

Controle de segurança para reação de etoxilação em um reator semi-batelada

Safety control of ethoxylation reaction in a semi-batch reactor

Control de seguridad para la reacción de etoxilación en un reactor semicontínuo

Recebido: 13/01/2022 | Revisado: 22/01/2022 | Aceito: 23/01/2022 | Publicado: 25/01/2022

Heloísa do Nascimento Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4263-4311>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: heloisans@gmail.com

Karoline Dantas Brito

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2458-359X>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: karoline.dantas@ufcg.edu.br

Carla Gabriela Azevedo Misael

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1578-6056>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: carla.misael94@gmail.com

Renata Caroline de Farias Gonçalves

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9109-9880>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: renata.caroline@eq.ufcg.edu.br

Romildo Pereira Brito

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9576-2363>
Universidade Federal de Campina Grande, Brasil
E-mail: brito.romildo@outlook.com

Resumo

Os surfactantes não iônicos são importantes produtos químicos, pois são matéria-prima na produção de solventes, detergentes, tintas etc. São produzidos através da reação de etoxilação, realizada em reatores semi-batelada, a partir da reação entre o óxido de etileno e um substrato orgânico, na presença de um catalisador básico como o KOH. Devido à instabilidade e reatividade do óxido de etileno, a etoxilação é uma reação altamente exotérmica, onde se faz necessário a presença de um sistema de troca térmica, com um rigoroso controle de temperatura e pressão para que explosões não ocorram. Neste trabalho, a etoxilação do nonilfenol, para obtenção do nonilfenol 9 EO (nonoxynol 9) foi simulada no Aspen Plus Dynamics® onde foram implementados e avaliados controles de temperatura, pressão e vazão da batelada. Os resultados obtidos mostraram que o controle a partir da resposta de ΔP (diferença entre a pressão limite de operação e a pressão real do reator) é eficaz, fazendo com que a pressão do reator permaneça controlada e menor que as pressões limites do sistema ao longo do processo de reação.

Palavras-chave: Etoxilação; Óxido de etileno; Nonilfenol; Surfactantes não iônicos; Aspen Plus Dynamics®.

Abstract

Non-ionic surfactants are important chemical products, they are raw materials in the production of solvents, detergents, paints etc. They are produced through the ethoxylation reaction, that takes place in semi-batch reactors, by reacting between ethylene oxide with an organic substrate in the presence of a basic catalyst such as KOH. Due to the instability and reactivity of ethylene oxide, ethoxylation is a highly exothermic reaction, which requires the presence of a heat exchange system, with strict control of temperature and pressure that prevents explosions. In this paper, the ethoxylation of nonylphenol to obtain nonylphenol 9 EO (nonoxynol 9) was simulated in Aspen Plus Dynamics® where temperature, pressure, and batch flow controls were implemented and evaluated. The results obtained showed that the control from the response of ΔP (difference between the operating limit pressure and the real reactor pressure) is effective, consequently, the reactor pressure remains controlled and lower than the limiting pressures of the system throughout the reaction process.

Keywords: Ethoxylation; Ethylene oxide; Nonylphenol; Non-ionic surfactants; Aspen Plus Dynamics®.

Resumen

Los tensioactivos no iónicos son productos químicos importantes, son materias primas en la producción de disolventes, detergentes, pinturas etc. Se producen mediante la reacción de etoxilación, que tiene lugar en reactores semicontínuos a partir de la reacción entre el óxido de etileno y un sustrato orgánico, em presencia de un catalizador básico como KOH. Debido a la inestabilidad y reactividad del óxido de etileno, la etoxilación es una reacción altamente exotérmica, que requiere la presencia de un sistema de intercambio de calor, con un estricto control de temperatura y presión, que

evite explosões. En este trabajo, se simuló la etoxilación de nonilfenol para obtener nonilfenol 9 EO (nonoxinol 9) en Aspen Plus Dynamics®, donde se implementaron y evaluaron controles de temperatura, presión y flujo de lote. Los resultados obtenidos mostraron que el control a partir de la respuesta de ΔP (diferencia entre la presión límite de operación y la presión real del reactor) es efectivo, en consecuencia, la presión del reactor se mantiene controlada y por debajo de las presiones límite del sistema durante todo el proceso de reacción.

Palabras clave: Etoxilación; Óxido de etileno; Nonilfenol; Surfactantes no iónicos; Aspen Plus Dynamics®.

1. Introdução

A reação de etoxilação ocorre entre o óxido de etileno gasoso (EO) e uma molécula orgânica (iniciador), como os álcoois e ácidos graxos, alquilfenóis, mercaptanas e alquilamidas (Schick, 1987). Devido à instabilidade térmica e à alta reatividade do EO, os processos que lidam com este componente geralmente operam em uma faixa de temperatura de 100 a 200 °C e em pressões que vão até aproximadamente 15 kg/cm² (Pekalski, 2005). E vários são os riscos de seu processamento: decomposição da fase líquida devido às altas temperaturas, alta inflamabilidade na presença de ar ou oxigênio, e elevada toxicidade (Gustin, 2001). Por estes motivos, o EO requer precaução no seu manuseio.

No caso de reatores de tanque agitado, a reação de etoxilação apresenta problemas de segurança, devido às limitações de transferência de massa e calor: como a reação ocorre rapidamente, o EO pode se decompor na fase gasosa, resultando em uma reação altamente exotérmica e incontrolável. Visando evitar essa complicação, duas alternativas de reatores semi-batelada são empregadas: os reatores do tipo Venturi Loop Reactor (VLR) e o Spray Tower Loop Reactor (STLR). No VLR, a fase gasosa é dispersa na fase líquida; no STLR, a fase líquida é dispersa na fase gasosa. Nem o VLR e nem o STLR possuem agitador, reduzindo o risco de ignição. Além de mais seguros, outro benefício do uso dessas duas configurações é a elevada produtividade do produto desejado (Di Serio *et al.*, 2005; Salzano *et al.*, 2007).

Além da configuração adequada do reator, o controle de pressão e temperatura são cruciais para manter a segurança do reator de etoxilação. Altas temperaturas fazem com que a taxa global da reação de etoxilação aumente, todavia, exceder o limite superior de temperatura da operação pode originar instabilidade no reator e afetar negativamente a cor do produto desejado. Portanto, é necessário um processo de troca térmica eficiente e seguro para manter a faixa de temperatura requerida durante a reação. Por outro lado, a pressão do reator é diretamente afetada pela concentração de EO presente em seu interior. O percentual de óxido de etileno alimentado e que não é consumido pela reação provoca aumento da pressão total do reator. A pressão de projeto do reator impõe um limite superior à pressão operacional para sempre manter o sistema em seus níveis de segurança. Logo, o controle da vazão de EO também é uma variável essencial para que a reação de etoxilação ocorra de forma segura e eficiente (Di Serio *et al.*, 1995; Khuu *et al.*, 2000).

O processo de etoxilação do nonilfenol utilizando o KOH como catalisador é geralmente avaliado do ponto de vista da cinética e dos mecanismos reacionais (Santacesaria *et al.*, 1990; Di Serio *et al.*, 1995; Santacesaria *et al.*, 1995; Santacesaria *et al.*, 1999, Chiu *et al.*, 2010). Chiu *et al.* (2008 e 2009) realizaram avaliações fluidodinâmicas. Por outro lado, trabalhos publicados sob a perspectiva da dinâmica e controle deste processo são escassos.

Khuu *et al.* (1998 e 2000) investigaram a etoxilação do nonilfenol na presença de KOH. Os autores avaliaram melhorias na operação do reator semi-batelada no simulador SPEEDUP e, após otimização, foi alcançada redução de 20% no tempo da batelada. Zhang *et al.* (2014) publicaram um estudo comparativo do controle de temperatura de um reator, considerando a etoxilação do nonilfenol. Os autores propuseram um controlador PID otimizado por uma estrutura de controle preditivo. O método proposto foi comparado com controladores PID e MPC tradicionais e os resultados mostraram que o controle proposto apresenta desempenho superior.

Considerando que dados industriais desse processo são escassos e o controle de pressão não é investigado com profundidade na literatura, este trabalho visa modelar o ciclo completo da batelada da etoxilação para a produção de nonilfenol

9 EO (também conhecido por *nonilfenol 9.5 EO*, *NP95* ou *NP9*, INCI: nonoxynol 9). Um sistema de controle de pressão do reator e alimentação do EO foi implementado e o modelo desenvolvido foi comparado com dados de uma planta industrial.

1.1 Definição do problema

O iniciador nonilfenol ($C_{15}H_{24}O$) e o catalisador hidróxido de potássio (KOH) alimentam o reator do tipo VLR. Inicialmente, o sistema está a $140^{\circ}C$ e 2 kgf/cm^2 . Ambos são recirculados em *loop* e passam por um trocador de calor, de modo a alcançar a temperatura de início da reação ($165^{\circ}C$). Quando todo o nonilfenol é carregado no reator, o nitrogênio (N_2) é alimentado, visando pressurizar o equipamento até uma pressão de 3 kgf/cm^2 . Ao fim da pressurização, alimenta-se EO e a reação é iniciada. Na etapa reacional, a pressão do reator varia entre 3 e 14 kgf/cm^2 . A alimentação do EO ocorre em 3 estágios distintos de vazão e temperatura, conforme apresentados na Tabela 1.

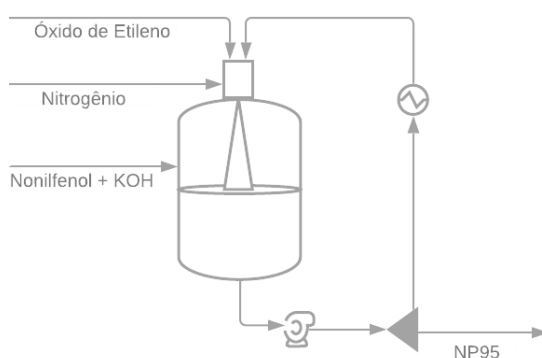
Tabela 1. Ciclo da batelada.

Estágios	1°	2°	3°
Massa Alimentada (kg)	2000	16150	1000
Vazão (kg/h)	7000	18000	5000
Temperatura ($^{\circ}C$)	165	170	175

Fonte: Autores.

A Figura 1 apresenta o fluxograma do processo. Neste trabalho, foi utilizado um sistema de troca térmica simplificado, capaz de fornecer ou remover energia ao reator. Industrialmente, esse sistema é mais complexo, mas está fora do escopo desse trabalho.

Figura 1. Fluxograma do processo de etoxilação do nonilfenol.



Fonte: Autores.

2. Metodologia

A metodologia deste trabalho é teórica-computacional. É avaliado o ciclo completo da batelada da etoxilação do nonilfenol para produção de nonilfenol 9 EO. A modelagem e simulação deste processo foram desenvolvidas no simulador de processos químicos Aspen Plus® e Aspen Plus Dynamics®. Inicialmente, foram definidos o modelo termodinâmico (Di Serio *et al.*, 1995) e a cinética, assim como os componentes da reação. Ao exportar a simulação para o software Aspen Plus Dynamics®, foram incluídas as condições e controles operacionais do estado transiente para avaliação da segurança do reator.

2.1 Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico é primordial na correta modelagem do processo. Os modelos UNIFAC, NRTL e Wilson foram avaliados para a reação de etoxilação do 4-nonilfenol por Santacesaria *et al.* (1995) e Di Serio *et al.* (1995). Segundo os autores, o método de Wilson é o mais adequado para calcular os coeficientes de atividade da fase líquida. A fase gasosa foi considerada ideal. As equações de Wilson para o cálculo dos coeficientes de atividade (γ_1 e γ_2) estão apresentadas nas Equações 1 e 2.

$$\ln\gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2\Lambda_{12}) + x_2 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (1)$$

$$\ln\gamma_2 = -\ln(x_1\Lambda_{21} + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2\Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1\Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (2)$$

As Equações 3 e 4 apresentam os cálculos dos parâmetros de interação binários Λ_{12} e Λ_{21} , de uma mistura nonilfenol + EO.

$$\Lambda_{12} = 4.010 + 1.797 \cdot 10^{-1} n_{EO} + 1.351 \cdot 10^{-2} n_{EO}^2 \quad (3)$$

$$\Lambda_{21} = 8.987 \cdot 10^{-1} - 4.423 \cdot 10^{-2} n_{EO} + 5.329 \cdot 10^{-4} n_{EO}^2 \quad (4)$$

onde x é a fração molar do componente na fase líquida e n_{EO} é o número médio de adutos de EO por mole de substrato hidrófobo ($n_{EO} = 9$). A dependência dos parâmetros de interação binários com relação à temperatura é desprezada (Di Serio *et al.*, 1995).

2.2 Densidade

O volume da mistura aumenta à medida que a reação de etoxilação ocorre. Então, é necessário saber como a densidade da fase líquida altera com a extensão da reação e a temperatura. Di Serio *et al.* (1995) estabeleceram uma correlação empírica que expressa a densidade em função da temperatura e o n_{EO} . Para polioxietilenos à base de nonilfenol com até 10 unidades de moléculas de EO, a função de densidade é dada pela seguinte equação:

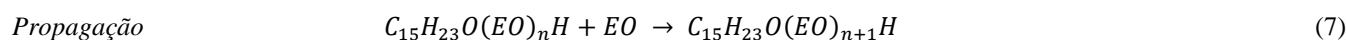
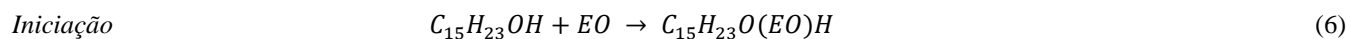
$$\rho = 950 + 23.3n_{EO} - 0.533n_{EO}^2 - 0.0638n_{EO}^3 - 0.65 \times (T - 273.15) \quad (5)$$

onde ρ é a densidade em kg/m^3 e T é a temperatura em Kelvin.

2.3 Cinética

O mecanismo reacional da etoxilação ocorre em quatro etapas: ativação, iniciação, propagação e transferência de próton. Nesta reação não existe uma etapa de término/finalização. Santacesaria *et al.* (2018) explica que como se trata de uma polimerização viva, a reação continua enquanto houver EO e catalisador presentes no reator. Neste mecanismo, a etapa determinante para a taxa de reação é a de abertura do anel do óxido utilizado, que ocorre na iniciação. Para a etoxilação do nonilfenol, a reação que se estabelece na abertura do anel é a polimerização aniônica (Santacesaria *et al.*, 1990).

Todo o mecanismo reacional de quatro etapas pode ser simplificado apenas para as etapas de iniciação e propagação. Sob condições em que o catalisador básico é utilizado, as taxas da reação e a distribuição dos produtos são influenciados pelas taxas relativas à essas duas etapas. Santacesaria *et al.* (1990) afirma que toda a propagação é idêntica do ponto de vista cinético, devido à similaridade na estrutura e basicidade do ânion etoxilado. Este esquema simplificado da etoxilação do nonilfenol é apresentado nas Equações 6 e 7. As unidades de óxido de etileno ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$) são denominadas EO nos equacionamentos.



A fim de simplificar a modelagem deste trabalho, foi realizada uma regressão de dados a partir de uma planta industrial para se obter um ajuste dos parâmetros cinéticos. Uma reação global foi utilizada (Equação 8), onde as etapas limitantes de iniciação e propagação são, agora, representadas por uma única taxa de reação direta de segunda ordem (Equação 9). A Tabela 2 apresenta os valores da equação de Arrhenius para o fator pré-exponencial e a energia de ativação obtidos após a regressão.



$$r = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \times [C_{15}H_{23}OH] \times [EO] \quad (9)$$

Tabela 2. Valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação ajustados.

<i>A</i> [m ³ /kmol.s]	<i>Ea</i> [kJ/mol]
1554066844	102.5126

Fonte: Autores.

2.4 Componentes e propriedades

Todas as espécies químicas utilizadas na simulação e as suas especificações estão apresentados na Tabela 3.

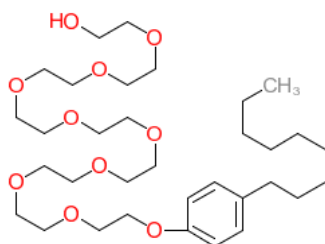
Tabela 3. Espécies químicas utilizadas na simulação.

Componentes	Fórmula	Identificação
4-Nonilfenol	C ₁₅ H ₂₄ O	NONYL
Óxido de etileno	C ₂ H ₄ O	EO
Nitrogênio	N ₂	N2
Nonilfenol 9 EO	C ₃₃ H ₆₀ O ₁₀	NP95

Fonte: Autores.

Apesar do extenso banco de dados do Aspen Plus®, alguns componentes e dados não estão disponíveis. É necessário fornecer a estrutura molecular e informações mínimas necessárias para que outras propriedades sejam calculadas. Este foi o caso do nonilfenol 9 EO, conforme apresentado na Figura 2. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de entrada: temperatura crítica (TC), pressão crítica (PC), parâmetro de Racket (ZKTZRA), massa molar (WM) e constantes A, B e C para cálculo da pressão de vapor (Patel e Young, 1993).

Figura 2. Molécula do nonilfenol 9 EO (Nonoxynol-9).



Fonte: Pubchem (2022).

Tabela 4. Propriedades físicas do nonilfenol 9 EO.

Parâmetros	Valores
TC (K)	886
PC (bar)	12.4
ZKTZRA	0.29523
WM (g/mol)	616.833
A	25.9423
B	-13542
C	135.42

Fonte: Patel e Young (1993).

As constantes de pressão de vapor A, B e C são para quando T em Kelvin e P em Pascal.

2.5 Alterações nos padrões de cálculos do Aspen Plus®

Foi necessário alterar o padrão de cálculo do Aspen Plus® para cálculo da entalpia de vaporização e densidade do nonilfenol 9 EO. Os parâmetros para o cálculo de densidade foram obtidos através de Di Serio *et al.* (1995) e os da entalpia de vaporização foram obtidos no site ChemSpider.

A Equação 10 é utilizada pelo Aspen Plus® para calcular a densidade:

$$Y = A + BT \quad (10)$$

Comparando as Equações 5 e 10, para o nonilfenol 9 EO tem-se que:

$$A = 950 + 23.3n_{EO} - 0.533n_{EO}^2 - 0.0638n_{EO}^3 \quad (11)$$

$$B = -0.65 \quad (12)$$

A entalpia de vaporização foi modificada para ser calculada através da seguinte equação:

$$\Delta_{vap}H_i^* = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 + \dots + C_{10i}T^9 \quad (13)$$

onde, $C_{1i} = 102.3$ kJ/kmol e os demais parâmetros são iguais a 0, e $i=EO$ (Chemspider, 2022).

A capacidade calorífica do gás ideal para o componente puro foi estimada, assim como o calor de formação do gás ideal e o volume molar do líquido. Essa estimativa foi realizada através da função *Estimation* do Aspen Plus®, utilizando o método de Joback.

Não foi necessário alterar a equação default do simulador para os parâmetros binários da equação de Wilson. No entanto, o formato apresentado pela literatura (Di Serio *et al.*, 1995) foi adaptado ao formato utilizado pelo Aspen Plus®:

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T + e_{ij}T^2 \quad (14)$$

de modo que:

$$a_{12} = \exp(\Lambda_{12}) \quad (15)$$

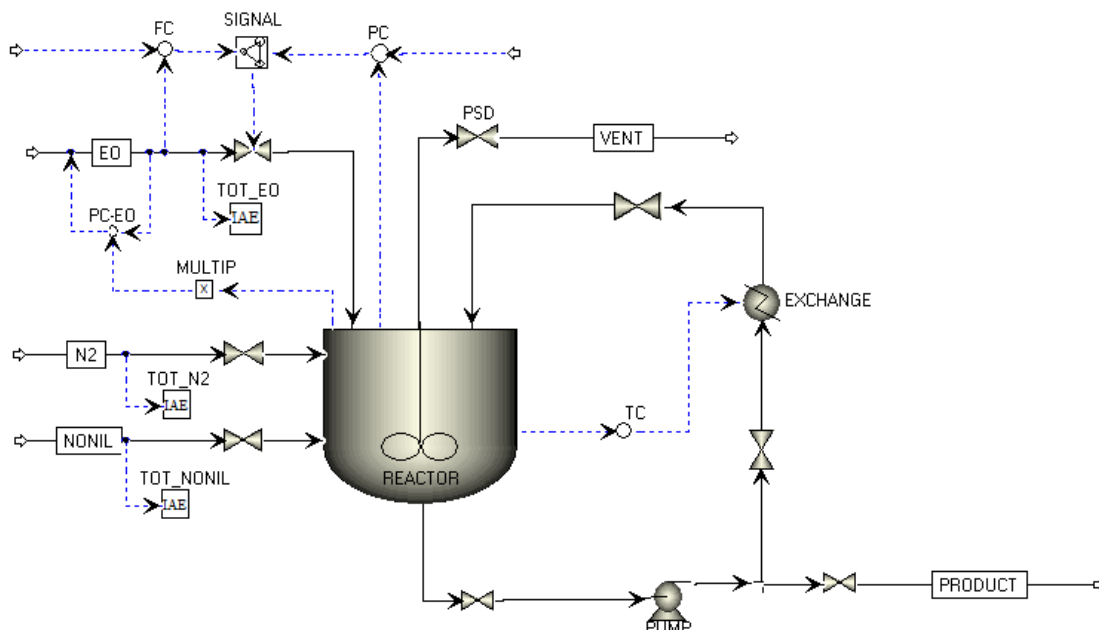
$$a_{21} = \exp(\Lambda_{21}) \quad (16)$$

onde Λ_{12} e Λ_{21} são os parâmetros apresentados nas Equações 3 e 4.

2.6 Simulação

Inicialmente, os parâmetros da simulação são modelados no Aspen Plus® para se obter a condição inicial do processo utilizando um CSTR. Informações da geometria do reator são necessárias: volume igual a 41.87m^3 , com diâmetro de 2.53m. O sistema de troca térmica foi simulado, utilizando um Heater, considerando transferência de calor constante. Após exportação do fluxograma para o Aspen Plus Dynamics®, controles de vazão, temperatura e pressão são implementados, conforme apresenta a Figura 3. O ciclo da batelada é implementado através de *scripts* e *tasks*. Mais informações sobre os controladores e blocos utilizados são encontrados na Tabela 5.

Figura 3. Sistema de controle do processo de etoxilação.



Fonte: Autores. Fonte: Autores.

Tabela 5. Informações dos blocos de controle.

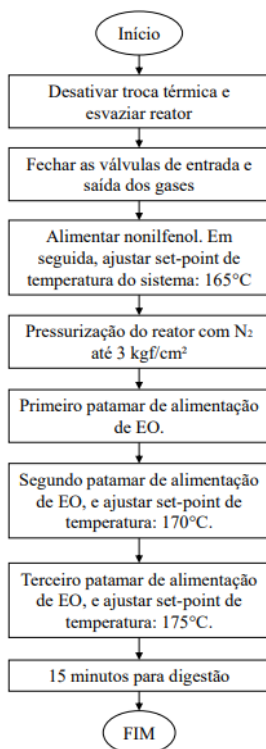
BLOCO	TIPO	DESCRIÇÃO
PC	PI	Controle de pressão do reator.
FC	PI	Controle de vazão da corrente de EO.
SIGNAL	Seletor de sinal	Alterna a escolha de sinal entre PC e FC para manipular a válvula da corrente de EO.
TC	PI	Controle de temperatura do reator.
PC-EO	PI	Controle da pressão da corrente de EO.
MULTIP	Multiplicador	Multiplica em 10% o valor da pressão do reator para indicar a PC-EO.
TOT_EO	IAE	Integral do erro absoluto da vazão de EO.
TOT_NONIL	IAE	Integral do erro absoluto da vazão de nonilfenol.
TOT_N2	IAE	Integral do erro absoluto da vazão de N ₂ .

Fonte: Autores.

2.6.1 Programação do ciclo da batelada

As *tasks* determinam um conjunto de instruções a serem seguidas. O *script* é um conjunto de instruções, escrito em Microsoft Visual Basic, para automatizar a configuração de uma simulação. A Figura 4 apresenta um resumo do algoritmo criado no *script* “Ciclo” para que a sequência da batelada fosse simulada de forma automática e ordenada; é uma representação do ciclo completo da batelada, desde o esvaziamento do reator para iniciar a alimentação de matéria-prima até a completa conversão do nonilfenol. A Tabela 6 relaciona o nome e a função de todas as *tasks* programadas, e suas atividades individuais.

Figura 4. Algoritmo do ciclo da batelada.



Fonte: Autores.

Tabela 6. Descritivo das *tasks*.

NOME DA TASK	FUNÇÃO
EMPTYREACTOR	Desativa a troca térmica e esvazia o reator.
CloseVent_N2	Fecha a válvula de nitrogênio e válvula PSD.
T165	Aumenta a temperatura de set-point para 165°C.
FNONIL	Alimenta o reator com o nonilfenol.
T_FEEDNONIL	Ativa as <i>tasks</i> T165 e FNONIL simultaneamente.
PRESSURIZE	Pressuriza o reator até uma pressão de 3 kg/cm ² .
PatamarEO_1	Primeiro patamar de alimentação de EO.
T170	Aumenta a temperatura de set-point para 170°C.
PatamarEO_2	Segundo patamar de alimentação de EO.
T175	Aumenta a temperatura de set-point para 175°C.
PatamarEO_3	Terceiro e último patamar de alimentação de EO.
FEED_EO	Ativa o controle de pressão de PC-EO e chama as <i>tasks</i> PatamarEO_1, PatamarEO_2, PatamarEO_3, T170 e T175 de forma ordenada. Por fim aguarda-se 15 minutos (digestão).
DELTA_P_OK	Controle de pressão para quando $\Delta P > 0$.
DETA_P_FAIL	Controle de pressão para quando $\Delta P < 0$.

Fonte: Autores.

2.6.2 Controles de pressão e vazão e variáveis de restrição

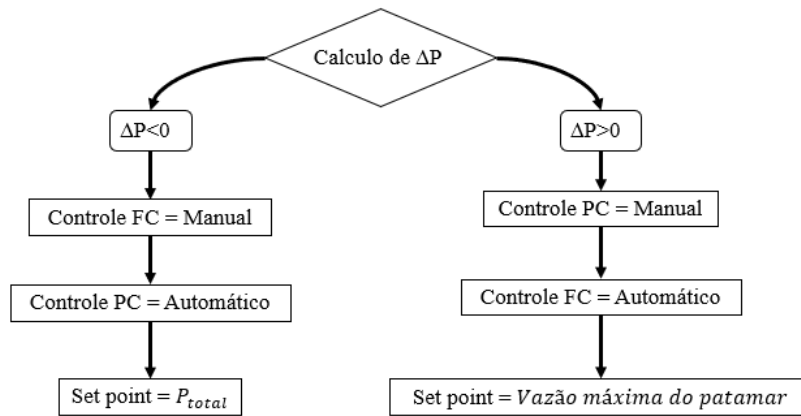
O controle de pressão para esse processo está associado diretamente à concentração de EO no reator. Dessa forma, um controle foi implementado para manter a pressão real do reator sempre menor que a pressão limite de operação do sistema. Uma sequência de cálculos foi desenvolvida para coordenar o controle da pressão do reator e da vazão da corrente de óxido de etileno. Esses cálculos objetivam manter o reator sempre em atmosfera não explosiva e sob condições inertes. Ou seja, a quantidade de EO no reator é sempre menor do que a quantidade limite para tornar a atmosfera do sistema explosiva. A sequência de cálculos é desenvolvida com base na geometria do reator, reagentes e produtos presentes e suas pressões parciais máximas e reais.

As principais ações do controle ocorrem quando a *task FEED_EO* é executada pelo *script*. Essas variáveis são calculadas para se obter o valor de ΔP , que é a variação entre a pressão limite de operação (P_{total}) e a pressão real do reator (P_{reator}). O cálculo para obtenção de ΔP é descrito de forma simplificada na Equação 17:

$$\Delta P = P_{total} - P_{reator} \quad (17)$$

Quando $\Delta P > 0$, DELTA_P_OK é ativada, e a injeção de EO aumenta até que se alcance o patamar de vazão desejado; nesse caso, o controle FC é acionado pelo seletor de sinal (SIGNAL) o colocando em automático e colocará o controle PC em manual. Se $\Delta P < 0$, DETA_P_FAIL é ativado, e a injeção de EO deve diminuir e o controle PC é acionado para o automático e FC irá para o manual. O set point de PC será sempre P_{total} e o set point de FC será a vazão máxima do patamar. A Figura 5 apresenta o algoritmo para escolha de qual controlador irá atuar no processo.

Figura 5. Controle de pressão e vazão de EO.



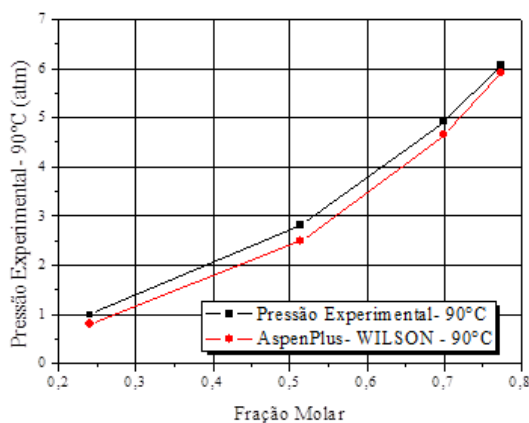
Fonte: Autores.

3. Resultados e Discussão

Ao criar a molécula do Nonilfenol 9 EO, foi avaliado se os cálculos e estimativas realizadas no simulador estavam coerentes com dados da literatura. Portanto, foi realizada uma avaliação em relação aos dados experimentais obtidos por Patel e Young (1993). Foram avaliados os diagramas P-x, a temperaturas fixas de 90, 110 e 130°C, conforme mostram as Figuras 6, 7 e 8.

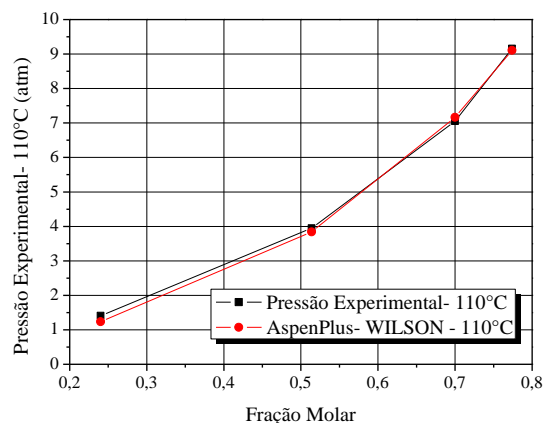
Pode-se observar que os valores obtidos pelo Aspen Plus® estão bem próximos dos experimentais, obtendo-se um erro médio de 9.75% para a temperatura de 90°C. Para a temperatura de 110°C, o erro apresentado foi de 4.37%, e 5.69% para a temperatura de 130°C.

Figura 6. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 90°C.



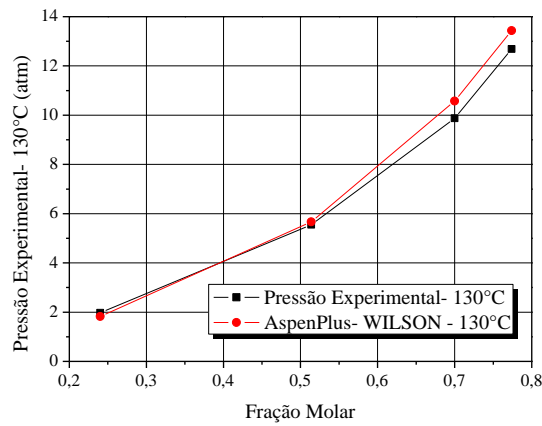
Fonte: Autores.

Figura 7. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 110°C.



Fonte: Autores.

Figura 8. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 130 °C.

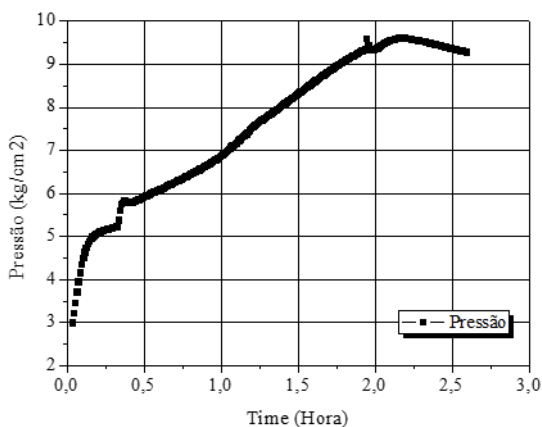


Fonte: Autores.

A partir da programação e simulação do ciclo completo da batelada, os perfis de pressão, ΔP e de temperatura foram avaliados.

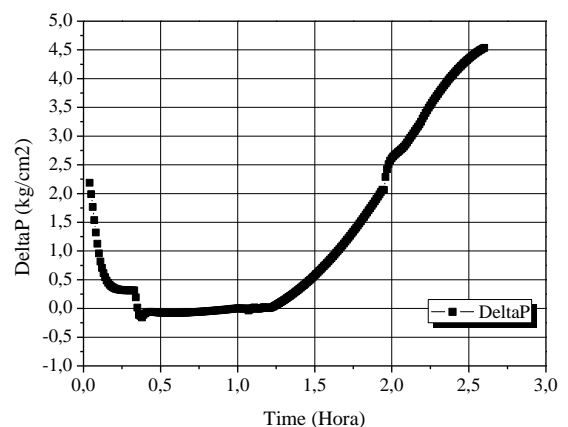
A Figura 9 apresenta o perfil de pressão do reator. Qualitativamente, a pressão apresenta a mesma tendência do perfil obtido na indústria: o pico máximo a 9,6 kg/cm² e um pico suave entre 0,2 e 0,5 horas. No perfil de ΔP (Figura 10), entre 0,35 horas e 1,15 horas, há uma troca de controles (FC e PC) até se obter a estabilidade e manter apenas o controle FC ativo. Essa troca de ação entre um controlador e outro é uma estratégia que visa manter a segurança da operação do processo: embora o EO seja necessário para a reação, ele também deve ser dosado cautelosamente, devido à sua natureza instável e explosiva. O perfil de temperatura é apresentado na Figura 11. Foi obtido uma conversão 100% de nonilfenol em NP95.

Figura 9. Perfil de pressão.



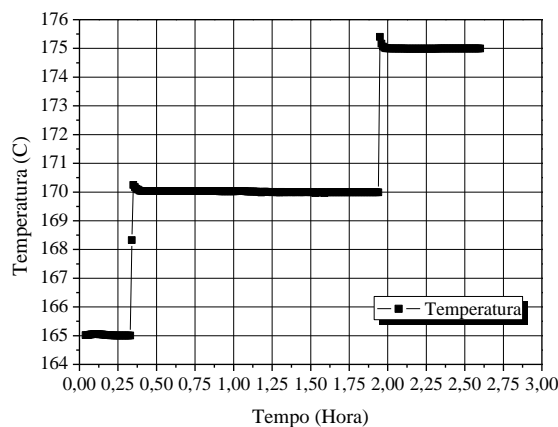
Fonte: Autores.

Figura 10. Perfil do cálculo de ΔP .



Fonte: Autores.

Figura 11. Perfil de temperatura.



Fonte: Autores.

4. Conclusões

A modelagem do ciclo da batelada da etoxilação foi realizada e investigada em um reator semi-batelada. O principal resultado deste trabalho é a utilização do controle de pressão e vazão, que reflete na condição de operação segura do reator de etoxilação. Os resultados obtidos a partir da simulação no regime transiente mostraram que o controle a partir da resposta de ΔP é eficaz, fazendo com que a pressão do reator permaneça controlada e menor que as pressões limites do sistema, protegendo o reator de uma atmosfera explosiva. Além disso o perfil de pressão obtido mostrou-se semelhante ao alcançado industrialmente.

Como trabalhos futuros, recomenda-se o aprofundamento dos estudos cinéticos, a inclusão do mecanismo de reação completo e inclusão do efeito da transferência de massa que ocorre nesta reação.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro para construção deste trabalho.

Referências

- Chemspider (2022). Nonoxynol-9. <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.65319.html?rid=f4d33815-fcac-4049-b7f6-a5c3cbe30c22>
- Chiu, Y. N. (2005). Ethoxylation reactor modelling and design (Doctoral dissertation, Swinburne University of Technology, Faculty of Engineering and Industrial Sciences, Centre for Micro-Photonics).
- Chiu, Y. N., Naser, J., Ngian, K. F., & Pratt, K. C. (2008). Numerical simulations of the reactive mixing in a commercially operated stirred ethoxylation reactor. *Chemical engineering science*, 63(11), 3008-3023.
- Chiu, Y. N., Naser, J., Ngian, K. F., & Pratt, K. C. (2009). Computation of the flow and reactive mixing in dual-Rushton ethoxylation reactor. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48(5), 977-987.
- Chiu, Y. N., Naser, J., Easton, A., Ngian, K. F., & Pratt, K. C. (2010). Kinetics of a catalyzed semi-batch ethoxylation of nonylphenol. *Chemical engineering science*, 65(3), 1167-1172.
- Di Serio, M., Tesser, R., Felippone, F., & Santacesaria, E. (1995). Ethylene oxide solubility and ethoxylation kinetics in the synthesis of nonionic surfactants. *Industrial & engineering chemistry research*, 34(11), 4092-4098.
- Di Serio, M., Tesser, R., & Santacesaria, E. (2005). Comparison of different reactor types used in the manufacture of ethoxylated, propoxylated products. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(25), 9482-9489.
- Gustin, J. L. (2001). Safety of ethoxylation reactions. *Loss prevention bulletin-institution of chemical engineers*, 157, 11-18.

- Khuu, S. M., Romagnoli, J. A., Bahri, P. A., & Weiss, G. (1998). Dynamic simulation and control of an industrial surfactant reactor. *Computers & chemical engineering*, 22, S715-S718.
- Khuu, S. M., Rodriguez, J. A., Romagnoli, J. A., & Ngian, K. F. (2000). Optimisation and control of an industrial surfactant reactor. *Computers & Chemical Engineering*, 24(2-7), 863-870.
- Patel, N. C., & Young, M. A. (1993). Measurement and prediction of vapor-liquid equilibria for a reactive system: application to ethylene oxide+ nonyl phenol. *Fluid phase equilibria*, 82, 79-92.
- Pekalski, A. A., Zevenbergen, J. F., Braithwaite, M., Lemkowitz, S. M., & Pasma, H. J. (2005). Explosive decomposition of ethylene oxide at elevated condition: effect of ignition energy, nitrogen dilution, and turbulence. *Journal of hazardous materials*, 118(1-3), 19-34.
- Pubchem (2022). Nonoxynol-9. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nonoxynol-9>
- Salzano, E., Di Serio, M., & Santacesaria, E. (2007). The role of recirculation loop on the risk of ethoxylation processes. *Journal of loss prevention in the process industries*, 20(3), 238-250.
- Santacesaria, E., Di Serio, M., Lisi, L., & Gelosa, D. (1990). Kinetics of nonylphenol polyethoxylation catalyzed by potassium hydroxide. *Industrial & engineering chemistry research*, 29(5), 719-725.
- Santacesaria, E., Diserio, M., & Tesser, R. (1995). Role of ethylene oxide solubility in the ethoxylation processes. *Catalysis today*, 24(1-2), 23-28.
- Santacesaria, E., Di Serio, M., & Iengo, P. (1999). Kinetics and reactor simulation for polyethoxylation and polypropoxylation reactions. In *Studies in Surface Science and Catalysis* (Vol. 122, pp. 267-274). Elsevier.
- Santacesaria, E., Tesser, R., & Di Serio, M. (2018). Polyethoxylation and polypropoxylation reactions: Kinetics, mass transfer and industrial reactor design. *Chinese journal of chemical engineering*, 26(6), 1235-1251.
- Schick, M. J. (1987). Nonionic surfactants. *Surfactant Science Series*, 23.
- Zhang, R., Wu, S., Lu, R., & Gao, F. (2014). Predictive control optimization based PID control for temperature in an industrial surfactant reactor. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 135, 48-62.