



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**CONDIÇÕES DE SEGURANÇA PARA A ETOXILAÇÃO DE NONILFENOL EM UM
REATOR SEMI-BATELADA**

HELOÍSA DO NASCIMENTO SOUZA

Campina Grande-PB, Fevereiro de 2022

**CONDIÇÕES DE SEGURANÇA PARA A ETOXILAÇÃO DE NONILFENOL EM UM
REATOR SEMI BATELADA**

HELOÍSA DO NASCIMENTO SOUZA

Dissertação de Mestrado apresentada à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito necessário para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadora: Karoline Dantas Brito

Campina Grande-PB, Fevereiro de 2022

S729c

Souza, Heloísa do Nascimento.

Condições de segurança para a etoxilação de nonilfenol em um reator semi batelada / Heloísa do Nascimento Souza. – Campina Grande, 2022.
93 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.

“Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito”.

Referências.

1. Modelagem e Simulação de Processos. 2. Engenharia Química. 3. Etoxilação. 4. Óxido de Etileno. 5. Nonilfenol. 6. Surfactantes não iônicos. 7. Aspen Plus Dynamics®. I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.

CDU 66.011(043)

**CONDIÇÕES DE SEGURANÇA PARA A ETOXILAÇÃO DE NONILFENOL EM UM
REATOR SEMI BATELADA**

HELOÍSA DO NASCIMENTO SOUZA

Dissertação apresentada em 04 de Fevereiro de 2022.

Banca examinadora:



Karoline Dantas Brito

Orientadora



Wagner Brandão Ramos

Componente da banca



Vimário Simões Silva

Componente da banca

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, irmão e avós por serem minha fortaleza e fonte inesgotável de amor.

AGRADECIMENTOS

A Deus por tanto fazer por mim e pelos que amo, pelas bênçãos e graças recebidas diariamente e pela força e discernimento para chegar até aqui.

Ao meu pai Fassanaro, pelo seu amor e por ser meu grande incentivador e amigo. A minha mãe Madalena, pela força e proteção constante, por seu amor incondicional e cuidado. Ao meu irmão Lucas por sua amizade e apoio.

Aos meus avós Geraldo e Inês por serem minha fonte de inspiração, fortaleza e abrigo.

A todos os familiares que me apoiaram verdadeiramente nessa jornada.

A Danyelle e Nayana por serem amigas, parceiras e irmãs, por estarem comigo em todos os momentos, mesmo na distância.

Aos amigos do LARCA representados por Carla, Bia, Lucas e Neto, por me ajudarem sempre que os procurei, e por terem sido essenciais na construção da minha formação.

Aos amigos que estiveram comigo, sempre me apoiando e incentivando nessa caminhada que resolvi trilhar, aqui representados por Ana Beatriz, Gabriela, Paloma, Maria Fernanda, Letícia e Rayssa.

A todos os professores do PPGEQ, que tanto contribuem para minha formação acadêmica.

A minha orientadora Karoline, por ter acreditado em meu potencial, por cada reunião, acompanhamento e conexão criada e por ser fonte de inspiração para realização dos meus sonhos.

A CAPES pelo auxílio financeiro.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

*Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.
(Eclesiastes 3:1)*

SOUZA, HELOÍSA DO NASCIMENTO. **Condições de segurança para a etoxilação de nonilfenol em um reator semi-batelada.** 2022, p. 93. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2022.

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®.

SOUZA, HELOÍSA DO NASCIMENTO. **Safety conditions for nonylphenol ethoxylation in a semi-batch reactor.** 2022, p. 93. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2022.

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®.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação da estrutura dos tipos de surfactantes.....	22
Figura 2. Molécula do 4-Nonilfenol.	24
Figura 3. Molécula do óxido de etileno.	25
Figura 4. Tipos de reator semi-batelada utilizados industrialmente na reação de etoxilação. a) Reator de tanque agitado; b) VLR; c) STLR	30
Figura 5. Distribuição normal de um nonilfenol polietoxilado. As barras são os valores experimentais, e a linha é a distribuição de Poisson.	33
Figura 6. Fluxograma do processo real.....	37
Figura 7. Fluxograma para seleção de modelo termodinâmico no Aspen Plus®.....	42
Figura 8. Algoritmo de simulação de um processo de etoxilação em um reator semi-batelada usando o Aspen Plus® e Aspen Plus Dynamics®.	51
Figura 9. Molécula do nonilfenol 9 EO (Nonoxynol-9).	52
Figura 10. Especificando o modelo termodinâmico no Aspen Plus®.	53
Figura 11. Alteração do padrão de cálculo da densidade e calor de vaporização do componente do Aspen Plus®.	54
Figura 12. PFD do processo em Aspen Plus®.....	56
Figura 13. PFD completo no Aspen Plus Dynamics®.	58
Figura 14. Algoritmo do ciclo da batelada.	60
Figura 15. Controle de pressão e vazão de EO.	62
Figura 16. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 90 °C.....	64
Figura 17. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 110 °C.....	64
Figura 18. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 130 °C.....	64
Figura 19. Perfil de pressão batelada 1.	65
Figura 20. Perfil de pressão batelada 2.	65
Figura 21. Perfil de pressão batelada 3.	66
Figura 22. Perfil de pressão batelada 4.	66
Figura 23. Perfil de pressão	68

Figura 24. Perfil do cálculo de ΔP	68
Figura 25. Perfil de temperatura	68
Figura 26. Task EMPTYREACTOR.....	78
Figura 27. Task CloseVent_N2	78
Figura 28. Task T_FEEDNONIL.....	78
Figura 29. Task PRESSURIZE.....	79
Figura 30. Task DELTA_P_OK.....	79
Figura 31. Task DELTA_P_FAIL.....	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades físicas do 4-Nonilfenol.	24
Tabela 2. Patamares de injeção de EO	37
Tabela 3. Espécies químicas utilizadas na simulação.	52
Tabela 4. Propriedades físicas do NP-95	53
Tabela 5. Valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação encontrados.	57
Tabela 6. Informações dos blocos de controle.	58
Tabela 7. Descritivo das tasks.	61
Tabela 8. Cargas de alimentação e produto em kmol.	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a	Área específica da interface
Λ	Parâmetro de interação binário
A	Fator pré-exponencial
Aspen	Sistema Avançado de Engenharia de Processos
$C_1 - C_{10}$	Grupos carbônicos com 1 a 10 unidades
$C_{15}H_{24}O$	4-Nonilfenol
$C_{15}H_{23}OH$	4-Nonilfenol
$C_{15}H_{23}O(EO)_9H$	Nonoxynol-9
C_p	Capacidade calorífica
C_{ps}	Capacidade calorífica da solução
CSTR	Reator tanque agitado contínuo
DECHEMA	Sociedade para Engenharia Química e Biotecnologia
E_a	Energia de ativação
E_i	Energia das espécies
EO	Óxido de etileno
\hat{E}_{sist}	Energia total
F_i	Fluxo das espécies
H	Hidrogênio
H^0	Entalpia padrão
H_2O	Água
H_i	Entalpia das espécies
J	Taxa de transferência de massa
KOH	Hidróxido de potássio
k_L	Coefficiente de transferência de massa gás-líquido
k_i	Constante de velocidade da iniciação
k_p	Constante de velocidade da propagação
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de sódio
n_{EO}	Número moléculas de óxido de etileno

Ni	Número de moles das espécies
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia
NP4EO	Nonoxynol-4
NP9EO	Nonoxynol-9
NP95	Nonoxynol-9
Nonilfenol	4-Nonilfenol
O	Oxigênio
P	Pressão
PC	Pressão crítica
PFD	Process Flowsheets Diagrams
\dot{Q}	Taxa de energia transferida para o sistema
r_A	Taxa de reação
Rbatch	Reator batelada
RKS	Redlich-Kwong-Soave
RXH	Iniciador (substrato orgânico)
S	Enxofre
S_N2	Mecanismo de reação de substituição nucleofílica
STLR	Spray Tower Loop Reactor
t	Tempo
T	Temperatura
TC	Temperatura crítica
T_0	Temperatura inicial
T_r	Temperatura de referência
V	Volume
VLR	Venturi Loop Reactor
WM	Peso molecular
\dot{W}_s	Trabalho realizado pelo sistema sobre as vizinhanças
$[EO]_b$	Concentração de óxido de etileno na fase líquida
$[EO]_i$	Concentração de óxido de etileno na interface
[RXH]	Concentração do substrato
$[RX(EO)_iH]$	Concentração do oligômero com n_{EO}
$[RX(EO)_i^-]$	Concentração do oligômero com n_{EO} carregado

$[RX^-]$	Concentração do substrato carregado
γ	Coeficiente de atividade
ρ	Densidade
δ	Constante para cálculo de acidez

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	17
Introdução	17
1.1 Contextualização	18
1.2 Objetivos e Organização da Dissertação	19
CAPÍTULO 2	21
Revisão de Literatura	21
2.1 Surfactantes	22
2.1.1 Nonilfenóis Etoxilados	23
2.2 Óxido de Etileno	25
2.2.1 Perigos do Óxido de Etileno	26
2.2.2 Acidentes e Precauções.....	27
2.3 Processos da Reação de Etoxilação	28
2.3.1 Definições do Processo	28
2.3.2 Tipos de Reatores.....	30
2.3.3 Catalisadores	31
2.3.4 Distribuição de Cadeias	32
2.4 Etoxilação do Nonilfenol	33
2.5 Estudo de Caso	36
CAPÍTULO 3	38
Modelagem	38
3.1 Equacionamento de um Reator Semi-Batelada	39
3.2 Modelo Termodinâmico	41
3.3 Modelagem Cinética	43
3.3.1 Mecanismo de Reação	43
3.4 Densidade	47
CAPÍTULO 4	48
Simulação	48
4.1 Softwares Aspen®	49
4.1.1 Aspen Plus®	49

4.1.2 Aspen Plus Dynamics®	50
4.2 Algoritmo	50
4.3 Regime estacionário	51
4.3.1 Componentes e Propriedades	51
4.3.2 Definição do Modelo Termodinâmico.....	53
4.3.3 Alterações nos Padrões de Cálculos do Aspen Plus®	53
4.3.4 Estudo preliminar no Aspen Plus® com modelo RBatch.....	55
4.4 Regime Transiente	57
4.4.1 Exportação do Aspen Plus® para o Aspen Plus Dynamics®.....	57
4.4.2 Programação do Ciclo da Batelada.	59
4.4.3 Controle de pressão e vazão e variáveis de restrição.....	61
 CAPÍTULO 5	 63
Resultados e Discussões	63
5.1 Resultados do estudo preliminar no Aspen Plus®.....	64
5.2 Ciclo completo da batelada com RCSTR, no Aspen Plus Dynamics®	67
 CAPÍTULO 6	 69
Conclusões	69
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	 71
APÊNDICES	76
Apêndice 1	77
<i>Tasks</i>	77
Apêndice 2	80
Artigo	80

CAPÍTULO 1

Introdução

1.1 Contextualização

A reação de etoxilação ocorre entre o óxido de etileno gasoso (EO) e uma molécula orgânica (iniciador) contendo um hidrogênio móvel, como é o caso dos álcoois graxos, alquilfenóis, ácidos graxos, mercaptanos e alquilamidas. Como produto pode-se obter os surfactantes não iônicos e/ou polímeros, a depender da molécula orgânica empregada. Os surfactantes não iônicos possuem características emulsificantes e excelente solubilidade em água fria e não complexam com cátions multivalentes, além de serem excelentes dispersantes e formadores de espuma (SCHICK, 1987).

Devido à instabilidade térmica e à alta reatividade do EO, 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). Para garantir a segurança, os processos que lidam com o EO, requerem cuidados no seu manuseio e geralmente operam em uma faixa de temperatura de 100 a 200 °C e em pressões que vão até aproximadamente 15 kg/cm² (PEKALSKI, 2005).

A etoxilação pode ser realizada em um reator de tanque agitado, no entanto este pode resultar em problemas relacionados à segurança e produtividade da planta devido às limitações da transferência de massa e de calor existentes em reatores de tanque agitado: como a reação ocorre de forma muito rápida, o EO pode se decompor na fase gasosa, gerando uma reação altamente exotérmica e incontrolável. Para evitar esses problemas, 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, o que significa reduzir ou eliminar o perigo 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).

Tanto a pressão quanto a temperatura são variáveis que influenciam significativamente o processo. Durante a operação, altas temperaturas de processo e pressões parciais do EO elevadas fazem com que a taxa global da reação aumente, todavia, exceder o limite superior de temperatura pode originar instabilidade ao reator e afetará negativamente a cor do produto desejado. Assim, se faz necessário um processo de troca térmica eficiente e seguro para manter

a faixa de temperatura requerida durante a reação. (KHUU *et al.*, 2000; SANTACESARIA *et al.*, 2018).

Faz-se também necessário controle de pressão do reator e de vazão na corrente de óxido de etileno: 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 manter o sistema em seus níveis de segurança. Portanto, a vazão de EO e a pressão de projeto também são variáveis fundamentais 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, que apresenta desempenho superior, quando comparado aos modelos tradicionais.

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.

1.2 Objetivos e Organização da Dissertação

Ainda há escassez de estudos que modelem a etoxilação do nonilfenol em simuladores de processos químicos, em especial quando se trata de controles de segurança de pressão que

sejam efetivos. Sendo assim, esse trabalho propõe-se a modelar e simular o ciclo da batelada da etoxilação entre o óxido de etileno e o nonilfenol, desenvolvendo e avaliando controladores no regime transiente para operação segura do reator, validando os resultados com dados industriais. Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- 1) Modelar o processo de etoxilação no simulador estacionário *Aspen Plus*® e posteriormente exportá-lo para o *Aspen Plus Dynamics*®, que irá operar no estado transiente, permitindo uma melhor avaliação do comportamento da planta industrial;
- 2) Incluir sistemas de controle de temperatura e pressão para evitar instabilidade e até mesmo explosões no sistema, devido à presença do óxido de etileno na reação.
- 3) Obter perfis de temperatura, pressão e variação de pressões, que representem o processo em estudo, e compará-los a dados industriais.

No Capítulo 2, é delineada a revisão bibliográfica onde estão presentes os principais tópicos que são abordados neste trabalho de dissertação, o que inclui os surfactantes não iônicos, o processo da reação da etoxilação, a reação específica para o nonilfenol, bem como a influência do óxido de etileno neste processo, a importância dos etoxilados produzidos e o estudo de caso do presente trabalho.

No Capítulo 3 é apresentada a modelagem matemática de reatores semi-batelada em regime estacionário e transiente; o modelo termodinâmico e cinético utilizado e a influência da densidade neste processo.

No Capítulo 4 é abordada a modelagem e simulação do processo nos softwares *Aspen Plus*® e *Aspen Plus Dynamics*® e seus respectivos regimes de operação, além das adaptações realizadas no modelo.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos neste trabalho de dissertação, a partir dos objetivos gerais e específicos. Os resultados são discutidos e interpretados, a fim de avaliar o processo estudado.

Por fim, o Capítulo 6 apresenta as conclusões desse estudo, e as sugestões para os trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão de Literatura

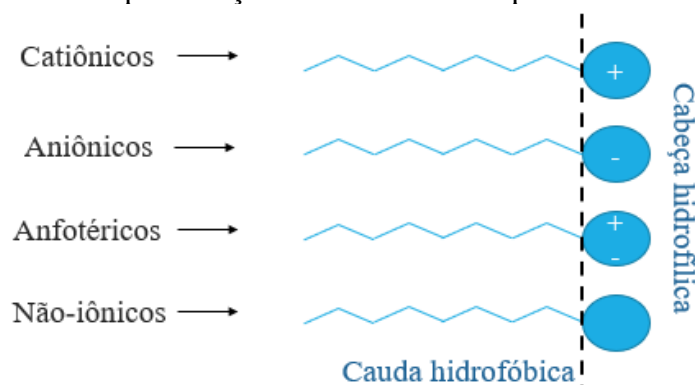
2.1 Surfactantes

Os surfactantes ou tensoativos, como também são denominados, possuem grande influência na economia mundial e são empregados em inúmeros processos. Os primeiros surfactantes de aplicação geral, tradicionalmente classificados como sintéticos, foram desenvolvidos na Alemanha durante a Primeira Guerra Mundial para ajudar a superar a escassez de gorduras animais e vegetais disponíveis (MYERS, 2020).

Os surfactantes possuem uma porção hidrofóbica (parte apolar) e outra hidrofílica (parte polar), o que reduz a tensão superficial de seu solvente, bem como a tensão interfacial entre esse solvente e outros meios, através da orientação de suas moléculas na interface entre dois meios distintos (AMARAL, 2007). Um exemplo da redução de tensão superficial (ou interfacial), é entre uma mistura água/óleo (ou óleo/água) onde, sem a ação dos surfactantes, uma interação entre esses componentes não seria possível.

Atualmente, sua utilização na ciência e na indústria é vasta, variando de processos primários (como na recuperação e purificação de matérias-primas das indústrias de mineração e petróleo), até na melhoria da qualidade de produtos acabados (como tintas, cosméticos, produtos farmacêuticos e alimentos) (MYERS, 2020). Os surfactantes, podem ser classificados em 4 tipos, como apresentado na Figura 1:

Figura 1. Representação da estrutura dos tipos de surfactantes



Fonte: Construído pela autora.

- *Catiônicos*: Moléculas de superfície ativa que carrega uma carga positiva na porção ativa – se dissociam formando cátions;

- *Aniônicos*: Moléculas tensoativas que carregam uma carga negativa na porção ativa da molécula – se dissociam formando ânions;
- *Anfotéricos*: Espécies tensoativas que podem ser catiônicas ou aniônicas dependendo do pH da solução;
- *Não iônicos*: Surfactantes que não carregam carga elétrica – não se dissociam formando íons.

O foco deste trabalho são os surfactantes não iônicos. Sua característica de neutralidade, faz com que, possuam uma natureza química superior aos outros tipos de surfactantes, tornando-os muito úteis em misturas e combinações químicas (CHIU, 2005). Os surfactantes não iônicos possuem características emulsificantes, excelente solubilidade em água fria, não complexam com cátions multivalentes, e são eficazes em uma ampla faixa de pH, além de serem excelentes dispersantes e formadores de espuma (SCHICK, 1987). A sua solubilidade em água é derivada da presença de funcionalidades polares, capazes de realizar uma interação significativa entre as ligações de hidrogênio e a água (por exemplo, polioxietileno e poliglicidóis) (MYERS, 2020).

Devido todas essas utilidades, os surfactantes não iônicos geram grande impacto na economia. De acordo com o *Market Research Future*® (2021), o mercado global de surfactantes não iônicos foi responsável por quase 50% da produção total de surfactantes e foi avaliado em US\$ 23 bilhões em 2018, e esses números só tendem a crescer.

Mesmo com o desenvolvimento dos surfactantes desde a década de 1910, o primeiro estudo detalhado da classe de compostos não iônicos, com propriedades tensoativas, originou-se no trabalho de C. Schöller, em 1930 (SCHÖNFELDT, 1969). Atualmente, os surfactantes não iônicos são produzidos industrialmente por reações de etoxilação catalisadas por bases e componentes hidrofóbicos. São utilizados em diversos setores como o químico, petroquímico, farmacêutico e têxtil. No entanto, seu principal uso vem da área de detergentes e de formulação de produtos de higiene pessoal (AMARAL, 2007).

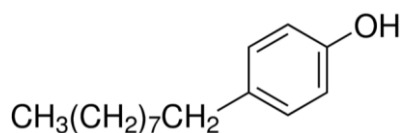
2.1.1 Nonilfenóis Etoxilados

Os nonilfenóis etoxilados, são uma classe do grupo mais amplo de compostos conhecidos como alquilfenóis etoxilados. Os alquilfenóis etoxilados são um grupo de

surfactantes não iônicos produzidos a partir de alquilfenóis e óxido de etileno (EO), e vem sendo utilizados há mais de 40 anos (ACT, 1999).

O 4-nonilfenol (nonilfenol) é um intermediário químico, pertencente à família dos alquilfenóis. É um composto de um anel fenol ligado a um grupo nonil lipofílico linear ou, mais comumente, ramificado (ACT, 1999). O nonilfenol é o alquilfenol mais utilizado na síntese de etoxilatos à base de alquilfenol (Schick, 1967), como a exemplo do nonoxynol-4 (nonilfenol 4 EO) e do nonoxynol-9 (nonilfenol 9 EO ou NP95). Sua molécula é apresentada na Figura 2 e algumas de suas propriedades são mostradas na Tabela 1.

Figura 2. Molécula do 4-Nonilfenol.



Fonte: Sigma Aldrich, 2022.

Tabela 1. Propriedades físicas do 4-Nonilfenol.

Propriedade	4-Nonilfenol
Nomes	NP, p-nonilfenol, nonilfenol
Fórmula molecular	C ₁₅ H ₂₄ O
Peso molecular (g/mol)	220,35
Densidade (g/cm ³)	0,953
Forma física a 25 °C	Líquida
Ponto de bolha (°C) - à 1 atm	310

Fonte: Act, 1999 e Chiu, 2005.

Os nonilfenóis etoxilados, produzidos a partir do nonilfenol, podem ter uma molécula que possui entre 1 e 100 unidades de óxido de etileno, a depender das condições de reação que é utilizada. A quantidade de adutos – unidades – de EO irá variar de acordo com a finalidade do produto requerido (ACT, 1999).

Esses produtos têm inúmeras aplicações, são elas: equipamentos de limpeza; polimento de fibras; agentes umectantes e desumectantes; tingimento; limpeza e condicionamento de feltro de máquina e acabamento de produtos etc. Os nonilfenóis etoxilados também são usados

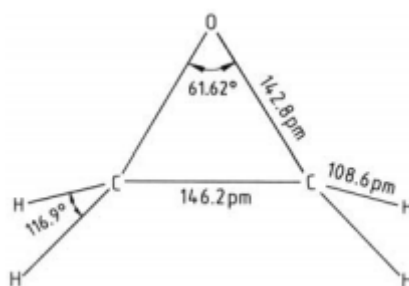
em uma ampla gama de produtos de consumo, incluindo cosméticos, produtos de limpeza e tintas (ACT, 1999).

Dependendo das propriedades exatas exigidas para uma aplicação, o tamanho do grupo hidrofílico é cuidadosamente controlado para atingir o grau necessário de solubilidade. Com 4 unidades de óxido de etileno, o etoxilado ainda é insolúvel em água; com 6-7 unidades é completamente solúvel em água à temperatura ambiente; e entre 8 e 12 unidades exibe excelente detergência (DAVIDSOHN E MILWIDSKY, 1987). Na literatura, os nonilfenóis etoxilados mais citados são o nonilfenol 4 EO e nonilfenol 9 EO, e possuem o conjunto de dados disponível mais completo (SANTACESARIA *et al.* 1990, DI SERIO *et al.*, 1995, PATEL e YOUNG, 1993).

2.2 Óxido de Etileno

O óxido de etileno (EO) é o éter cíclico mais simples, e um dos intermediários químicos mais versáteis, tornando-se essencial para a indústria. Também chamado epóxi-etano, óxido de eteno e oxirano, o EO possui uma molécula composta por um oxigênio conectado a uma estrutura triangular, onde a ligação C-C é curta e os ângulos são altamente tensionados. Essa tensão faz com que o anel possa ser aberto facilmente, tornando sua molécula instável e muito reativa (PEKALSKI, 2005; REBSDAT e MAYER, 2012). A Figura 3 apresenta a estrutura da molécula do óxido de etileno, e seus ângulos.

Figura 3. Molécula do óxido de etileno.



Fonte: Rebsdats e Mayers, 2012.

A primeira pessoa a descrever o óxido de etileno foi Wurtz em 1859. Mas, apenas em 1914, a produção industrial do óxido de etileno, a partir da cloridrina (2-cloroetanol) e um

catalisador básico (hidróxido de potássio), teve início, sendo esse processo baseado no descrito por Wurtz. A oxidação catalítica direta do etileno, que é utilizada na produção do EO atualmente, foi descoberta em 1931 por Lefort, e gradualmente substituiu o processo da cloridrina (ETHYLENE OXIDE MANUAL, 2007; REBSDAT e MAYER, 2012).

O óxido de etileno, por si só, é usado como desinfetante, agente esterilizante e fumigante (REBSDAT e MAYER, 2012). A temperaturas e pressões normais (25 °C e 1 atm), o óxido de etileno encontra-se como um gás incolor. O seu ponto de ebulição é de 10,7 °C, e abaixo dessa temperatura o óxido de etileno é um líquido incolor (HESS, 1950).

Devido sua alta reatividade, o EO pode realizar diversas reações exotérmicas (como a exemplo da combustão, decomposição, isomerização e polimerização). Nos processos em que é utilizado industrialmente, são obtidos uma ampla variedade de produtos mais estáveis como surfactantes não iônicos, solventes, poliésteres e anticongelantes (LIU, 2017). Quando não manipulado da forma correta, as reações que envolvem o EO podem acarretar deflagrações e explosões. Assim, para se manter sob segurança os processos que lidam com o EO geralmente operam em uma faixa de temperatura entre 100°C-200°C e em pressões que vão até aproximadamente 15 kgf/cm² (PEKALSKI, 2005). Um exemplo disso é a etoxilação para a produção de surfactantes não iônicos.

2.2.1 Perigos do Óxido de Etileno

Em ambas as fases – líquida e vapor – o EO é um composto químico bastante perigoso devido de sua reatividade e toxicidade. Mesmo sendo mais estável em sua forma líquida, o EO pode se decompor e, para essa decomposição ocorrer, são exigidas combinações de temperatura e pressão elevadas (BRITTON, 1990). Além disso, nas reações em que é utilizado, pontos quentes e até mesmo catalisadores podem causar essa decomposição (GUSTIN, 2011).

Na fase vapor os riscos são maiores, devido à instabilidade do óxido de etileno. O EO pode se decompor rapidamente, na ausência de ar, em temperaturas e pressões modestas e, quando misturado ao ar é necessário apenas uma fração volumétrica de 2,6% de EO para que a mistura se torne explosiva (ETHYLENE OXIDE MANUAL, 2007). No entanto, se a fonte de ignição for fraca, a decomposição do óxido de etileno ocorre como uma deflagração e não como uma explosão (PEKALSKI, 2005).

Quando o EO explode, os principais produtos de decomposição são oxigênio, hidrogênio, metano, monóxido e dióxido de carbono, etano e etileno. Uma onda imediata de pressão dentro do sistema fechado é produzida, pelo rápido aumento de temperatura, pressão e pelo súbito aumento do número de moléculas totais presentes no sistema (HESS, 1950). Além desses componentes, como resultado, diversos danos físicos e financeiros são gerados para indústria e sociedade.

Seja em sua forma líquida, vapor ou a fumaça emitida através das explosões, o EO pode causar problemas respiratórios, intoxicação e câncer. O EO líquido pode causar congelamento da pele por resfriamento evaporativo e é altamente irritante para os olhos e a pele; e até mesmo soluções diluídas podem causar bolhas ou graves danos a pele ou aos olhos. O líquido e as soluções de EO penetram fácil e rapidamente em tecidos, couro e alguns tipos de borracha e podem produzir bolhas se as roupas ou calçados contaminados com EO não forem removidos (ETHYLENE OXIDE MANUAL, 2007).

2.2.2 Acidentes e Precauções

Reações descontroladas podem ocorrer quando o EO entra em contato com outros produtos químicos, liberando bastante calor, explodindo e causando diversos acidentes. Geralmente essas reações descontroladas são decorrentes de falhas do processo ou de impurezas dos reagentes. O óxido de etileno foi o gerador de diversos acidentes na história da indústria química. Em abril de 1962, na planta Doe Run Olin Mathieson, um tanque de armazenamento de EO rompeu-se violentamente; a causa do acidente foi uma reação altamente exotérmica, gerada a partir de um refluxo de amônia aquosa, para o armazenamento do EO (GUSTIN, 2011).

Outros acidentes são conhecidos envolvendo o EO nas indústrias de etoxilação, mas eles são mal documentados ou suas circunstâncias detalhadas não foram publicadas. O acidente da Basiléia, de 7 de dezembro de 1987, ocorreu em um processo da *Pressindustria*. Um vazamento de álcool graxo e EO pegou fogo e causou uma explosão na unidade de produção a céu aberto (GUSTIN, 2011). Recentemente, em 16 de janeiro de 2020, em Tarragona, na Espanha, na fábrica da Indústrias Químicas de Óxido de Etileno (Iqoxe) onde houve uma explosão em uma instalação de óxido de etileno. A explosão teve início em um reator, que em seguida incendiou

o tanque de armazenamento nas proximidades, causando a explosão. O acidente matou três pessoas e outras sete ficaram feridas (BBC, 2020; CHEMISTRYWORLD, 2020).

Como visto, mesmo com o passar dos anos, diversos acidentes envolvendo o EO continua a ocorrer, assim, precauções extremas devem ser tomadas para evitar explosões decorrente desses processos. Fontes de ignição devem ser protegidas por sistemas adequados de isolamento, e é importante que o EO seja diluído com gases inertes como o nitrogênio. Essa diluição fará com que a mistura fique mais segura na fase vapor prevenindo riscos de explosões (HESS, 1950). É necessário avaliar a quantidade ideal de nitrogênio na mistura, pois uma alta concentração dele pode reduzir a taxa de reação, e assim a produtividade da planta. Em contrapartida uma quantidade inferior de nitrogênio pode comprometer a segurança da planta (PEKALSKI, 2005).

O EO líquido é também um fluido eletricamente condutor, logo seus recipientes de metal devem ser devidamente conectados e aterrados, ou revestidos por materiais não condutores para que não ocorra os acúmulos de cargas elétricas estáticas (ETHYLENE OXIDE MANUAL, 2007). Tanques e reatores devem ser purgados para remover qualquer quantidade de ar presente e devem ser mantidos sob uma atmosfera inerte em uma faixa não inflamável durante todas as transferências para dentro ou fora dos tanques ou equipamentos (HESS, 1950).

Controles de temperatura, vazão e pressão com bons desempenhos devem ser empregados nos equipamentos dos processos, obtendo-se respostas rápidas de ação. E devido a toxicidade do óxido de etileno, precauções também devem ser tomadas com relação aos operadores da planta, responsáveis pelo transporte, entre outros.

2.3 Processos da Reação de Etoxilação

2.3.1 Definições do Processo

A alcoxilação é uma reação que ocorre entre um alcóxido (óxido de etileno e/ou óxido de propileno) e uma molécula orgânica contendo um hidrogênio móvel, como a exemplo dos álcoois graxos, alquilfenóis, ácidos graxos, mercaptano e alquilamidas (SCHICK, 1987). Quando o óxido de etileno é o alcóxido escolhido, a reação é definida como etoxilação.

A etoxilação para produção de surfactantes não iônicos consiste numa reação entre um substrato orgânico, citados anteriormente, e o óxido de etileno, na presença de um catalisador,

podendo este ser ácido ou básico. O substrato orgânico será chamado de iniciador, e é importante salientar que o iniciador será uma molécula hidrofóbica, no caso de produção de surfactantes, ou uma molécula hidrofílica de baixo peso molecular, para a produção de polímeros (SANTACESARIA *et al.*, 2018).

Durante o processo, o EO é gradualmente adicionado ao reator, onde já há uma solução contendo o iniciador e o catalisador, previamente aquecidos na temperatura de reação, mantida em uma faixa de 120 – 200 °C (SANTACESARIA *et al.*, 2018). Nas condições de temperatura mencionadas, o EO evapora rapidamente e é dividido entre as fases gasosa e líquida, e o coeficiente de partição – relação entre as concentrações da molécula na fase líquida e vapor – muda de acordo com: o substrato orgânico usado, temperatura, pressão e extensão da reação (SANTACESARIA *et al.*, 1995). Ainda assim, a reação de etoxilação ocorre na fase líquida e, acima do líquido, há uma fase gasosa que contém uma mistura de EO e nitrogênio. Este último é utilizado para pressurizar o reator e diluir o EO, prevenindo explosões.

A etoxilação é uma reação extremamente exotérmica, e o acúmulo de EO na fase líquida ou sua pressão parcial muito alta podem originar uma instabilidade no reator. Dessa forma, tanto a pressão quanto a temperatura são variáveis de extrema influência no processo. A pressão, em especial, é diretamente afetada pela concentração de EO no meio. Portanto, quanto maior a quantidade de EO sendo alimentada ao reator, maior será a pressão do sistema (DI SERIO *et al.*, 1995; KHUU *et al.*, 2000). As altas temperaturas fazem com que a taxa global da reação aumente, todavia, exceder o limite superior de temperatura pode originar instabilidade no reator. Khuu *et al.*, (2000) ainda ressaltam que exceder o limite superior de temperatura da operação afetará adversamente a cor do produto.

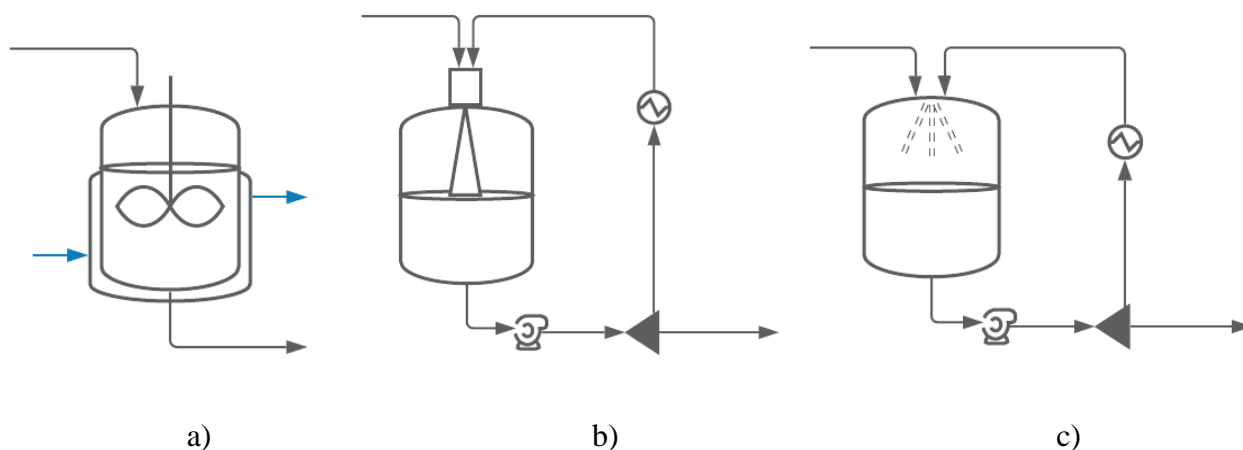
De um modo geral, a reação de etoxilação para produção de surfactantes não iônicos se trata de um mecanismo geral para polimerização aniônica de um polímero vivo (SANTANCESARIA *et al.*, 1999) em que o monômero utilizado no processo é o EO, que se propaga diversas vezes para formação de uma mistura polidispersa, logo, seus produtos também podem ser chamados de polietoxilados. A etoxilação para produção de surfactantes não iônicos pode ser também denominada polietoxilação (SANTACESARIA *et al.*, 1990; SANTACESARIA *et al.*, 1992a; SANTACESARIA *et al.*, 1992b; VAN OS, 1997; DI SERIO *et al.*, 2005; SANTACESARIA *et al.*, 2018). O prefixo “poli”, utilizado em ambas as palavras, vem da palavra grega “muitos”, podendo esta ser associada aos polímeros, pela forma em que suas cadeias são formadas e pela variação da mistura que é produzida dos polietoxilados.

2.3.2 Tipos de Reatores

A etoxilação é realizada frequentemente em um reator de tanque agitado, porém este pode trazer alguns problemas ligados à segurança e produtividade da planta. Esses problemas estão relacionados às limitações da transferência de massa e transferência de calor de reatores que possuem tanque agitado, especialmente na etoxilação, pois como a reação ocorre de forma muito rápida, o EO pode se decompor na fase gasosa, gerando uma reação altamente exotérmica que pode se tornar incontrolável (DI SERIO *et al.*, 2005).

Para evitar tais problemas, duas alternativas de reatores semi-batelada também podem ser 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 através de um ejetor e no STLR, a fase líquida é dispersa na fase gasosa. A Figura 4 apresenta os três tipos de reatores e suas características de dispersão do material.

Figura 4. Tipos de reator semi-batelada utilizados industrialmente na reação de etoxilação. a) Reator de tanque agitado; b) VLR; c) STLR



Fonte: Construído pela autora.

Como pode-se observar na Figura 4, nem o VLR e nem o STLR possuem agitador, o que significa reduzir ou eliminar o perigo de ignição. Tanto a troca térmica do VLR quanto do STLR é realizada com um trocador externo. Além de mais seguros, outro benefício do uso

dessas duas configurações é a elevada produtividade do produto desejado (DI SERIO *et al.*, 2005).

É importante ressaltar que o controle adequado das variáveis: temperatura, pressão e concentração de EO são fundamentais em todos os tipos de reatores. Um controle de temperatura para que se possa manter a faixa requerida durante o processo, evitando que haja uma reação potencialmente explosiva (SANTACESARIA *et al.*, 2018). Um controle de pressão do reator e da vazão da corrente de óxido de etileno faz se necessário: 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 (DI SERIO *et al.*, 1995; KHUU *et al.*, 2000).

2.3.3 Catalisadores

Os catalisadores empregados nesta reação podem ser básicos ou ácidos, entretanto os catalisadores básicos são preferíveis. Os ácidos, podem originar subprodutos indesejados como grandes quantidades de substâncias tóxicas de baixo peso molecular, incluindo 1,4-dioxano que é altamente indesejável, sendo considerado agente carcinogênico e mutagênico (HRECZUCH E SZYMANOWSKI, 1996).

A literatura aponta os catalisadores básicos como os melhores para a produção de polietoxilados, pois possuem vantagens como baixo custo, facilidade de manuseio, alta atividade, alta seletividade para os produtos desejados, baixos níveis de subprodutos e facilidade de remoção por neutralização (CHIU, 2005). A etoxilação geralmente é promovida por um catalisador alcalino como KOH, NaOH ou alcóxidos relacionados previamente dissolvidos no iniciador (SANTACESARIA *et al.*, 2018). No entanto, o KOH consegue se destacar, pois, possui seu uso amplamente difundido nas indústrias de produção de surfactantes não iônicos, devido seu baixo custo, e é bastante citado na literatura que trata das reações de etoxilação, autores como SANTACESARIA *et al.*, 1990; SANTACESARIA *et al.*, 1992a; KHUU *et al.*, 2000; DI SERIO *et al.*, 2002; CHIU *et al.*, 2010, utilizam esse catalisador básico em seus estudos.

No processo, o KOH é geralmente introduzido ao reator a partir de uma mistura aquosa a 50%. A água, decorrente dessa mistura e da reação que ocorre entre o KOH e o nonilfenol,

deve ser removida para que se alcance uma alta conversão do sal de potássio (íon do iniciador). Além disso, água e o catalisador básico (KOH), não reagido, podem formar polietileno glicol durante a reação. A remoção da água pode ser feita através de vácuo durante o aquecimento da mistura (VAN OS, 1997).

2.3.4 Distribuição de Cadeias

Como resultado de seu método de síntese, esses surfactantes não iônicos são misturas complexas nas quais o índice de oligômero (o número de unidades de EO em cada oligômero individual) varia em uma faixa considerável (WANG E FINGAS, 1993). O produto final dessa mistura complexa polidispersa consiste de moléculas com vários comprimentos de cadeia e possui sua fórmula $RX(CH_2CH_2O)_xH$, onde o heteroátomo X é Oxigênio (O), Nitrogênio (N) e Enxofre (S) a depender do iniciador utilizado, e R representa o Hidrogênio (H) ou um grupo hidrofóbico ($C_1 - C_{10}$).

O número de moléculas – também chamado de adutos ou unidades – de óxido de etileno no produto, x , representa o grau médio de etoxilação, podendo desta forma não ser um número inteiro (VAN OS, 1998). Um exemplo do valor de x é se houver 10 unidades de óxido de etileno presentes, a configuração molecular real pode variar de 5 a 15 unidades (DAVIDSOHN e MILWIDSKY, 1987). As características físicas e utilidades dos surfactantes não iônicos polietoxilados são dependentes da natureza de R, de X e do valor da distribuição oligomérica das espécies formadas, e a distribuição das cadeias é influenciada por: tipo de iniciador, número de EO reagido por mol de iniciador e o tipo de catalisador escolhido (VAN OS, 1998).

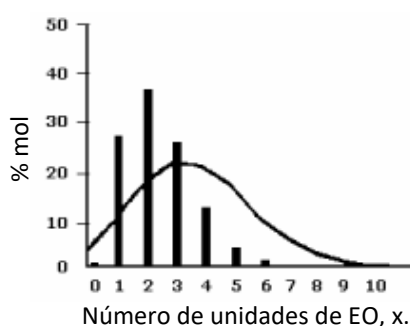
A distribuição de oligômeros com comprimentos variados da cadeia de polietoxilados é determinada principalmente pelas taxas relativas de etoxilação do óxido de etileno em alquilfenol nas etapas de iniciação e propagação. Chiu (2005) apresenta em seu trabalho que, com base na escolha do catalisador usado, a distribuição de polioxi-etileno pode ser dividida em dois tipos: (a) distribuições convencionais e (b) distribuições de faixa estreita. O primeiro é obtido pelo uso de catalisadores básicos ou ácidos homogêneos e o último pelo uso dos novos catalisadores etoxilados heterogêneos de faixa estreita.

As distribuições convencionais – realizadas por catalisadores homogêneos – podem ser divididas em duas categorias: (i) distribuição mais ampla (obtida pelo uso de catalisadores básicos), (ii) distribuições mais estreitas (obtidas pelo uso de catalisadores ácidos). A diferença

entre a distribuição convencional catalisada por base e catalisada por ácido é o resultado da associação do catalisador com diferentes espécies, RXH ou óxido de etileno, no início. Sob condições catalisadas por base, o catalisador está principalmente associado ao iniciador RXH, enquanto sob condições catalisadas por ácido o catalisador está associado ao óxido de etileno (VAN OS, 1998; CHIU, 2005).

A etoxilação catalisada por base dá uma distribuição normal de polietoxilados, que pode ser aproximada por uma curva de Poisson em torno da média (Schick, 1967), essa curva descreve o número de vezes que um evento ocorre em um espaço de intervalo específico. A distribuição tem um pico no número de unidade de óxido de etileno desejado (CHIU, 2005). A Figura 5 apresenta uma distribuição normal para um nonilfenol etoxilado onde foram reagidos 1 mol de nonilfenol para 2,5 de EO, e a curva de Poisson aproximada aos valores experimentais.

Figura 5. Distribuição normal de um nonilfenol polietoxilado. As barras são os valores experimentais, e a linha é a distribuição de Poisson.



Fonte: Chiu, 2005, Apud Santacesaria *et al.*, 1990.

2.4 Etoxilação do Nonilfenol

A etoxilação do nonilfenol é pouco estudada com relação ao seu impacto e produção industrial. O primeiro artigo referente à cinética da polietoxilação de alquilfenóis na presença de catalisadores básicos de forma detalhada só veio a ser publicado em 1990.

O trabalho de Santacesaria *et al.* (1990) ainda é o mais citado como referência na área de processos de etoxilação de alquilfenóis. Para obtenção dos resultados, foi utilizada a cromatografia líquida de alta performance, com detector UV, para determinar a real concentração dos oligômeros formados na etoxilação do nonilfenol catalisada pelo KOH. Essa cromatografia se torna crucial, já que trabalhos anteriores se baseavam na medição do consumo de EO e

utilizavam métodos analíticos para determinar essa concentração, logo não conseguiam identificar a real concentração dos oligômeros presentes (SANTACESARIA *et al.*, 1990).

Com esse estudo foi proposto e confirmado o modelo cinético de segunda ordem, que se baseia na abertura do anel de EO como a etapa determinante para a taxa de reação em um mecanismo S_N2 (substituição nucleofílica bimolecular), essa descoberta comprovou que os modelos de terceira ordem propostos por Bobleter (1956) e outros autores não se adequam e não explicam a reação estudada (SANTACESARIA *et al.*, 1990). Os dados cinéticos de Santacesaria *et al.*, (1990) foram testados em uma planta industrial para comprovação dos resultados, onde foram obtidas distribuições molares extremamente semelhantes ao modelo proposto, confirmando sua eficácia.

Posteriormente Patel e Young (1993), dedicaram seu trabalho ao estudo do equilíbrio líquido vapor de um sistema de EO com nonilfenol e mais três etoxilados (NP4, NP95 e NP40), a temperaturas entre 90 – 130 °C. A cinética utilizada foi a de Santacesaria (1990), e os dados coletados foram comparados pelo que é previsto por três modelos termodinâmicos diferentes:

1° - Modelo de coeficiente de atividade de Wilson, assumindo fase vapor como ideal (Wilson/ideal);

2° - Modelo de coeficiente de atividade de Wilson, assumindo a equação de Redlich-Kwong-Soave para a fase vapor (Wilson/RKS);

3° Equação de estado de Redlich-Kwong-Soave modificada para ambas as fases, líquidas e vapor (equação de estado RKS).

O segundo modelo (Wilson/RKS) forneceu a melhor correlação, no entanto para extrapolação de dados e predição do sistema, a equação de estado de estado RSK forneceu superioridade nos resultados (PATEL e YOUNG, 1993).

Enquanto isso, Di Serio *et al.* (1995) analisou dados de solubilidade, para três sistemas (EO + nonilfenol, EO + dodecanol, EO + ácido dodecanoico). Os dados foram avaliados por três métodos distintos, UNIFAC, NRTL e Wilson, este último apresentando os melhores resultados. A partir de todos os dados coletados, foi proposto novos valores cinéticos para todos os sistemas e foi observado uma diferença notável de valores para o sistema do nonilfenol. Isso se deve a uma maior precisão dos resultados considerados e obtidos. Além disso foi mostrado a influência da transferência de massa na cinética da reação, e a correlação destes com a solubilidade do sistema (DI SERIO *et al.*, 1995).

Em seu estudo, Santacesaria *et al.*, (1995) avaliou a influência da solubilidade na cinética, e concluiu que a lei de Henry, considerada válida em outros trabalhos, não consegue descrever a solubilidade do EO em uma grande variedade de temperaturas e pressões, se tornando uma consideração não confiável, a lei seria obedecida caso a massa do EO dissolvido no sistema em equilíbrio (solubilidade) fosse diretamente proporcional à sua pressão parcial. O trabalho mostrou mais uma vez a confiabilidade do método de Wilson para o sistema EO + nonilfenol na presença de KOH. E mostrou que a precisão na avaliação das solubilidades do óxido de etileno é fundamental para o projeto, simulação e segurança dos reatores utilizados na operação (SANTACESARIA *et al.*, 1995).

Até então todos os trabalhos voltados à etoxilação do nonilfenol na presença de KOH se dedicavam a cinética, transferência de massa e solubilidade do sistema de forma experimental e em escala piloto. Somente Khuu *et al.* (1998), investigou o comportamento de um reator semi-batelada, para reação entre EO e nonilfenol na presença de KOH e buscou melhorar a eficiência operacional do reator através de controles automáticos do processo. O reator foi modelado usando o balanço de massa e energia dinâmicos e uma cinética reacional. O processo foi simulado no SPEEDUP (simulador de processos químicos), e mostrou como o modelo dinâmico de um reator de surfactantes não iônicos pode ser usado para prever o comportamento real do reator e as condições ótimas do processo.

Posteriormente, Khuu *et al.*, (2000) realizou a otimização e controle do mesmo sistema de 1998. No entanto, desta vez, a otimização dinâmica do processo foi feita utilizando o MATLAB. Os resultados da sua otimização mostraram uma economia de 20% no tempo da batelada.

Em 2010, Chiu e colaboradores, realizaram um novo estudo acerca da cinética da etoxilação do nonilfenol. Foram realizados experimentos cinéticos e uma modelagem matemática utilizando o software Mathematica® (CHIU *et al.*, 2010). Os dados experimentais foram coletados a partir de um reator semi-batelada, e os resultados obtidos a partir deste foram validados posteriormente através da simulação realizada. Novos valores cinéticos foram apresentados a partir desse estudo, e validados através dos dados experimentais. Os dados do novo modelo foram aplicados no trabalho de Chiu *et al.* (2008), para otimização da produtividade deste processo, confirmando seu sucesso.

Dentre os trabalhos mais recentes, Zhang *et al.* (2014) publicaram um estudo comparativo para o controle de temperatura em um reator de surfactante industrial, tendo como

reagentes EO e nonilfenol. Onde um controlador PID aprimorado otimizado por uma estrutura de controle preditivo (ENMSSMPC) é empregado. O método proposto é comparado com controladores PID e MPC tradicionais e os resultados mostram que ele fornece desempenho superior.

Santacesaria *et al.*, (2018), refaz uma visita aos artigos publicados anteriormente, realizando um estudo aprofundado acerca da cinética, transferência de massa e sobre a influência dos tipos de reatores utilizados na etoxilação e propoxilação de diferentes substratos orgânicos, dentre estes o nonilfenol na presença do KOH. Os dados foram coletados a partir de reatores semi-batelada em escala de laboratório, confirmando a influência dos parâmetros citados, no design de reatores requeridos para este processo.

De fato, poucos são os trabalhos da literatura que avaliam a utilização de controles, no estado transiente, para o processo da etoxilação do nonilfenol, utilizando o KOH como catalisador. Os que se tem conhecimento são os realizados por Khuu *et al.*, (1998; 2000), como mencionado, o trabalho de Chiu *et al.* (2008 e 2009) que realiza um estudo fluidodinâmico do processo e Zhang *et al.* (2014) que estuda os tipos de controladores para o sistema de troca térmica. A grande maioria dos trabalhos foca em experimentos em escala piloto para avaliação e construção de modelos para o processo. A avaliação desse tipo de processo de forma dinâmica em softwares comerciais como o *Aspen Plus*® e o *Aspen Plus Dynamics*® é de extrema importância, pois pode-se avaliar as condições de operação do reator industrial, permitindo uma visualização do comportamento e segurança da planta.

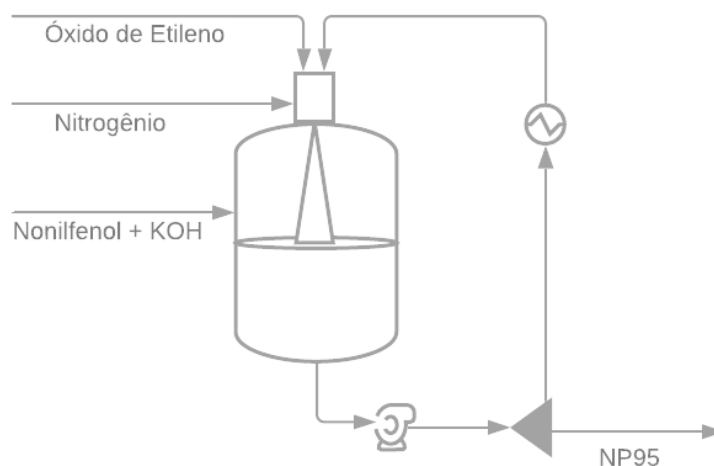
2.5 Estudo de Caso

O caso em estudo é realizado industrialmente, onde inicialmente, 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 2.

Tabela 2. Patamares de injeção de EO

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

Um fluxograma simplificado do processo real é apresentado na Figura 6. 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. Outra adaptação foi quanto à escolha do bloco utilizado na modelagem o reator VLR. Um reator CSTR foi utilizado na simulação para realização desse estudo.

Figura 6. Fluxograma do processo real.

Fonte: Construído pela autora.

CAPÍTULO 3

Modelagem

3.1 Equacionamento de um Reator Semi-Batelada

De acordo com Fogler (2014), o balanço de energia para um reator com escoamento contínuo (sistema aberto) não estacionário é obtido a partir da Equação 1.

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum_{i=1}^n F_i H_i|_{\text{entrada}} - \sum_{i=1}^n F_i H_i|_{\text{saída}} = \left(\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt} \right) \quad (1)$$

Em que, \dot{Q} é a taxa de energia transferida para o sistema, \dot{W}_s é a taxa trabalho no eixo é realizado pelo sistema na sobre as vizinhanças, $F_i H_i|_{\text{entrada}}$ é a taxa de energia adicionada ao sistema pela massa que esco para dentro do sistema e $F_i H_i|_{\text{saída}}$ é a taxa de energia que sai do sistema devido ao escoamento da massa para fora do sistema. O termo $\frac{d\hat{E}_{sist}}{dt}$ é a taxa de acúmulo da energia (variação de energia total em relação ao tempo) dentro do sistema e é dado pela Equação 2.

$$\hat{E}_{sist} = \sum_{i=1}^n N_i E_i \quad (2)$$

Onde N_i é o número de moles das espécies envolvidas na reação e E_i são as energias específicas dessas espécies.

Fogler (2014) explica que para o cálculo de \hat{E}_{sist} pode-se desprezar as variações das energias potencial e cinética e expressar a energia interna em termos de entalpia conforme mostra a Equação 3.

$$\hat{E}_{sist} = \sum_{i=1}^n N_i E_i = \sum_{i=1}^n N_i U_i = \left[\sum_{i=1}^n N_i (H_i - PV_i) \right]_{sist} = \sum_{i=1}^n N_i H_i - \underbrace{P \sum_{i=1}^n N_i V_i}_{V} \quad (3)$$

Despreza

O termo a direita da Equação 3, pode ser desprezado, já que este é o produto da pressão total pelo volume do sistema (PV), e este termo é sempre menor que os demais. Logo, quando não ocorrem variações com o espaço das variáveis no volume de controle do sistema, e quando

a variação no tempo do produto da pressão total do sistema pelo volume total (PV) for desconsiderada, o balanço de energia da Equação 3 pode ser expresso de forma simplificada pela Equação 4.

$$\dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0}H_{i0} - \sum F_iH_i = \sum N_i \frac{dH_i}{dt} + \sum H_i \frac{dN_i}{dt} \quad (4)$$

Como observado na Equação 4, a notação \sum foi simplificada. Ainda nesta equação, o termo $\frac{dH_i}{dt}$ pode ser dado diferenciando a Equação 5 em relação ao tempo.

$$H_i = H^0(T_R) + \int_{T_R}^T C_{pi}dT \quad (5)$$

De forma que $\frac{dH_i}{dt}$ seja dado pela Equação 6.

$$\frac{dH_i}{dt} = C_{pi} \frac{dT}{dt} \quad (6)$$

Já o balanço molar por espécie é expresso pela Equação 7.

$$\frac{dN_i}{dt} = -v_i r_A V + F_{i0} - F_i \quad (7)$$

onde r_A é a taxa de reação e V é o volume do reator. Substituindo as Equações 6 e 7 na Equação 4, tem-se

$$\begin{aligned} \dot{Q} - \dot{W}_s + \sum F_{i0}H_{i0} - \sum F_iH_i = \\ \sum N_i C_{pi} \frac{dT}{dt} + \sum v_i H_i (-r_A V) + \sum F_{i0}H_i - \sum F_iH_i \end{aligned} \quad (8)$$

Rearranjando os termos e substituindo H_i e H_{i0} para o caso de uma reação sem mudança de fase, obtém-se:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - \sum_{i=1}^n F_{i0} C_{pi} (T - T_0) + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{\sum_{i=1}^n N_i C_{pi}} \quad (9)$$

A Equação 9 expressa o balanço de energia que deve ser aplicado na modelagem de um reator CSTR ou semi-batelada em regime transiente.

Para uma operação em fase líquida, na qual ΔC_p é pequeno e pode ser desprezado, é possível fazer a seguinte aproximação:

$$\sum N_i C_{pi} \cong \sum N_{i0} C_{pi} = N_{A0} \sum \theta_i C_{pi} = \sum N_{A0} C_{ps} \quad (10)$$

Na Equação 10, C_{ps} é a capacidade calorífica da solução e θ_i é uma relação entre os números de moles das espécies envolvidas. Assumindo essa aproximação e que todas as espécies entram no reator a uma temperatura T_0 , então:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{\dot{Q} - \dot{W}_s - F_{A0} C_{ps} (T - T_0) + [-\Delta H_{Rx}(T)](-r_A V)}{N_{A0} C_{ps}} \quad (11)$$

A Equação 11 representa o balanço de energia para um CSTR em regime transiente ou um reator semicontínuo.

3.2 Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico é primordial na correta modelagem do processo. Entre as propriedades termodinâmicas calculadas estão a entalpia, o coeficiente de fugacidade, a entropia e a energia livre de Gibbs. 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).

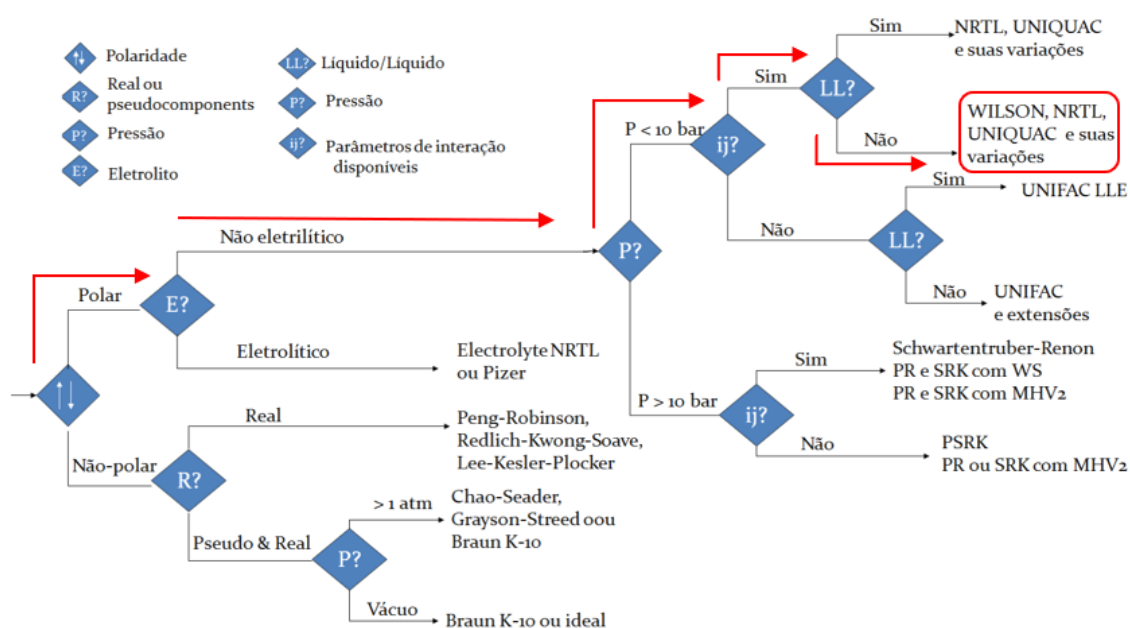
Santacesaria *et al.* (1995) avaliaram os modelos UNIFAC, NRTL e Wilson, e concluíram que o modelo preditivo UNIFAC pode ser aplicado apenas em algumas situações. Já os modelos NRTL e Wilson parecem ser mais confiáveis, mas são necessários muitos dados experimentais para correta avaliação dos parâmetros requeridos pelos modelos mencionados.

Di Serio *et al.* (1995), também avaliou os mesmos modelos e concluiu que o método de Wilson forneceu a melhor correlação e performance de resultados, visto que conseguiu relacionar a solubilidade do EO à pressão, temperatura e número de médio de adutos de EO polimerizados.

Como visto, Patel e Young (1993) também obtiveram excelente correlação, com o modelo de Wilson para fase líquida. E Khuu *et al.* (1998) também utilizaram o modelo termodinâmico de Wilson para determinar as pressões parciais de vapor para calcular os coeficientes de atividade da fase líquida.

Além do embasamento que a literatura trás, o software Aspen Plus® apresenta um fluxograma (Figura 7) de apoio, este ajuda o usuário quanto a escolha do modelo termodinâmico. E assim como os autores, também sugere os modelos NRTL e Wilson para o sistema estudado.

Figura 7. Fluxograma para seleção de modelo termodinâmico no Aspen Plus®.



Fonte: Aspentech, 2018.

Dessa forma, o método de Wilson é o mais adequado para calcular os coeficientes de atividade da fase líquida. Neste trabalho 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 12 e 13.

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

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2) - x_1 \left(\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right) \quad (13)$$

As Equações 14 e 15, apresentam os cálculos dos parâmetros de interação binários Λ_{12} e Λ_{21} , de uma mistura nonilfenol + n_{EO} .

$$\Lambda_{12} = 4,010 + 1,797 \cdot 10^{-1} n_{EO} + 1,351 \cdot 10^{-2} n_{EO}^2 \quad (14)$$

$$\Lambda_{21} = 8,987 \cdot 10^{-1} - 4,423 \cdot 10^{-2} n_{EO} + 5,329 \cdot 10^{-4} n_{EO}^2 \quad (15)$$

Nas Equações 12 e 13, x é a fração molar do componente na fase líquida, e nas Equações 14 e 15, n_{EO} é o número de moléculas de EO na mistura. Foi observado que a dependência dos parâmetros de interação binários, com relação a temperatura é negligenciada, sendo estes, apenas dependentes do número de moléculas de óxido de etileno presentes no componente formado.

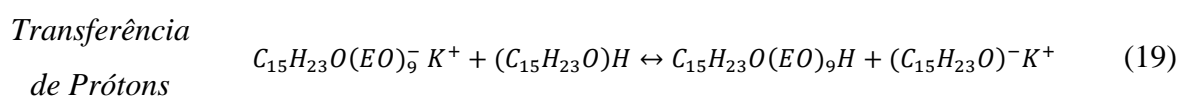
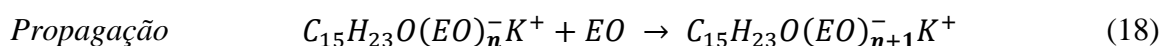
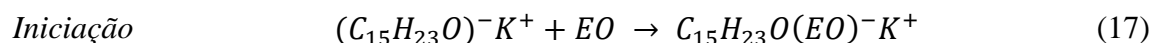
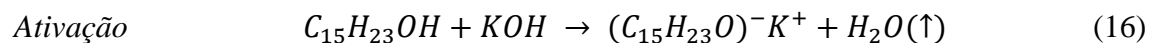
3.3 Modelagem Cinética

3.3.1 Mecanismo de Reação

O mecanismo reacional da etoxilação ocorre em quatro etapas, sendo estas: 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 o ânion do iniciador 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. De acordo com Bailey e Koleske (2012), para a polietoxilação existem três reações principais de abertura dos anéis de óxido de etileno ou óxido de propileno, sendo essas: ácida ou iniciação catiônica, base ou iniciação aniônica e a iniciação coordenada. Para a polietoxilação do nonilfenol, a reação que se estabelece na abertura do anel é a aniônica, de mecanismo S_N2 , envolvendo um ataque nucleofílico de um ânion ao átomo de carbono do anel do EO (SANTACESARIA *et al.*, 1990). As Equações de 16 a 19 apresentam

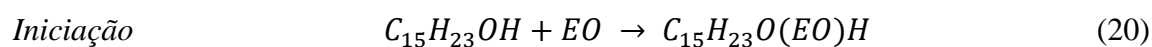
o mecanismo reacional da polietoxilação do nonilfenol, catalisada por KOH. As unidades de óxido de etileno (C_2H_4O) são denominadas EO nos equacionamentos.

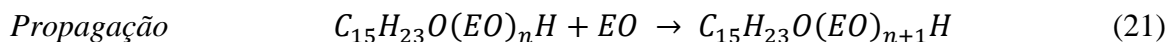


onde $n = 1, 2, 3, 4, 5 \dots 100$; que é o número total de moléculas de EO do produto da última reação, a partir da iniciação.

Pode-se observar que na etapa de ativação, o catalisador KOH e o iniciador (nonilfenol) ativam este último, formando o ânion $((C_{15}H_{23}O)^-K^+)$ e água; neste caso, o ânion será o verdadeiro catalisador da reação. A etapa de iniciação ocorre entre o ânion do iniciador e o óxido de etileno, a partir do ataque nucleofílico ao anel. A etapa de propagação (Equação 18) ocorre também através do mecanismo S_N2 , onde mais adutos (unidades) de EO serão inseridos, uma a uma, à molécula intermediária formada na etapa de iniciação. O produto é formado graças à reação de transferência de prótons (Equação 19), que é uma reação de equilíbrio rápido (CHIU *et al.*, 2010; SANTACESARIA, *et al.*, 2018).

Santacesaria *et al.*, (1990), afirma que, toda a etapa de propagação é idêntica do ponto de vista cinético, devido à similaridade na estrutura e basicidade do ânion polietoxilado. Todo o mecanismo reacional ainda pode ser considerado de forma simplificada, onde há apenas as etapas de iniciação e propagação, já que sob condições em que o catalisador básico é utilizado, as taxas da reação e a distribuição dos produtos são influenciados pelas taxas relativas dessas duas etapas. Este esquema simplificado da polietoxilação do nonilfenol é apresentado nas Equações 20 e 21.





3.3.2 Modelo Cinético

A modelagem cinética da reação pode ser realizada de acordo com Santacesaria *et al.* (1990). A derivação das taxas de etoxilação do nonilfenol é baseada nas equações de iniciação e propagação. A reação de ativação não está incluída porque é facilmente realizada e geralmente não tem interesse. Uma vez que as reações de troca de prótons são geralmente muito rápidas em relação às outras etapas, supõe-se que elas estejam sempre em equilíbrio neste modelo cinético. As taxas de reação de cada etapa de etoxilação de acordo com o mecanismo descrito, podem ser escritas da seguinte forma:

$$\frac{dm_0}{dt} = -k_i[EO]_b[RX^-] \quad (22)$$

$$\frac{dm_1}{dt} = [EO]_b(k_i[RX^-] - k_p[RX(EO)_1^-]) \quad (23)$$

⋮

$$\frac{dm_i}{dt} = k_p[EO]_b[RX(EO)_{i-1}^-] - [RX(EO)_i^-] \quad (24)$$

Onde k_i é a constante de taxa de segunda ordem para a reação de iniciação, e k_p é a constante de taxa de segunda ordem para as reações de propagação subsequentes.

$$m_0 = [RXH] + [RX]^- \quad (25)$$

$$m_i = [RX(EO)_iH] + [RX(EO)_i^-] \quad (26)$$

Com m_0 sendo a concentração total de nonilfenol e $i = 1$ a n .

Em cada etapa de etoxilação, há uma molécula de óxido de etileno que é consumida. Assim, o consumo geral de óxido de etileno é escrito como:

$$d[EO]_b = (k_i[RX]^- + k_p \sum_{i=1} [RX(EO)_i^-]) \quad (27)$$

De acordo com Santacesaria *et al.*, (1992a) a acidez do nonilfenol tem uma forte influência tanto na taxa da etapa de iniciação quanto no equilíbrio da transferência de prótons. Portanto, as condições de equilíbrio também devem ser consideradas no modelo cinético, incorporando a relação de equilíbrio na Equação 22 nas equações de taxas acima. Ao definir uma constante, ∂ , como:

$$\partial = \frac{[RX(EO_iH)]}{[RX(EO)_i^-]} = K_e \frac{[RXH]}{[RX]^-} \quad (28)$$

De acordo com Santacesaria *et al.*, (1990), γ pode ser resolvido de acordo com a seguinte expressão:

$$\partial^2 - \partial \gamma \left[K_e \left(\frac{R^0}{B^0} - 1 \right) - \frac{\sum m_i}{B^0} (K_e - 1) - 1 \right] - K_e \left(\frac{R^0}{B^0} - 1 \right) = 0 \quad (29)$$

Quando a taxa de reação é diretamente afetada pela transferência de massa, é possível interpretar a cinética assumindo condições de estado estacionário para a retenção do óxido de etileno.

$$J = k_i a ([EO]_i - [EO]_b) = [EO]_b (k_i [RX]^- - k_p \sum_i [RX(EO)_i^-]) \quad (30)$$

E conseqüentemente, pode-se definir,

$$[EO]_b = \frac{k_L a [EO]_i}{k_i [RX]^- + k_p \sum_i [RX(EO)_i^-] + k_L a} \quad (31)$$

Considerando o mecanismo de reação, podemos escrever para as taxas de iniciação e propagação, leis cinéticas de segunda ordem, expressas nas Equações 32 e 33, respectivamente (Santacesaria *et al.*, 2018).

$$r_0 = k_0 [RX^- M^+] [AO] \quad (32)$$

$$r_i = k_i[RX(AO)_i^- M^+][AO] \quad (33)$$

A alcoxilação é típica de reações gás-líquido em que o reagente gasoso (EO) deve ser transferido e absorvido para a fase líquida antes da reação. Assim, a taxa geral de polietoxilação é influenciada tanto pela transferência de massa quanto pela cinética de reação. Como a reação principal ocorre no líquido, a resistência à transferência de massa do lado do líquido é controladora (CHIU *et al.*, 2010).

Outro ponto importante a ser considerado no estudo cinético é que o volume da mistura de reação aumenta à medida que a reação de polietoxilação ocorre. Como consequência, é necessário saber como a densidade da fase líquida muda com a extensão da reação e a temperatura. Segundo Santacesaria *et al.*, (2018), um modelo cinético, para interpretar corretamente o comportamento das reações de polietoxilação, deve considerar os efeitos de solubilidade do EO, de aumento da densidade da mistura reacional e deve ser desenvolvido com base no mecanismo da reação de alcoxilação.

3.4 Densidade

É necessário avaliar como a densidade muda em função do número de adutos e da temperatura. A densidade das misturas de polietoxilados, foi medida por um picnômetro em diferentes médias de peso molecular e temperaturas (SANTACESARIA *et al.*, 1990; DI SERIO *et al.*, 1995). Com base na medição, Di Serio *et al.*, (1995) estabeleceram uma correlação empírica que expressa a densidade em função da temperatura e do número médio de adutos de EO por mole de substrato hidrófobico, n_{EO} . Para polioxiétilenos à base de nonilfenol com até 10 unidades de moléculas de EO, a função de densidade é dada pela seguinte relação empírica (DI SERIO *et al.*, 1995):

$$\rho = 950 + 23,3n_{EO} - 0,533n_{EO}^2 - 0,0638n_{EO}^3 - 0,65 \times (T - 273,15) \quad (34)$$

Onde ρ é a densidade em kg/m³ e T é a temperatura em Kelvin.

CAPÍTULO 4

Simulação

4.1 Softwares AspenTech®

A AspenTech® é o provedor líder de soluções de gerenciamento de desempenho de processos. Seus pacotes de softwares de gerenciamento ajudam as organizações a otimizar os processos de engenharia e manutenção, reduzindo o tempo de inatividade e aumentando a eficiência operacional. Seus softwares ajudam as maiores empresas de petróleo e gás, química e engenharia do mundo a atingir seus objetivos de segurança, sustentabilidade e desempenho operacional. Atualmente a AspenTech também é líder do setor no aproveitamento de inteligência artificial industrial, digitalização de plantas e tecnologia digital (ASPENTECH, 2021).

A AspenTech® foi fundada em 1981, a partir de um projeto de pesquisa conjunta entre o Massachusetts Institute of Technology (MIT) e o Departamento de Energia dos Estados Unidos, nomeado de Sistema Avançado de Engenharia de Processo (Advanced System of Process Engineering - ASPEN). Atualmente possui mais de 35 anos de experiência e feedback positivo das principais empresas químicas. A AspenTech é detentora dos maiores e mais importantes simuladores de processo: o Aspen® e o Hysys®: ambos os softwares são amplamente utilizados na indústria e na academia, e são capazes de executar vários dos cálculos importantes para a engenharia química (MORAN, 2015).

4.1.1 Aspen Plus®

Aspen Plus® é um simulador de fluxograma de processo, usado para modelar quantitativamente uma planta de processamento químico. Atualmente é o software de simulação de processos líder na indústria química e é uma ferramenta muito poderosa que pode ser usada para lidar com diferentes processos químicos e tarefas baseadas em cálculos de operação unitária, na forma de modelagem, simulação, otimização, regressão de dados, especificações de projeto, análise de sensibilidade, manuseio de sólidos, dinâmica e controle, economia de energia, conformidade de segurança e, finalmente, análise econômica do processo (AL-MALAH, 2017).

No Aspen Plus® é possível realizar estimativas de custos, projetos de equipamentos, gerenciamento de energia e análise de segurança para projetar novos processos e produtos, eliminar gargalos de operações e reduzir custos. Possui uma ferramenta de banco de dados chamada Aspen Properties® que é capaz de prever propriedades a partir de um vasto banco de

dados. Além disso, possui recursos integrados para modelagem rigorosa de uma ampla gama de processos químicos, incluindo polímeros, eletrólitos e sólidos, para operações em lote e contínuas. A otimização de processos pode ser realizada em tempo real usando modelos rigorosos ou híbridos (ASPENTECH, 2021).

4.1.2 Aspen Plus Dynamics®

O Aspen Plus Dynamics® é um poderoso software que complementa os recursos de simulação de estado estacionário do Aspen Plus®, nele é possível exportar uma simulação do estado estacionário para uma simulação dinâmica rigorosa em poucos minutos. Neste software é permitido que os usuários estudem e entendam a dinâmica das operações reais de uma planta (ASPENTECH, 2017).

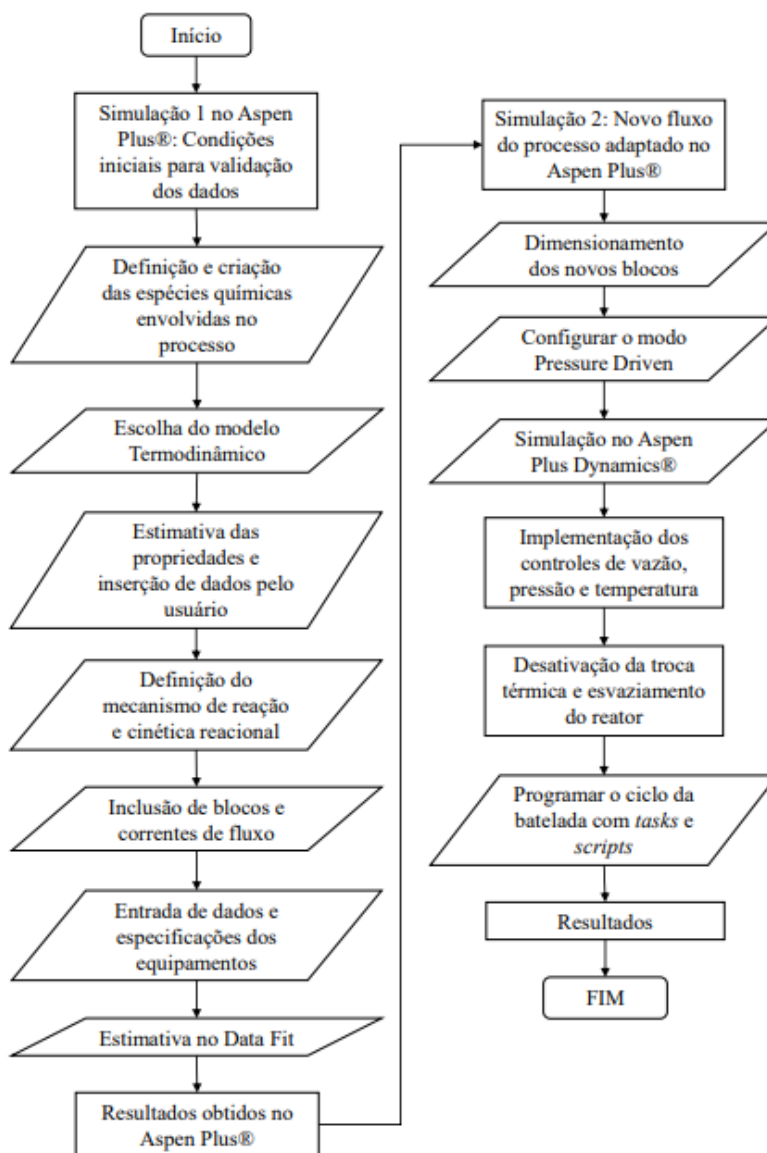
No Aspen Plus Dynamics®, variáveis de processo podem ser monitoradas ao longo do tempo, e é possível alterar as variáveis manipuladas a fim de avaliar a influência dos possíveis distúrbios nas variáveis controladas (VASCONCELOS, 2019). Os usuários obtêm uma compreensão detalhada da dinâmica única de seus processos e cenários potenciais, além de disso é possível otimizar a segurança, operabilidade e produtividade nas fábricas, e minimizar os custos operacionais e de capital (MATHWORKS, 2021).

O software dispõe de ferramentas importantes, a exemplo das *tasks* e dos *scripts*. 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 (ASPENTECH, 2017).

4.2 Algoritmo

A modelagem e simulação deste processo foram desenvolvidas no simulador de processos químicos Aspen Plus® e Aspen Plus Dynamics®. Foram utilizados os modelos matemáticos pré-existentes no simulador, como também o banco de dados termodinâmicos disponibilizados pelos softwares da AspenTech®. Para esse trabalho, foram incluídas as condições operacionais obtidas a partir de uma planta real, para que os resultados possam ser validados. Posteriormente a simulação estacionária foi exportada para o Aspen Plus Dynamics® onde foram incluídas as condições e controles operacionais do estado transiente. O fluxograma do algoritmo é apresentado na Figura 8.

Figura 8. Algoritmo de simulação de um processo de etoxilação em um reator semi-batelada usando o Aspen Plus® e Aspen Plus Dynamics®.



Fonte: Construído pela autora.

4.3 Regime estacionário

4.3.1 Componentes e Propriedades

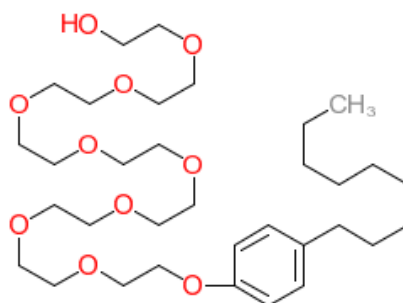
Inicialmente, é necessário definir as espécies químicas envolvidas no processo (matérias-primas, produtos e inertes). Todas as espécies químicas utilizadas na simulação se encontram dispostas na Tabela 3.

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: Construído pela autora.

A Aspen Plus® possui um banco de dados extenso, embora alguns componentes e dados não são encontrados. Deste modo, se faz necessário criar o componente e estimar suas propriedades utilizando bancos de dados alternativos como o NIST e o DECHEMA. Mas, nem sempre todos os dados estimados são coerentes ou semelhantes às propriedades fornecidas pela literatura. Assim o próprio usuário deve inserir estes dados, isto ocorreu para o Nonilfenol 9 EO, pois suas propriedades não condiziam com os dados da literatura. Dessa maneira foram inseridas e estimadas algumas de suas propriedades físicas. A Figura 9 apresenta a molécula do NP95, de fórmula C₃₃H₆₀O₁₀, inserida no Aspen Plus®.

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

Fonte: Pubchem, 2022.

Após o componente ser criado, inseriu-se alguns parâmetros escalares e de temperatura para o componente puro, os parâmetros são: temperatura crítica (TC), pressão crítica (PC), parâmetro de Racket (ZKTZRA) e peso molecular (WM) e constantes A, B e C para cálculo da pressão de vapor (Equação 35) (Patel e Young, 1993).

$$\ln(P) = A + \frac{B}{T + C} \quad (35)$$

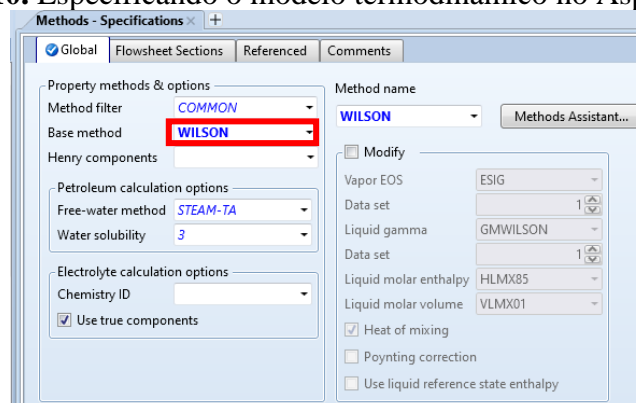
Tabela 4. Propriedades físicas do NP-95

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

4.3.2 Definição do Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico tem impacto direto nos resultados das simulações do processo. Com base na literatura, Capítulo 3, o modelo escolhido para este trabalho foi *Wilson*. A Figura 10, apresenta a especificação do método no Aspen Plus®.

Figura 10. Especificando o modelo termodinâmico no Aspen Plus®.

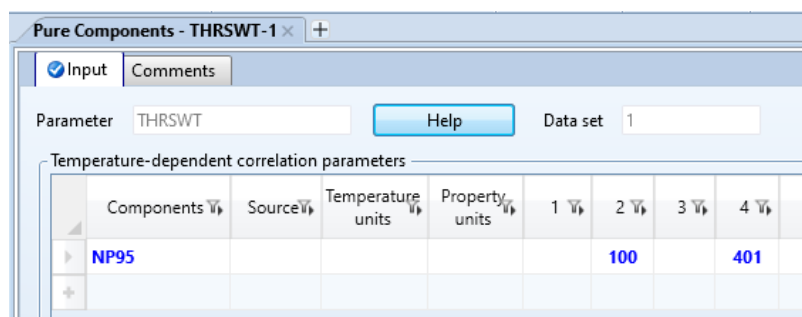
Fonte: Construído pela autora no Aspen Plus®.

4.3.3 Alterações nos Padrões de Cálculos do Aspen Plus®

Tanto para a entalpia de vaporização, quanto para densidade, foi necessário alterar o padrão de cálculo do Aspen Plus®. Essa alteração é realizada em uma aba específica (THRSWT) para alteração de cálculos dependentes da temperatura (T), como segue na Figura

11. Dessa forma, os dados para o cálculo de densidade foram obtidos através de Di Serio *et al.*, (1995), e o valor da entalpia de vaporização, obtido do site ChemSpider (2021).

Figura 11. Alteração do padrão de cálculo da densidade e calor de vaporização do componente do Aspen Plus®.



Fonte: Construído pela autora no Aspen Plus®.

A alteração realizada na coluna de número 2, da Figura 11, utilizará a Equação 36. Essa equação será utilizada para o cálculo da densidade do componente.

$$Y = A + BT \quad (36)$$

A Equação 34, para o cálculo da densidade (Capítulo 3), deverá se adaptar à Equação 36, da seguinte maneira:

$$A = 950 + 23,3n_{EO} - 0,533n_{EO}^2 - 0,0638n_{EO}^3 \quad (37)$$

$$B = -0,65 \quad (38)$$

Onde, n_{EO} é o número de moléculas de EO da molécula, A será a parcela não dependente da temperatura da densidade, e deverá ser calculada previamente para inserção do valor no Aspen Plus®, e B é a parcela da densidade que depende de T .

Já na coluna 4, da Figura 11, o número 401 indica a utilização da Equação 39, que define o cálculo da entalpia de vaporização.

$$\Delta_{vap}H_i^* = C_{1i} + C_{2i}T + C_{3i}T^2 + C_{4i}T^3 + C_{5i}T^4 + \dots + C_{10i}T^9 \quad (39)$$

onde, $C_{1i} = 102.3$ kJ/kmol e os demais parâmetros são iguais a 0, e $i=EO$ (ChemSpider, 2021).

A capacidade calorífica do gás ideal para o componente geral puro foi estimada, assim como o calor de formação do gás ideal e o volume molar padrão do líquido. Essa estimativa foi realizada através do bloco 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® (Equação 40):

$$\ln A_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij}T + e_{ij}T^2 \quad (40)$$

de modo que:

$$a_{12} = \exp(\Lambda_{12}) \quad (41)$$

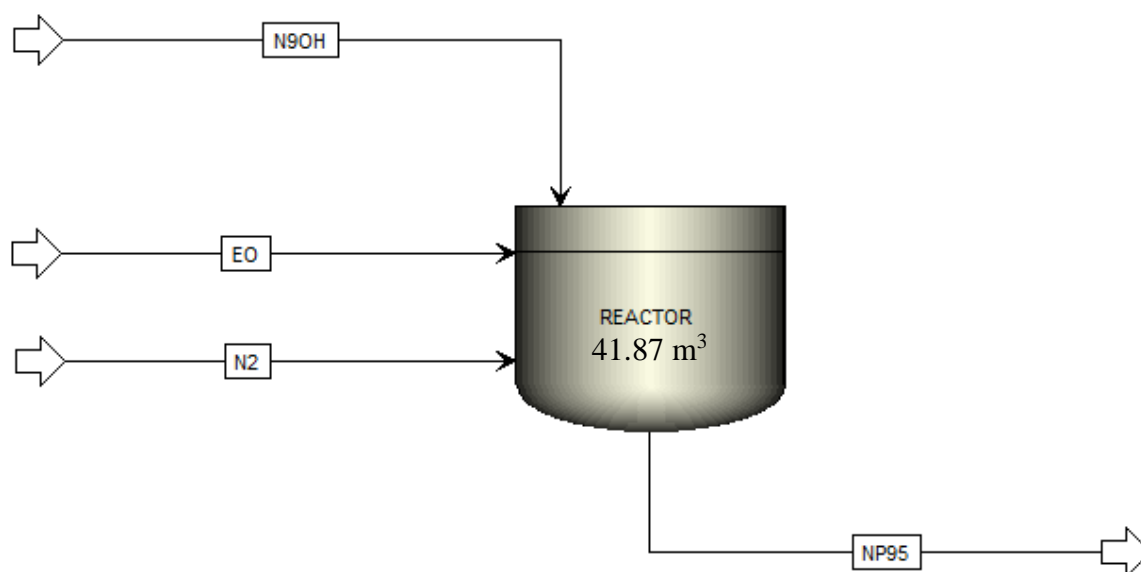
$$a_{21} = \exp(\Lambda_{21}) \quad (42)$$

Onde Λ_{12} e Λ_{21} são os parâmetros apresentados nas Equação 14 e 15 (Capítulo 3), e se adequam na equação 40, no termo a_{ij} . Os demais termos são iguais a 0, pois a temperatura é negligenciada.

4.3.4 Estudo preliminar no Aspen Plus® com modelo RBatch

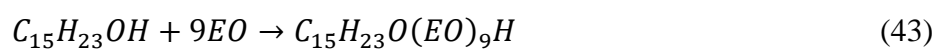
Uma simplificação do reator de etoxilação está apresentado na Figura 12. Inicialmente, foi utilizado um modelo RBatch para representar o processo e validar os modelos utilizando os dados fornecidos pela empresa. As três correntes de alimentação são: vazão de óxido de etileno (EO), vazão de nitrogênio (N₂) e vazão de nonilfenol (NONIL). A corrente NP95 é a corrente de produto. Os dados de entrada são os perfis de temperatura do reator e de vazão de nitrogênio e óxido de etileno ao longo do ciclo da batelada.

Figura 12. PFD do processo em Aspen Plus®.



Fonte: Construído pela autora.

Os dados cinéticos obtidos na literatura não forneceram bons ajustes aos dados industriais. Visando contornar essa dificuldade, e simplificar a modelagem deste trabalho, foi realizado um ajuste dos parâmetros cinéticos, através de regressão de dados com o Data-fit do Aspen Plus®. Foram inseridos parâmetros para que se houvesse um ajuste com relação aos perfis industriais, variando a cinética, a fim de alcançar alta conversão e valores representativos do fator pré-exponencial (A) e da energia de ativação (Ea). Uma reação global da etoxilação do nonilfenol foi utilizada (Equação 43), onde as etapas limitantes de iniciação e propagação são, agora, representadas por uma única taxa de reação direta de segunda ordem (Equação 44).



$$r = A \times \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \times [C_{15}H_{23}OH] \times [EO] \quad (44)$$

A Tabela 5 apresenta os valores da equação de Arrhenius para o fator pré-exponencial e a energia de ativação, obtidos através do ajuste realizado no Data Fit do Aspen Plus®, visando obter uma cinética adequada.

Tabela 5. Valores do fator pré-exponencial e da energia de ativação encontrados.

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

Fonte: Construído pela autora.

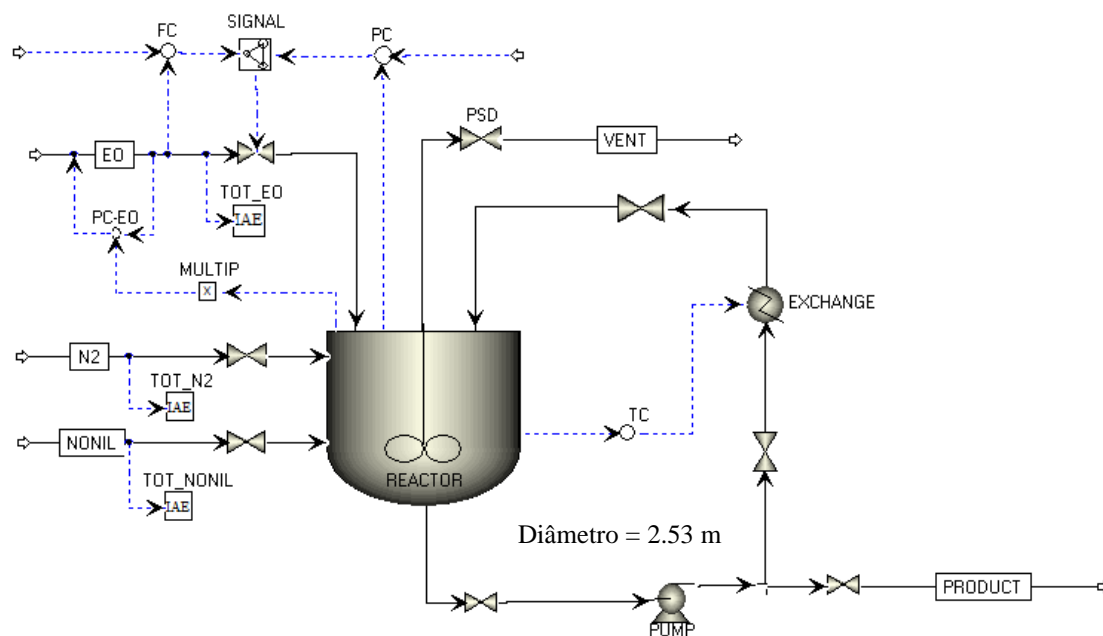
4.4 Regime Transiente

Para o regime transiente, foi necessário modificar o fluxograma do processo. Objetivando ter um PFD mais representativo, novas informações foram incluídas no fluxograma. O reator utilizado para o estudo no Aspen Plus Dynamics® foi o RCSTR, já que o RBATCH possui limitações neste software. Um trocador de calor, Heater, foi inserido para que a troca térmica do processo pudesse ser realizada de forma efetiva. Uma bomba foi inserida, além de válvulas entre as correntes e os principais blocos (reator e trocador de calor), a válvula PSD, em especial, é uma válvula de segurança e será aberta apenas em condições críticas. Um split também foi inserido para fazer a separação do by-pass para a saída final do produto.

4.4.1 Exportação do Aspen Plus® para o Aspen Plus Dynamics®

A exportação do fluxograma do Aspen Plus® para o Aspen Plus Dynamics® ocorreu através do modo Pressure Driven. Mas antes disso, para que a ação ocorra sem erros e inicialize corretamente, é necessário ajustar as quedas de pressões e configurar as fases válidas de cada equipamento utilizado (vapor, líquido ou líquido-vapor). Após as configurações serem realizadas, a simulação é exportada com o modo escolhido.

Quando exportado os valores das variáveis se encontram iguais aos obtidos no Aspen Plus®, logo para validar o processo é necessário “desligar” a troca térmica e fazer com que o holdup do reator seja esvaziado de forma gradual até atingir as condições iniciais do processo e este seja validado ao final da operação. A Figura 13 apresenta o PFD completo do processo no Aspen Plus Dynamics®.

Figura 13. PFD completo no Aspen Plus Dynamics®.

Fonte: Construído pela autora.

Após todo o procedimento realizado, controladores de pressão, temperatura e vazão são implementados e o ciclo da batelada será programado através de scripts e tasks. As informações sobre os controladores utilizados são encontradas na Tabela 6.

Tabela 6. 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 .

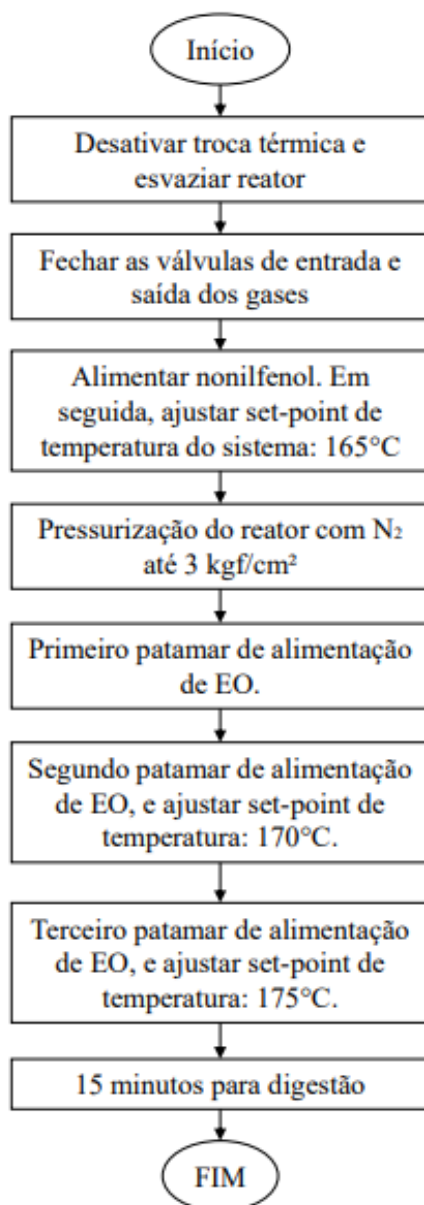
Fonte: Construído pela autora.

Os controladores FC, PC, TC e PC-EO foram todos do tipo PI (proporcional-integral), com ação reversa e considerando o parâmetro de sintonia de 2%% para o ganho e de 1 min para o tempo integral. As integrais de erro absoluto TOT_EO, TOT_NONIL e TOT_N2, irão computar a quantidade mássica total que foi inserida de cada componente, o valor carregado de nonilfenol irá impactar diretamente no cálculo de quanto EO deverá ser alimentado.

Como a pressão do reator varia com o passar da reação, e tudo isso enquanto o EO está sendo alimentado, é necessário que a pressão da corrente de EO esteja sempre maior que a do reator para não haver fluxo reverso. O controle de alimentação é operado por um multiplicador (MULTIP) e o controlador PC-EO, mantendo a injeção a uma pressão 10% maior que a do reator.

4.4.2 Programação do Ciclo da Batelada.

O conjunto de instruções e automatizações da batelada foram realizados através das *tasks* e dos *scripts*. A Figura 14 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 7 relaciona o nome e a função de todas as *tasks* programadas, e suas atividades individuais.

Figura 14. Algoritmo do ciclo da batelada.

Fonte: Construído pela autora.

Tabela 7. 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 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: Construído pela autora.

4.4.3 Controle 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.

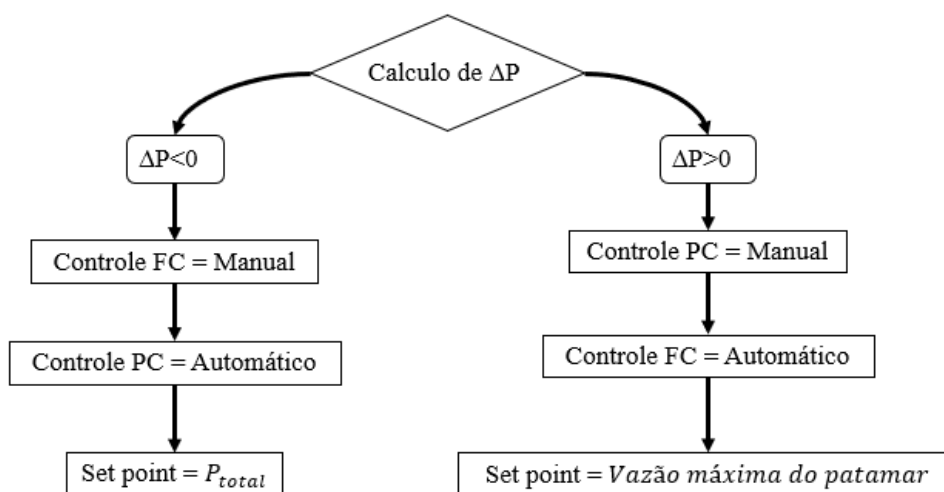
As principais ações do controle ocorrem quando a *task FEED_EO* é executada pelo *script*. Essas variáveis são calculadas para se obter o valor de ΔP , que é a variação entre a pressão limite de operação (P_{total}) e a pressão real do reator (P_{reator}). O cálculo para obtenção de ΔP é descrito de forma simplificada na Equação 45:

$$\Delta P = P_{total} - P_{reator} \quad (45)$$

Onde P_{total} é o somatório entre as pressões parciais limites de EO e N_2 no sistema. A sequência de cálculos para chegar até essas pressões parciais é desenvolvida com base na geometria do reator, componentes presentes no sistema e suas propriedades, além de parâmetros de correção.

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 $\Delta P < 0$, DELTA_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 15 apresenta o algoritmo para escolha de qual controlador irá atuar no processo.

Figura 15. Controle de pressão e vazão de EO.



Fonte: Autores.

Além do cálculo de cada uma das variáveis citadas, esse sistema calcula primeiramente a quantidade de óxido de etileno que será carregada no reator, com base no número de mols de nonilfenol alimentados. Ou seja, ao ser carregado um número de mols x de nonilfenol, o sistema calculará uma quantidade de $9x$ mols de EO para ser alimentado ao reator, o controle de vazão levará em conta esse cálculo para fechar a válvula quando for preciso. Esse controle de alimentação é necessário para que todo o nonilfenol seja consumido e não haja excesso de carregamento de EO, fechando o balanço de massa do sistema.

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussões

5.1 Resultados do estudo preliminar no Aspen Plus®

Ao criar a molécula do Nonilfenol 9 EO, foi avaliado se os padrões de cálculos, e estimativas definidas no Aspen Plus®, estavam coerentes com a realidade. Dessa maneira foi realizada uma avaliação com relação aos dados experimentais obtidos por Patel e Young (1993). Foram inseridos dados de fração molares da mistura EO + Nonilfenol 9 EO, a temperaturas fixas de 90, 110 e 130 °C, para se obter como resposta a pressão. As Figuras 16, 17 e 18 apresentam os diagramas comparativos entre os dados calculados e experimentais.

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

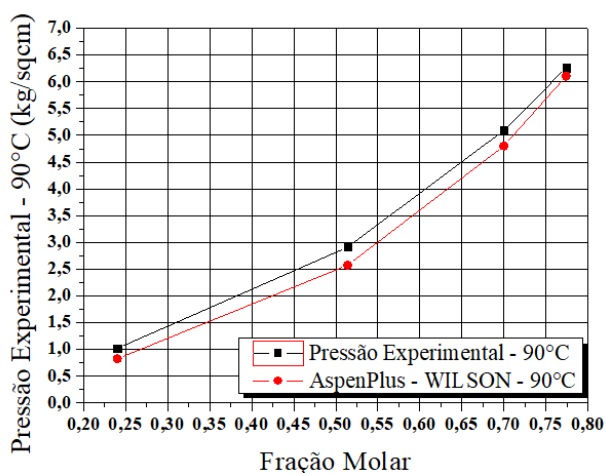


Figura 17. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 110 °C

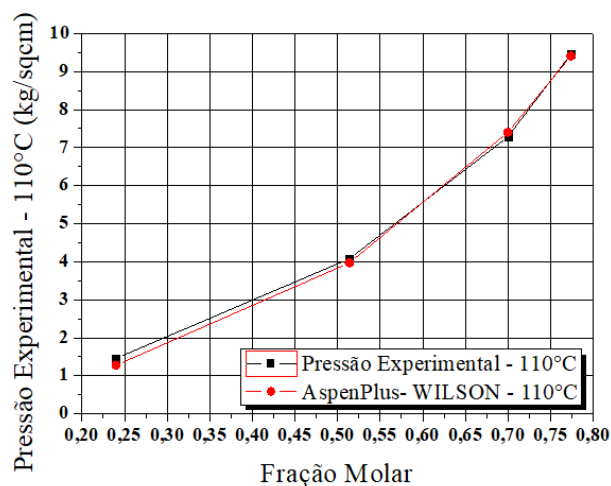
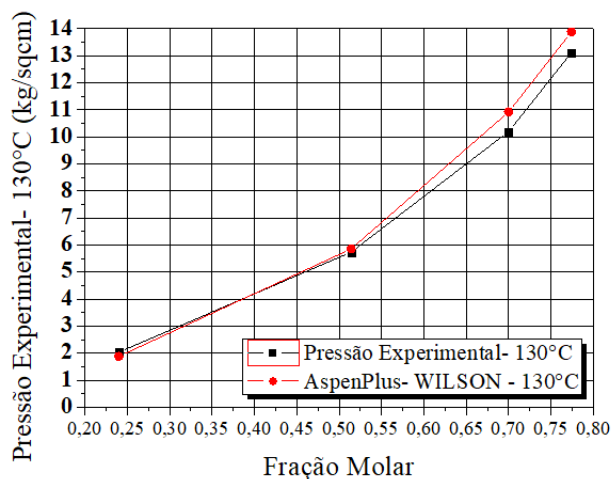


Figura 18. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 130 °C



Foram utilizados dados de quatro ciclos de bateladas para realizar a validação do modelo. As Figuras 19 a 22 apresentam os perfis de pressão das quatro bateladas, onde o momento zero é o início da injeção de N_2 , utilizado para pressurizar o reator.

Figura 19. Perfil de pressão batelada 1.

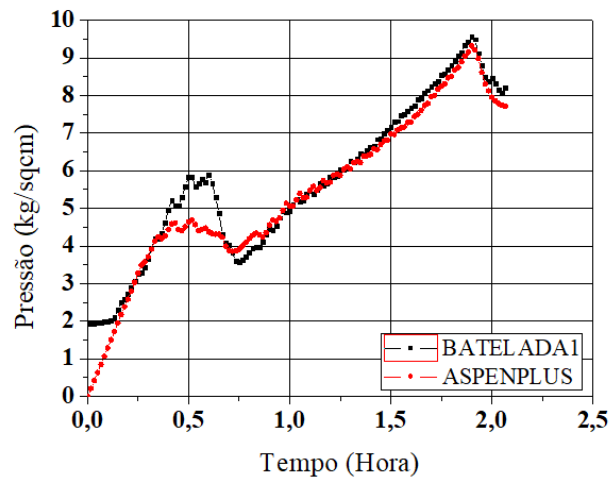


Figura 20. Perfil de pressão batelada 2.

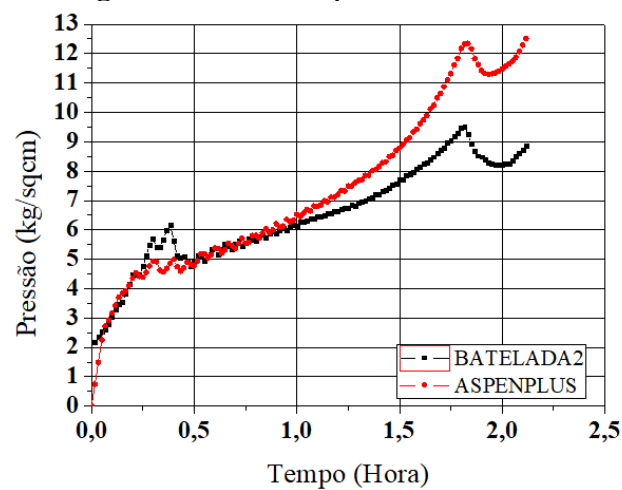
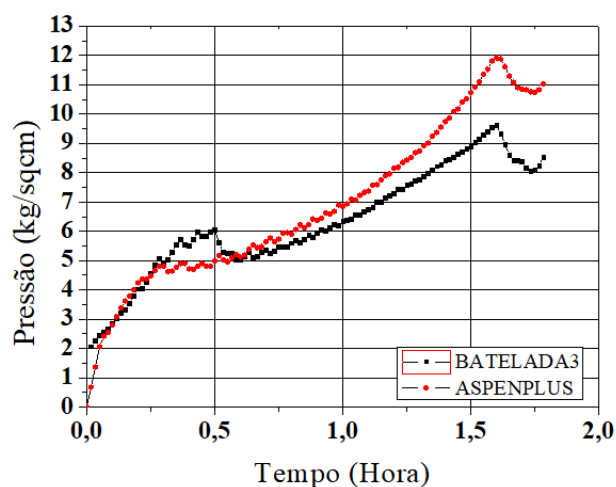
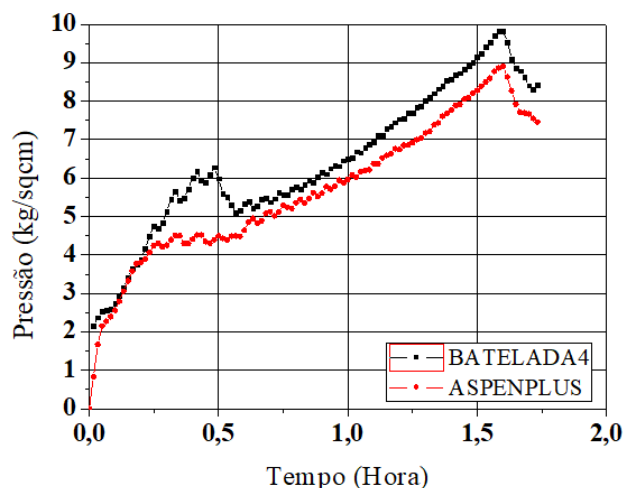


Figura 21. Perfil de pressão batelada 3.**Figura 22.** Perfil de pressão batelada 4.

Pode-se observar que todos os perfis com dados de planta possuem dois picos de pressão. O primeiro pico se deve à resistência do EO a transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida, gerando um aumento na pressão do reator devido ao acúmulo de EO na fase gasosa. O segundo pico de pressão é causado pelo aumento do volume da mistura reacional no reator, causado pela crescente densidade do produto em formação.

Os resultados obtidos através da simulação para as bateladas 1, 2, 3 e 4 alcançaram perfis semelhantes aos obtidos industrialmente, como pode ser observado pelas bateladas. Sendo assim, foi calculado um erro da pressão a partir do momento da injeção de EO, que é onde de fato tem início a reação, sendo obtidos erros médios totais de 5,39%, 13,48%, 12,47% e 10,89%, para as bateladas 1, 2, 3 e 4, respectivamente. O fato de simplificar o mecanismo da reação (duas etapas limitantes foram convertidas em uma), a ausência do efeito da transferência

de massa, e o fato de o modelo do reator simulado ser diferente do utilizado em escala industrial (VLR) – que possui alta performance com relação a transferência de massa – são as possíveis fontes dos erros obtidos.

Esses resultados são em relação à utilização do modelo RBatch. Qualitativamente, considera-se que os perfis de pressão obtidos estão razoáveis. Neste caso, os parâmetros cinéticos foram utilizados na implementação do ciclo completo da batelada no Aspen Plus Dynamics®.

5.2 Ciclo completo da batelada com RCSTR, no Aspen Plus Dynamics®

A partir da programação e simulação do ciclo completo da batelada, as alimentações, produtos, os perfis de pressão, ΔP e de temperatura foram avaliados. A Tabela 8 apresenta o número de mols das alimentações e do produto final do reator. É possível observar que o número de mols de EO calculado é realmente 9 vezes maior que o número de nonilfenol alimentado, de acordo com o que era esperado a partir dos cálculos inseridos no flowsheet, e o erro entre o calculado e o alimentado ao reator é de apenas 0,3%. É possível perceber que foi obtido uma conversão de 100% de nonilfenol em NP95, podendo ser atribuída ao bom ajuste da cinética e reprodução do sistema.

Tabela 8. Cargas de alimentação e produto em kmol.

Número de mols de nonilfenol alimentados (kmol)	Número de mols de EO calculado (kmol)	Número de mols de EO alimentado (kmol)	Número de mols de produto NP95 (kmol)
47,7089	429,38	430,69	47,7089

A Figura 23 apresenta o perfil de pressão do reator. Qualitativamente, a pressão apresenta a mesma tendência do perfil obtido na indústria: o pico máximo atingindo 9,6 kg/cm² e um pico suave entre 0.2 e 0.5 horas. No perfil de ΔP (Figura 24) 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 de controle que visa manter a segurança da operação do processo, enquanto EO é 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 25, podendo ser visualizado a mudança de temperatura, de acordo com o que é esperado pela indústria, ao longo dos três patamares de alimentação.

Figura 23. Perfil de pressão

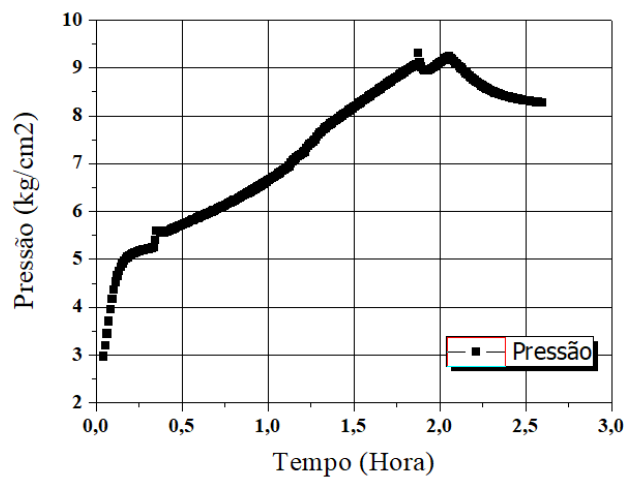


Figura 24. Perfil do cálculo de ΔP

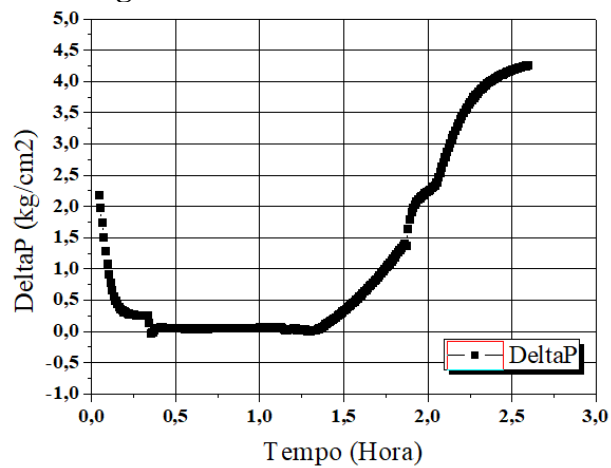
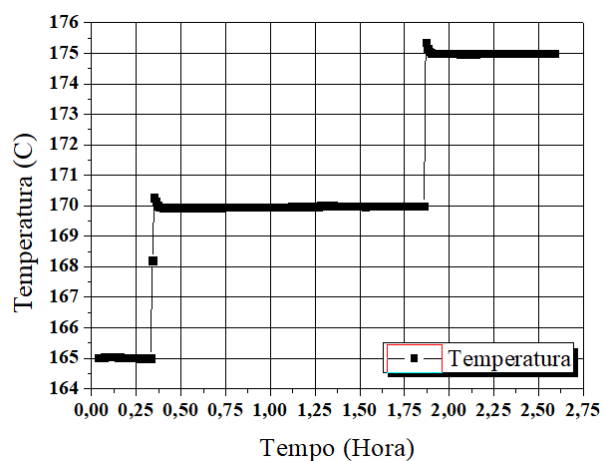


Figura 25. Perfil de temperatura



CAPÍTULO 6

Conclusões

A modelagem do ciclo da batelada da etoxilação foi realizada e investigada em um reator semi-batelada. Ao adicionar a molécula de NP95, inserir e estimar seus parâmetros, foi possível obter bons resultados quando comparado aos dados experimentais de frações molares e pressões.

A cinética alcançada através do manuseio do Data Fit, no Aspen Plus®, se mostrou capaz de representar razoavelmente a reação da etoxilação.

Ao se comparar as pressões simuladas, com as apresentadas pela indústria, foi possível observar erros regulares para o primeiro pico de pressão, porém pode-se concluir que, para o perfil de pressão completo, os resultados obtidos foram satisfatórios. Deste modo, erros encontrados podem ser atribuídos a transferência de massa do óxido de etileno, da sua fase vapor para a fase líquida, e à solubilidade do EO no meio reacional, além da própria manipulação e adequação dos dados cinéticos pelo Data Fit.

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 parciais dos gases, protegendo o reator de uma decomposição 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACT, Canadian Environmental Protection. Priority substances list assessment report: Nonylphenol and its Ethoxylates. 1999.

Al-Malah, Kamal IM. Aspen plus: chemical engineering applications. John Wiley & Sons, 2016.

Aspentech. 2021. Disponível em: <https://www.aspentech.com>. Acessado em: 17/02/2020.

Amaral, Gisele Milanello do. Modelagem matemática de reator para produção de álcoois graxos etoxilados. Diss. Universidade de São Paulo, 2007.

Bailey, F. E. Jr.; Koleske, J. V. Poly (ethylene oxide). Elsevier, 2012.

BRITTON, Laurence G. Thermal stability and deflagration of ethylene oxide. Plant/Operations Progress, 1990, 9.2, 75-86.

BBC, Spanish chemical plant explosion kills man 3km away, 2020. Disponível em: <https://www.bbc.com/news/world-europe-51113132>. Acessado em: 06/01/2021.

BOBLETER, O. Beitrag zum Mechanismus der Äthylenoxydpolymerisation an Phenol. Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften, 1956, 87.3: 483-490.

ChemSpider, 2021. Disponível em: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.65319.html>. Acessado em: 15/01/2021.

Chemistryworld, Deadly explosion at ethylene oxide plant in Spain, 2020. Disponível em: <https://www.chemistryworld.com/news/deadly-explosion-at-ethylene-oxide-plant-in-spain/4011005.article>. Acesso em 06/01/2021.

Chiu, Yen-ni. Ethoxylation reactor modelling and design. Diss. Swinburne University of Technology, Faculty of Engineering and Industrial Sciences, Centre for Micro-Photonics, 2005.

Chiu, Y. N.; Naser, J.; Ngian, K. F.; Pratt, K. C. Numerical simulations of the reactive mixing in a commercially operated stirred ethoxylation reactor. Chemical Engineering Science, 63, 2008, p. 3008 – 3023.

Chiu, Y. N., Naser, J., Ngian, K. F., & Pratt, K. C. Computation of the flow and reactive mixing in dual-Rushton ethoxylation reactor. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 48(5), 2009, p. 977-987.

Chiu, Y. N., Naser, J., Easton, A., Ngian, K. F., & Pratt, K. C. Kinetics of a catalyzed semi-batch ethoxylation of nonylphenol. Chemical engineering science, 65(3), 2010, p. 1167-1172.

Di Serio, M.; Tesser, J. F.; Felippone, F.; Santacesaria, E. Ethylene Oxide Solubility and Ethoxylation Kinetics in the Synthesis of Nonionic Surfactants. Ind. Eng. Chem. Res. 1995, 34, p. 4092-4098.

DAVIDSOHN, A.; MILWIDSKY, B. Synthetic Detergents, Londres: Logman Scientific & Technical, 1987.

Di Serio, M.; Tesser, J. F.; Dimiccoli, A.; Santacesaria, E. Kinetics of Ethoxylation and Propoxylation of Ethylene Glycol Catalyzed by KOH. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, p. 5196-5206.

Di Serio, M.; Tesser, R.; Santacesaria, E. Comparison of different reactor types used in the manufacture of ethoxylated, propoxylated products. *Industrial & engineering chemistry research*, v. 44, n. 25, 2005, p. 9482-9489.

Ethylene Oxide Manual, 3^o edição, 2007, Disponível em: <https://www.lyondellbasell.com/globalassets/documents/chemicals-technical-literature/ethylene-oxide-manual.pdf>. Acesso: 03/10/2020

Fogler, H. Scott; tradução e revisão técnica Flávio Faria de Moraes [et al.]. *Cálculo de Reatores: O Essencial Da Engenharia Das Reações Químicas*. Grupo Gen - LTC, 1^o ed., 2014.

Gustin, Jean-Louis. Safety of ethoxylation reactions. *Loss prevention bulletin-institution of chemical engineers*, v. 157, p. 11-18, 2001.

Hess L.G., Tilton V.V., Ethylene oxide-hazards and methods of handling, *Industrial & Engineering Chemistry*, 42, 1950, 1251–1258.

HRECZUCH, W.; SZYMANOWSKI, J. Synthesis of surfactants with Narrow-range distribution of the polyoxyethylene chain. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1996, 73.1: 73-78.

Khuu, S. M.; Romagnoli, J. A.; Bahri, P. A; Weiss, G. Dynamic Simulation And Control Of An Industrial Surfactant Reactor. *Computers and Chemical Engineering*, 22, 1998, p. S715-S718.

Khuu, S. M.; Rodriguez, J.A.; Romagnoli, J. A.; Ngian, K.F.. Optimisation and control of an industrial surfactant reactor. *Computers and Chemical Engineering*, 24, 2000, p. 863-873.

Liu, J., Zhang, F., Xu, W., Shi, N., & Mu, S. Thermal reactivity of ethylene oxide in contact with contaminants: A review. *Thermochimica Acta*, v. 652, p. 85-96, 2017.

MATHWORKS, 2021. Disponível em: https://www.mathworks.com/products/connections/product_detail/aspen-dynamics.html. Acessado em: 17/02/2021

Market Research Future®, Non-Ionic Surfactants Market Research Report (2020), Disponível em: <https://www.marketresearchfuture.com/reports/non-ionic-surfactants-market-3837>. Acessado em: 30/03/2021

Moran S, 2015. *An applied guide to process and plant design*. Waltham, Elsevier.

Myers, Drew. Surfactant science and technology. John Wiley & Sons, 2020.

Pekalski, A. A., Zevenbergen, J. F., Braithwaite, M., Lemkowitz, S. M., & Pasman, H. J. Explosive decomposition of ethylene oxide at elevated condition: effect of ignition energy, nitrogen dilution, and turbulence. *Journal of hazardous materials*, v. 118, n. 1-3, p. 19-34, 2005.

Patel, N. C.; Young, M. A. Measurement and Prediction Of Vapor-Liquid Equilibria for a Reactive System: Application to Ethylene Oxide + Nonyl Phenol. *Fluid Phase Equilibria*, 82, 1993, p. 79-92.

Pekalski, A. A., Zevenbergen, J. F., Braithwaite, M., Lemkowitz, S. M., & Pasman, H. J. Explosive decomposition of ethylene oxide at elevated condition: effect of ignition energy, nitrogen dilution, and turbulence. *Journal of hazardous materials*, 118(1-3), 2005, 19-34.

REBSDAT, S.; MAYER, Ethylene Oxide. D. Ullmann's *Encycl. Ind. Chem*, 2012.

Salzano, E., Di Serio, M., & Santacesaria, E. The evaluation of risks of ethoxylation reactors. *Process Safety Progress*, 26(4), 2007, p. 304-311.

Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Lisi, M.; Gelosa, D. Kinetics of Nonylphenol Polyethoxylation catalyzed by Potassium Hydroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1990, p. 719-725.

Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Garaffa, R.; Addino G. Kinetics and Mechanisms of Fatty Alcohol Polyethoxylation. 1. The Reaction Introduction Catalyzed by Potassium Hydroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 31, 1992a, p. 2413-2418

Santacesaria, E., Di Serio, M., Garaffa, R., & Addino, G. Kinetics and mechanisms of fatty alcohol polyethoxylation. 2. Narrow-range ethoxylation obtained with barium catalysts. *Industrial & engineering chemistry research*, 31(11), 1992b, 2419-2421.

Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Tesser, R. Role of ethylene oxide solubility in the ethoxylation processes. *Catalysis today*, 1995, 24.1-2: 23-28.

Santacesaria, E.; Di Serio, M.; Iengo, P. Kinetics and reactor simulation for polyethoxylation and polypropoxylation reactions. *Reaction Kinetics and the Development of Catalytic Processes*, 1999, p. 267-274.

Santacesaria, E.; Tesser, R.; Di Serio, M. Polyethoxylation and polypropoxylation reactions: Kinetics, mass transfer and industrial reactor design. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 2018, p. 1235–1251.

Schick, M. J. *Nonionic Surfactants*, Marcel Dekker: New York, 1987.

SCHÖNFELDT, N. *Surface active ethylene oxide adducts*, 1969.

Sigma Aldrich. 4-Nonylphenol. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/product/supelco/442873>. Acesso em: 10 de fevereiro de 2022.

VAN OS, Nico M. (1° ed.). Nonionic surfactants: organic chemistry. CRC Press, 1997.

VASCONCELOS, Suênia Fernandes de. "Processo industrial semibatelada de produção de nitrilas: validação e simulação dinâmica." (2019).

WANG, Zhendi; FINGAS, Merv. Rapid separation of non-ionic surfactants of polyethoxylated octylphenol and determination of ethylene oxide oligomer distribution by C1 column reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1993, 637.2: 145-156.

Zhang, R., Wu, S., Lu, R., & Gao, F. Predictive control optimization based PID control for temperature in an industrial surfactant reactor. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 135, 2014, 48-62.

APÊNDICES

Apêndice 1

Tasks

TASKS

As *tasks* programadas e acionadas no *script* “Ciclo” para realizar ciclo da batelada completo, no Aspen Plus Dynamics®, são apresentadas nas Figuras 26 a 31.

Figura 26.Task EMPTYREACTOR.

```

Task - EMPTYREACTOR
1  = Task EMPTYREACTOR Runs At 1/60
2      taskvar: 1;
3      FC.AutoMan: 1;
4      PC.AutoMan: 1;
5
6      Blocks("PC-EO").AutoMan: 0;
7      Blocks("PC-EO").Cascade: 1;
8
9      TC.Automana : 1;
10     TC.OPfixed: TC.OPman;
11     TC.OPmode: 1;
12     ramp(TC.OPfixed, 0, 10/60);
13     TC.OPmode: 0;
14
15     sramp(Blocks("V-PROD").pos, 100, 10/60);
16     sramp(Blocks("VNONIL").pos, 0, 10/60);
17
18     FC.OPfixed: FC.OPman;
19     FC.OPmode: 1;
20     ramp(TC.OPfixed, 1, 10/60);
21     FC.OPmode: 0;
22
23     sramp(Blocks("V-PROD").pos, 0, 10/60);
24
25     wait 60/60;
26     pause;
27     end
  
```

Figura 27.Task CloseVent_N2

```

Task - CloseVent_N2
1  = Task CloseVent_N2 Runs At 5/60
2
3      taskvar:2;
4
5  = PARALLEL
6      RAMP(Blocks("PSD").pos, 0, 5/60);
7      RAMP(Blocks("VN2").pos, 0, 5/60);
8  ENDPARALLEL;
9
10     pause;
11     End
  
```

Figura 28.Task T_FEEDNONIL.

```

Task - T_FEEDNONIL
1  = Task T_FEEDNONIL runs at 5/60
2
3      taskvar: 3;
4
5  = PARALLEL
6      CALL FNONIL;
7      CALL T165;
8  ENDPARALLEL;
9
10     pause;
11     end
  
```

Figura 29. Task PRESSURIZE.

```

Task - PRESSURIZE
1  = Task PRESSURIZE runs at 2/60;
2
3  sramp(BLOCKS("VN2").Pos, 1, 10/60);
4  wait for BLOCKS("REACTOR").P >= 2.8;
5  sramp(BLOCKS("VN2").Pos, 0, 1/60);
6
7  wait 5/60;
8
9  taskvar: 4;
10
11 massa_de_N9OH_inicial: BLOCKS("REACTOR").Mmc("NONIL");
12 densidade_inicial: BLOCKS("REACTOR").Rhoml;
13 pressao_N2_inicial: BLOCKS("REACTOR").P*BLOCKS("REACTOR").ym("N2");
14 Temperatura_inicial: BLOCKS("REACTOR").T+273.15;
15
16 pause;
17 end

```

Figura 30. Task DELTA_P_OK.

```

Task - DELTA_P_OK
1  = Task DELTA_P_OK runs when deltaP > 0 and taskvar == 5 and SIGNAL.SelSig == 2
2
3  SIGNAL.SelSig: 1;
4
5  PC.AutoMan: 1;
6  PC.Cascade: 0;
7
8  FC.AutoMan: 0;
9  FC.Cascade: 1;
10
11 wait 0.01;
12 End

```

Figura 31. Task DELTA_P_FAIL.

```

Task - DELTA_P_FAIL
1  = Task DELTA_P_FAIL Runs When DeltaP < 0 and taskvar == 5 and SIGNAL.SelSig == 1
2
3  SIGNAL.SelSig: 2;
4
5  FC.AutoMan: 1;
6  FC.Cascade: 0;
7
8  PC.AutoMan: 0;
9  PC.Cascade: 1;
10
11 wait 0.01;
12 End

```


Apêndice 2

Artigo

RESEARCH, SOCIETY AND DEVELOPMENT

Carta de Aceite

O trabalho intitulado "Controle de segurança para reação de etoxilação em um reator semi-batelada", submetido em "13/01/2022" foi aceito para publicação e será publicado em até 30 dias na Revista Research, Society and Development - ISSN 2525-3409.

O trabalho é de autoria de:

Heloísa do Nascimento Souza, Karoline Dantas Brito, Carla Gabriela Azevedo Misael, Renata Caroline de Farias Gonçalves e Romildo Pereira Brito.

São Paulo, 23 de janeiro de 2022.



Dr. Ricardo Shitsuka
Editor

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: heloisams@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, en 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. Em este trabalho, 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 afetará 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°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°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.

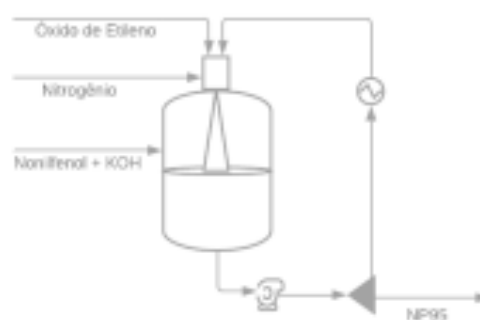
Tabela 1. Ciclo da batelada.

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

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

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

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

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

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

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 hidrofóbico ($n_{EO} = 9$). 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:

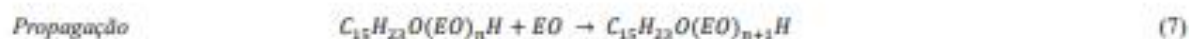
$$\rho = 950 + 23.3n_{EO} - 0.533n_{EO}^2 - 0.0638n_{EO}^3 - 0.65 \times (T - 273.15) \quad (5)$$

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.

A [m ³ /kmol.s]	Ea [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.

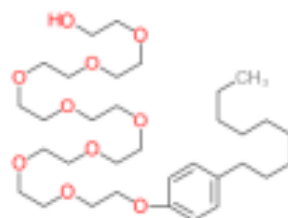
Tabela 3. Espécies químicas utilizadas na simulação.

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 ₂₃ H ₄₈ 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 Rackett (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, $C_{11} = 102.3$ 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:

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

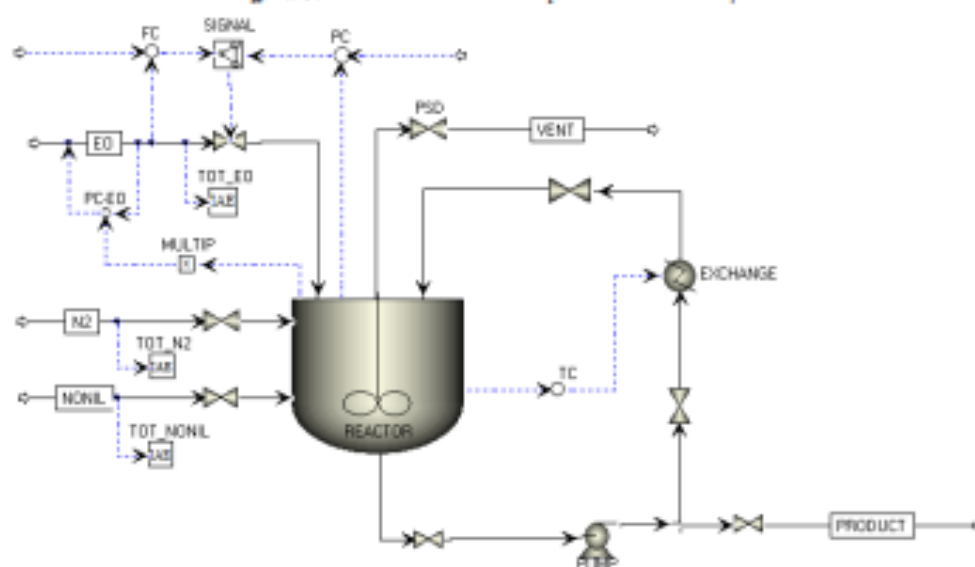
$$a_{21} = \exp(A_{21}) \quad (16)$$

onde A_{12} e A_{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 41.87m³, 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.

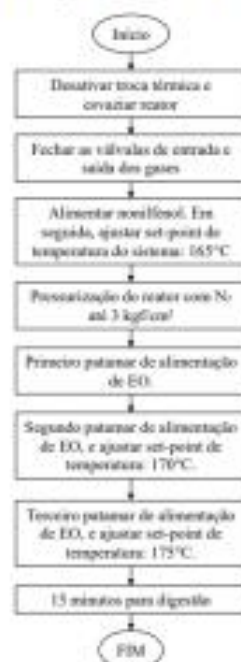
BLOCO	TIPO	DESCRIÇÃO
PC	PI	Controle de pressão do reator.
FC	PI	Controle de vazão da corrente de EO.
SIGNAL	Seletor de sinal	Altera a escolha de sinal entre PC e FC para manipular a válvula da corrente de EO.
TC	PI	Controle de temperatura do reator.
PC-EO	PI	Controle da pressão da corrente de EO.
MULTIP	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

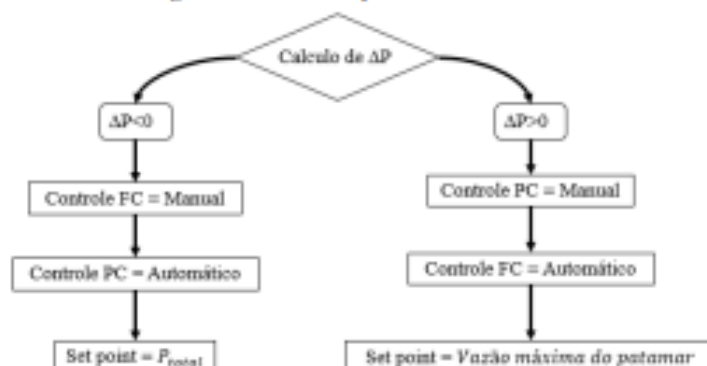
O controle de pressão para esse processo está associado diretamente à concentração de EO no reator. Dessa forma, um controle foi implementado para manter a pressão real do reator sempre menor que a pressão limite de operação do sistema. Uma sequência de cálculos foi desenvolvida para coordenar o controle 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.



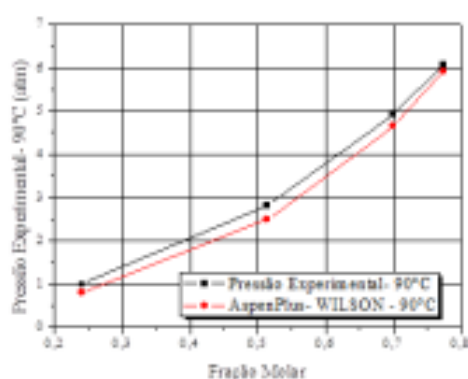
Fonte: Autores.

3. Resultados e Discussão

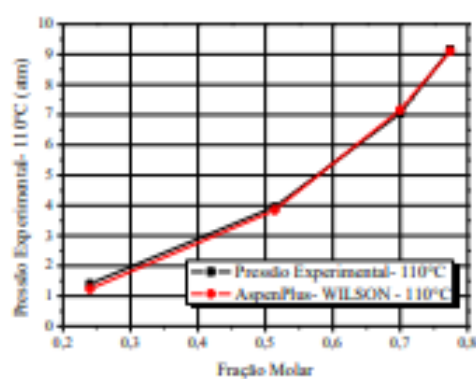
Ao criar a molécula do Nonilfenol 9 EO, foi avaliado se os cálculos e estimativas realizadas no simulador estavam coerentes com dados da literatura. Portanto, foi realizada uma avaliação em relação aos dados experimentais obtidos por Patel e Young (1993). Foram avaliados os diagramas P-x, a temperaturas 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. Figura 7. Diagrama de composição e pressão da mistura EO + NP95 a uma temperatura de 110°C.

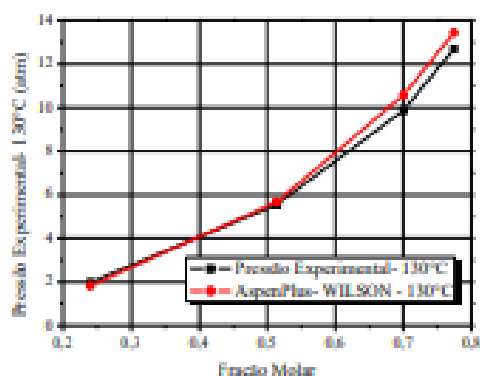


Fonte: Autores.



Fonte: Autores.

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

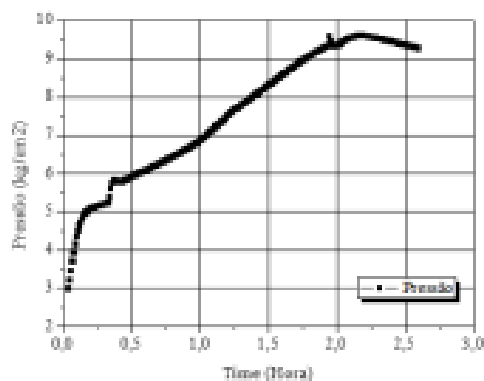


Fonte: Autores.

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

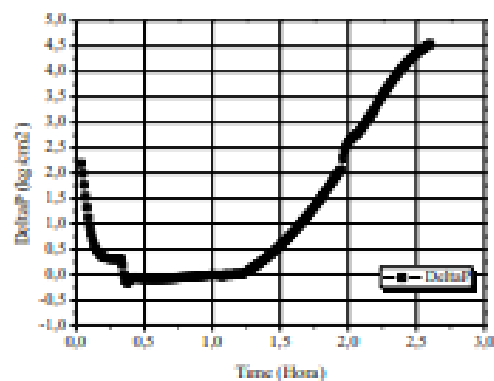
A Figura 9 apresenta o perfil de pressão do reator. Qualitativamente, a pressão apresenta a mesma tendência do perfil obtido na indústria: o pico máximo a 9.6 kg/cm² e um pico suave entre 0.2 e 0.5 horas. No perfil de AP (Figura 10), entre 0.35 horas e 1.15 horas, há uma troca de controles (FC e PC) 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.



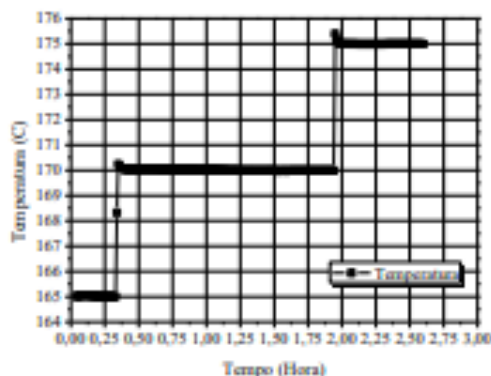
Fonte: Autores.

Figura 10. Perfil do cálculo de AP.



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?vid=f4d33815-fcac-4049-b7ff-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.

- Khuz, S. M., Romagnoli, J. A., Bahi, P. A., & Weiss, G. (1998). Dynamic simulation and control of an industrial surfactant reactor. *Computers & chemical engineering*, 22, S715-S718.
- Khuz, S. M., Rodriguez, J. A., Romagnoli, J. A., & Ngiam, 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., Lemkowicz, S. M., & Pasman, 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). Nonylnol-9. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Nonylnol-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., Di Serio, 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., & Ierigo, 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.