenção de acrilonitrila pela desidratação do glicerol a acroleína, seguida da amoxidação da acroleína a acrilonitrila, e a outra descreve

um processo para preparação de um catalisador para a etapa de desidratação do glicerol. Tais resultados corroboram com o que foi discutido em relação ao levantamento preliminar. Além disso, 9,6% das patentes prospectadas foram classificadas como “não relacionado”, isto é, elas contêm as palavras-chave, mas não tratam do assunto de interesse.

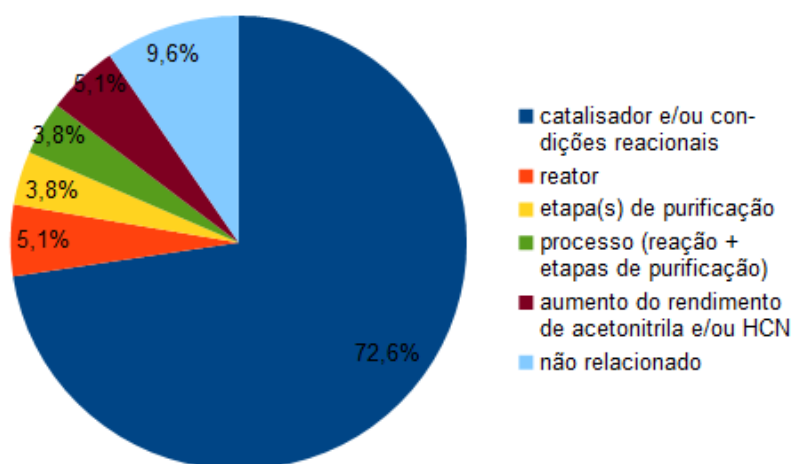
Figura 3 – Quantitativo dos documentos quanto à matéria-prima utilizada



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

Quanto ao foco da patente, a Figura 4 mostra que 72,6% das patentes tratam de métodos para obtenção do catalisador e/ou descrevem condições operacionais para a reação. Além disso, 5,1% das patentes tratam de inovações na configuração do reator; 5,1% têm como foco o aumento do rendimento de acetonitrila e/ou ácido cianídrico, que são os coprodutos do processo; 3,8% tratam do processo no geral, incluindo a reação e ao menos uma etapa de purificação; e 3,8% focam em uma ou mais das etapas de purificação. O fato de a grande maioria das patentes prospectadas focar no catalisador e/ou nas condições operacionais mostra que os esforços tecnológicos ao longo do desenvolvimento e aperfeiçoamento dos processos de obtenção de acrilonitrila foram concentrados na otimização reação e na obtenção de catalisadores com performance cada vez melhor.

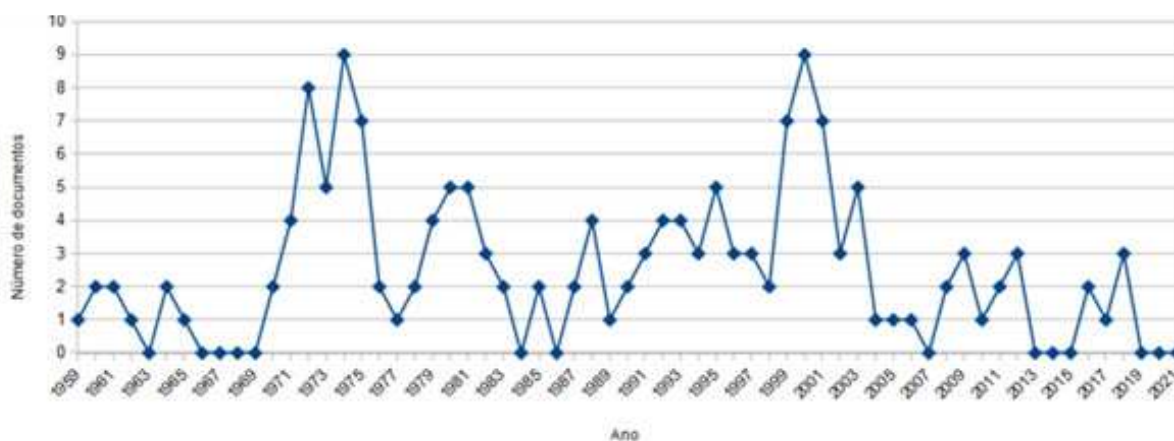
Figura 4 – Quantitativo dos documentos quanto ao foco da patente



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

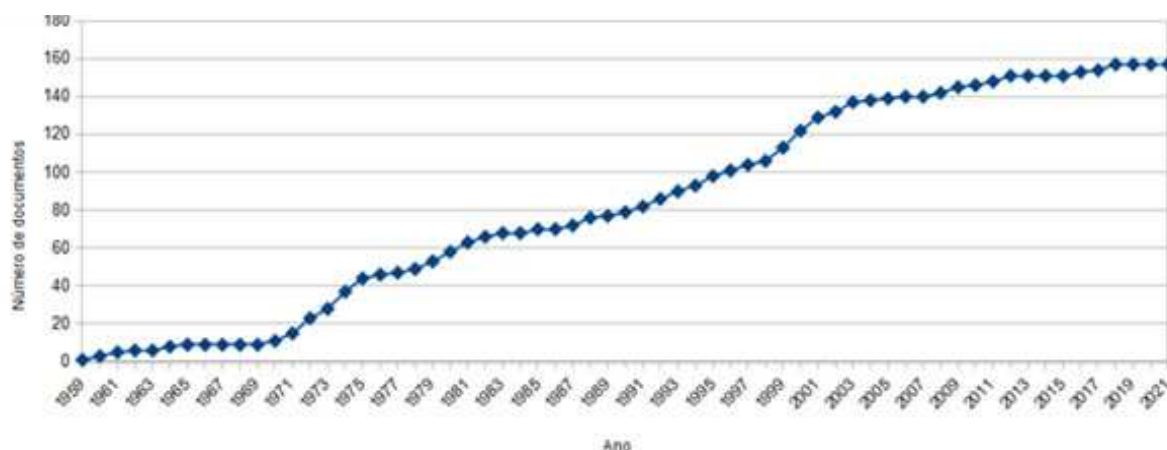
A evolução do número de documentos depositados ao longo dos anos, Figura 5, mostra que as patentes relacionadas ao tema começaram a ser publicadas na década de 1960, e o número de patentes depositadas por ano tiveram dois picos majoritários: um na primeira metade da década de 1970 e outro no final da década de 1990 e início dos anos 2000. O processo industrial para produção de acrilonitrila a partir do propeno, o processo SOHIO, foi implementado em escala comercial inicialmente na década de 1960 (GRASSELLI; TRIFIRÒ, 2016), o que coincide com os primeiros depósitos relacionados ao tema. Uma possível explicação para o primeiro pico é que a alta no preço do petróleo na década de 1970 teria motivado as empresas a aprimorarem o processo produtivo da acrilonitrila, principalmente por meio do desenvolvimento de catalisadores capazes de aumentar o rendimento da reação. Segundo Terry (1998), até a década de 1990 a BP Chemicals era a única detentora da tecnologia para produção de acrilonitrila. Com a expiração de sua patente, outras empresas puderam utilizar esse processo. Desse modo, o crescimento do número de empresas empregando esse processo pode ter causado o aumento no depósito de patentes nos anos seguintes. A evolução do número acumulativo de documentos depositados, Figura 6, por sua vez, mostra um crescimento monotônico do número de documentos, com uma tendência de estabilização na última década, o que indica que a tecnologia de produção de acrilonitrila atingiu um certo grau de maturidade.

Figura 5 – Evolução do depósito de documentos



Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

Figura 6 – Evolução do número acumulado de patentes depositadas



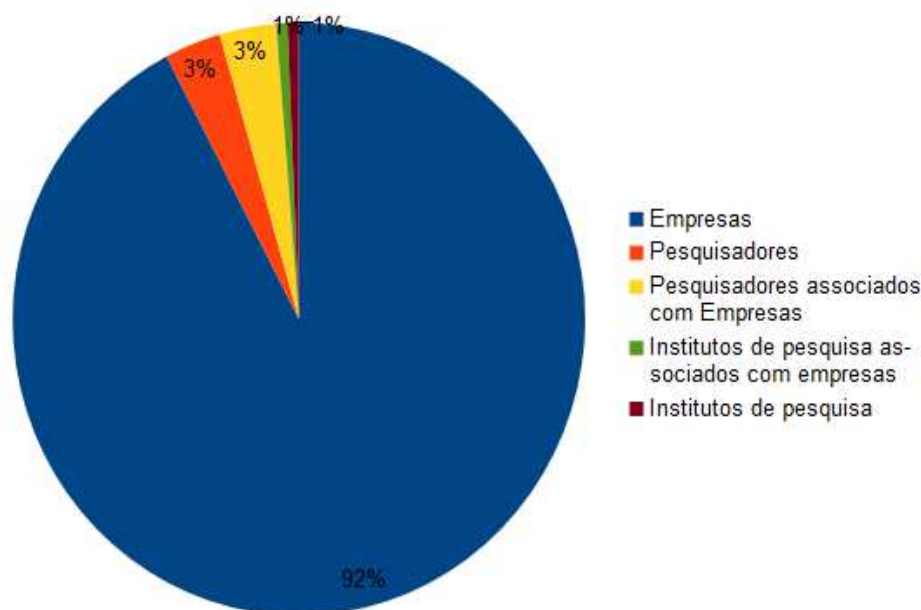
Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

A distribuição dos aplicantes, Figura 7, mostra que a grande maioria dos aplicantes é empresa, uma vez que a tecnologia para produção de acrilonitrila é de grande interesse comercial. Além disso, a produção científica e o desenvolvimento tecnológico nessa área exigem uma infraestrutura onerosa (exemplo: laboratórios, equipamentos analíticos, plantas piloto, etc.), o que demanda uma quantidade significativa de capital. No *ranking* das 12 maiores empresas aplicantes, Tabela 3, a ASAHI CHEM IND e MITSUBISHI, empresas japonesas, lideram com 28 e 21 patentes, respectivamente, seguidas pela empresa estadunidense STANDARD OIL CO, com 20 patentes publicadas. A BP CHEMICALS, que, segundo Terry (1998), dominava o mercado de acrilonitrila até o final dos 1990 aparece em 6º lugar no *ranking*.

No Japão, a relevância da ASAHI CHEM IND no depósito de patentes deve-se ao processo produtivo da acrilonitrila a partir do propano, além da geração de diversos derivados provenientes de olefinas. Por sua vez, a MITSUBISHI desenvolveu publicações para a produção de acrilonitrila a partir do propeno e, em conjunto com a ASAHI CHEM IND, participa de pesquisas na produção a partir do propano. Adicionalmente, a MITSUBISHI desenvolveu publicações significativas sobre a produção de catalizadores e coprodutos como metacrilamida.

As empresas STANDARD OIL CO e BP CHEMICALS destacam-se nos depósitos pela abordagem do processo SOHIO. Essas patentes impulsionaram pesquisadores e empresas a desenvolverem novas técnicas e modelos produtivos no ramo.

Figura 7 – Distribuição dos aplicantes



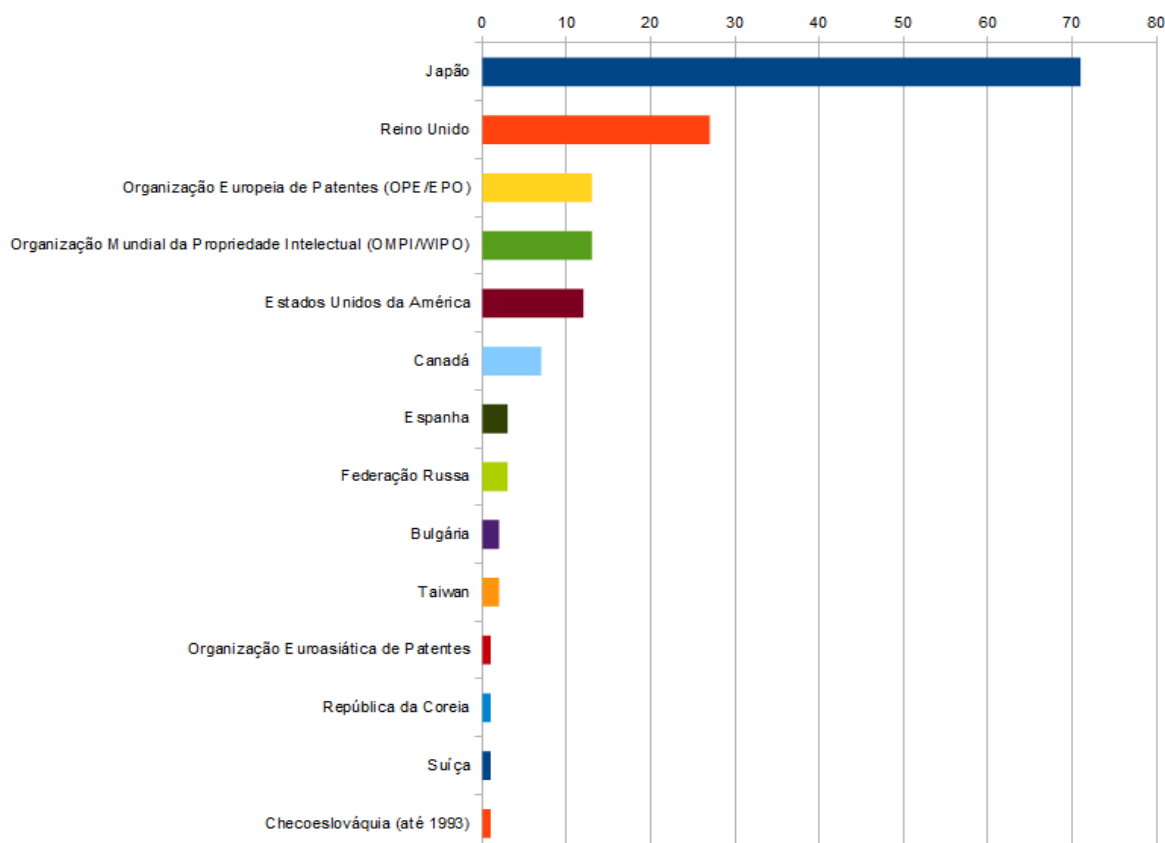
Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

Tabela 3 – Ranking das empresas com maior número de patentes

Posição	Empresa	n° de patentes
1	ASAHI CHEMICAL IND	28
2	MITSUBISHI	21
3	STANDARD OIL CO	20
4	UBE INDUSTRIES	13
5	NITTO CHEMICAL INDUSTRY	10
6	BP CHEMICALS	7
7	DAIYANITORIKKUSU KK	7
8	SNAM PROGETTI	5
9	MITSUI TOATSU CHEMICALS	4
10	MOSANTO	4
11	RHONE POULENC CHIMIE [FR]	4
12	BASF	3

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

A Figura 8 mostra a quantidade de patentes depositadas por país. Nota-se que o Japão é o maior depositante, seguido pela Organização Europeia de Patentes e Reino Unido, respectivamente. A liderança do Japão deve-se à grande participação de suas empresas, com destaque para a ASAHI CHEMICAL IND, no depósito de patentes acerca da produção de acrilonitrila, e indica um investimento significativo dessas empresas na área de pesquisa e desenvolvimento. A elevada participação do Reino Unido no depósito de patentes é devido à grande utilização de acrilonitrila para produção de resinas, produção têxtil, indústria automobilística e termoplásticos. Já os Estados Unidos detêm suas publicações na produção de acrilonitrila baseadas no propeno devido à sua relevância tecnológica até a década de 1990, seu domínio de exportação e ao cenário industrial da nação baseada em combustíveis e derivados fósseis.

Figura 8 – Número de patentes por país

Fonte: Elaborada pelos autores deste artigo a partir da base de dados “Espacenet”

4 Considerações Finais

Por meio da prospecção tecnológica abordada neste artigo foi possível estudar a evolução das tecnologias de produção da acrilonitrila e suas evoluções ao longo dos anos. Os dados obtidos mostram que a maior parte das melhorias propostas no processo de produção de acrilonitrila envolveu o desenvolvimento de catalisadores e otimização da reação química. Os demais aspectos abordados nos artigos e patentes foram: aumento do rendimento de co-produtos com valor comercial, configuração do reator, melhorias nas operações de separação ou o processo em geral.

Os artigos existentes no banco de dados do Science Direct foram, na grande maioria, publicados por Universidades ou centros de pesquisas. Os Estados Unidos, Itália, Espanha e Japão são os principais depositantes, considerando a busca intensiva nas reduções de custos e aumento de rendimento da acrilonitrila. Vale destacar a importância desse polímero em mercados exportadores e em países desenvolvidos, tendo em vista a sua ampla empregabilidade.

Por sua vez, a grande maioria das patentes prospectadas foi depositada por empresas, dado o grande interesse comercial do processo em questão. O Japão lidera o *ranking* de países depositantes devido à significativa participação de empresas japonesas no desenvolvimento tecnológico da produção de acrilonitrila.

O propeno está mais consolidado como matéria-prima para a obtenção de acrilonitrila do que as demais matérias-primas abordadas. O propano mostra-se como uma alternativa em relação ao propeno e apresenta volume significativo de artigos abordando seu processo e testes de catalisadores, porém seu emprego como matéria-prima foi menos abordado em patentes sobre o assunto. A obtenção de acrilonitrila a partir de fontes renováveis, por outro lado, está bem menos consolidada. Para artigos, mesmo havendo diversas citações considerando a oportunidade futura, apenas quatro publicações apresentaram relevância ao utilizar o glicerol como matéria-prima. Para patentes, somente duas abordaram o uso de glicerol como matéria-prima, enquanto os outros insumos alternativos com potencial para produção de acrilonitrila não foram citadas em nenhuma patente. Isso mostra que o desenvolvimento de rotas industriais economicamente viáveis para a obtenção desse polímero a partir de fontes renováveis ainda está em fase inicial, de modo que são necessários estudos mais aprofundados envolvendo modelagem, simulação, avaliação econômica e avaliação do impacto ambiental desses processos.

5 Perspectivas Futuras

Espera-se que este artigo contribua significativamente para o entendimento da acrilonitrila e sua produção, assim como para alavancar estudos considerando a importância do mercado e os países líderes em propriedade tecnológica.

Adicionalmente, a discussão sobre o tema tem o intuito de alavancar desenvolvimentos futuros de projetos de pesquisa que incluam a modelagem, a simulação, a avaliação econômica e ambiental de processos industriais para a produção de acrilonitrila no Brasil, abrangendo matérias-primas alternativas que agreguem valor para o produto final e auxiliem na expansão da participação desse monômero na balança comercial nacional.

Referências

- BAGHERI, S.; JULKAPLI, N. M. Mo₃VO_x catalyst in biomass conversion: A review in structural evolution and reaction pathways, **International Journal of Hydrogen Energy**, [s.l.], v. 42, p. 2.116-2.126, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.173>.
- BELL, A. T. Insights into the mechanism and kinetics of propene oxidation and ammoxidation over bismuth molybdate catalysts derived from experiments and theory, **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. xx, p. xxx, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.05.009>.
- BRAZDIL, J. F. Acrylonitrile. In: KROSCWITZ, J. I.; HOWE-GRANT, M. (ed.). **Kirk-Othmer – Encyclopedia of Chemical Technology**. 4th ed. New York: John Wiley, 1991. v. 1, p. 352-369.
- CESPI, D. *et al.* Life Cycle Assessment comparison of two ways for acrylonitrile production: the SOHIO process and an alternative route using propane. **Journal of Cleaner Production**, [s.l.], v. 69, p. 17-25, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.01.057>.
- ESPAENET. **Portal**. [2021]. Disponível em: https://worldwide.espacenet.com/?locale=en_EP. Acesso em: 4 nov. 2021.
- GRASSELLI, R. K.; TRIFIRÒ, F. Acrylonitrile from Biomass: Still Far from Being a Sustainable Process. **Top Catal**, [s.l.], v. 59, p. 1.651-1.658, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0679-7>.
- GUERRERO-PÉREZ, M. O.; BAÑARES, M. A. New Reaction: Conversion of Glycerol into Acrylonitrile. **ChemSusChem**, [s.l.], v. 1, p. 511-513, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1002/cssc.200800023>.
- GUERRERO-PÉREZ, M. O.; MCCUE, A.; ANDERSON, J. A. Rapid scan ftr reveals propane (am) oxidation mechanisms over vanadium based catalysts. **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 390, p. 72-80, 2020. DOI: [10.1016/J.Jcat.2020.07.031](https://doi.org/10.1016/J.Jcat.2020.07.031).
- IEA – INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Oil 2021 – Analysis and forecast to 2026**. [S.l.]: International Report, 2021.
- ITC. **Acrylonitrile (292610)**. [2022]. Disponível em: https://www.trademap.org/Country_SelProduct_TS.aspx?nvpm=1%7C%7C%7C%7C%7C292610%7C%7C%7C6%7C1%7C1%7C1%7C2%7C1%7C2%7C1%7C%7C1. Acesso em: 2 fev. 2022.
- KARP, E. M. *et al.* Renewable acrylonitrile production. **Science**, [s.l.], v. 358, p. 1.307-1.310, 2017. DOI: [10.1126/science.aan1059](https://doi.org/10.1126/science.aan1059).
- LE NÔTRE, J. *et al.* Biobased synthesis of acrylonitrile from glutamic acid. **Green Chem.**, [s.l.], v. 13, p. 807-809, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1039/C0GC00805B>.
- LICHT, R. B.; VOGT, D.; BELL, A. T. The mechanism and kinetics of propene ammoxidation over α -bismuth molybdate, **Journal of Catalysis**, [s.l.], v. 339, p. 228-241, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.04.012>.
- LIEBIG, C. *et al.* Glycerol conversion to acrylonitrile by consecutive dehydration over WO₃/TiO₂ and ammoxidation over Sb-(Fe,V)-O. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 132, p. 170-182, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.11.035>.
- MACK, D. *et al.* Synthesis of Acrylonitrile from Renewable Lactic Acid. **Chem Sus Chem**, [s.l.], v. xx, p. xx, 2019. DOI: [10.1002/cssc.201802914](https://doi.org/10.1002/cssc.201802914).

REZAI, Fatemeh; PIROUZFAR, Vahid; ALIHOSSEINI, Afshar. Technical and economic analysis of acrylonitrile production from polypropylene. **Thermal Science and Engineering Progress**, [s.l.], v. 16, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.100463>.

SCHAECHTER, M. **Encyclopedia of Microbiology**. 3. ed. Nova York: Academic Press, 2009.

SCIENCE DIRECT. **Journals & Books**. [2021]. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/>. Acesso em: 2 nov. 2021.

SHELDON, R. A.; SANDERS, J. P. M. Toward concise metrics for the production of chemicals from renewable biomass, **Catalysis Today**, [s.l.], v. 239, p. 3-6, 2015. DOI: 0.1016/j.cattod.2014.03.032.

TERRY, L. Acrylonitrile Market Slips Out of BP's Control. **Chemical Week**, [s.l.], p. 54, 25 Nov. 1998.

YU, B. *et al.* Conceptual design, optimization, and carbon emission analysis for the acrylonitrile/ acetonitrile/water separation processes. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 122, p. 32-39, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2021.04.044>.

Sobre os Autores

Gabriel Nunes Guerra

E-mail: guerra.gabrielnunes@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1322-0419>

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia em 2019.

Endereço profissional: Rua Prof. Aristides Novis, n. 2, Federação, Salvador, BA. CEP: 40210-630.

Guilherme Joao Musse Neto

E-mail: guilherme.joao@ufba.br

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1995-5662>

Especialista em Gestão Estratégica de Negócios pela Universidade Salvador em 2019.

Endereço profissional: Rua Prof. Aristides Novis, n. 2, Federação, Salvador, BA. CEP: 40210-630.

Luiz Antônio Magalhães Pontes

E-mail: uolpontes@uol.com.br

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4158-4033>

Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas em 1997.

Endereço profissional: Rua Prof. Aristides Novis, n. 2, Federação, Salvador, BA. CEP: 40210-630.