GISELE MILANELLO DO AMARAL

Modelagem matemática de reator para produção de álcoois graxos etoxilados

São Paulo

2007

GISELE MILANELLO DO AMARAL

Modelagem matemática de reator para produção de álcoois graxos etoxilados

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Engenharia Química
Orientador: Prof. Dr. Reinaldo Giudici

São Paulo

2007

FICHA CATALOGRÁFICA

Amaral, Gisele Milanello do

**Modelagem matemática de reator para produção de álcoois graxos etoxilados / G.M. do Amaral. -- São Paulo, 2007.
101 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Polimerização 2.Transporte de massa 3.Modelagem matemática 4.Reatores químicos I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Reinaldo Giudici, pela atenção e orientação no trabalho.

Ao Prof. Dr. Roberto Guardani, pela sua ajuda na definição no trabalho.

À Oxiteno S.A., pela oportunidade de realização do curso de mestrado, pela disponibilização de dados e pelo incentivo ao trabalho.

Aos meus pais, José Luiz e Olívia, responsáveis por minha educação. Aos meus irmãos, Marina e Danilo, por sempre me apoiarem. E ao meu querido Márcio, grande incentivador deste trabalho.

RESUMO

AMARAL, G. M. **Modelagem matemática de reator para produção de álcoois graxos etoxilados**. 2007. 101f. Dissertação (Mestrado). – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007

Foi desenvolvido modelo matemático para o processo de produção de álcoois etoxilados em um reator batelada com *spray* da fase líquida na fase gasosa. O modelo considera a cinética da polimerização iônica e a transferência de massa de óxido de eteno entre as fases gasosa e líquida. A cinética foi estudada a partir de dados previamente obtidos em laboratório. Para modelagem da transferência de massa, foram utilizados dados de bateladas industriais. Foram testados vários modelos de transferência de massa encontrados na literatura, sendo que o modelo que se mostrou mais adequado para este reator industrial foi o de gotas com circulação interna. A partir do modelo obtido da cinética e da transferência de massa, foi analisada a influência de parâmetros de projeto, como a vazão de recirculação de líquido, a relação entre a altura e o raio do reator e o tipo de *spray* na produtividade deste. Observou-se que a maior vazão de recirculação aumenta a produtividade do reator, assim como o aumento da altura do reator. O tipo e o diâmetro da gota do *spray* também influenciam a produtividade do reator.

Palavras-chave: modelo matemático, reator spray com recirculação, óxido de eteno, surfactante, álcool graxo etoxilado

ABSTRACT

AMARAL, G. M. **Mathematical modeling of the ethoxylated alcohols reactor**. 2007. 101f.
Dissertation (Master). – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007

A mathematical model for the production of ethoxylated alcohols in a spray tower loop reactor was developed. The model considers the reaction as an ionic polymerization and the ethylene oxide mass transfer from the vapor phase to the liquid phase. The kinetics was obtained from a laboratory scale reactor data. The mass transfer model was obtained from the industrial reactor data. Several models for the mass transfer of ethylene oxide from gas phase to the liquid droplets were tested, and it was found that the most appropriate mass transfer model for this industrial reactor was the internally well-mixed drop model. From the kinetics and the mass transfer model, the influence of the pump recirculation flow rate, the ratio between the reactor height and radius and the spray performance was analyzed. The results show that higher reactor productivity can be obtained using higher recirculation flow and higher reactor height. The spray nozzle performance and the drop diameter also influence the reactor productivity.

Keywords: mathematical model, spray tower loop reactor, ethylene oxide, surfactant, ethoxylated fatty alcohol

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Tipos de reatores de etoxilação – A: com agitação, B: resfriamento externo e <i>spray</i> da fase líquida, C: Venturi	10
Figura 3.1. Esquema da instalação experimental	29
Figura 3.2. Reator PARR	29
Figura 3.3. Cilindro de dosagem de óxido de eteno	30
Figura 3.4. Comparação dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius	35
Figura 3.5. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=145^{\circ}\text{C}$, a $t=39$ min	36
Figura 3.6. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=145^{\circ}\text{C}$, a $t=44$ min	37
Figura 3.7. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=130^{\circ}\text{C}$, a $t=75$ min	37
Figura 3.8. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=160^{\circ}\text{C}$, a $t=27$ min	38
Figura 3.9. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=180^{\circ}\text{C}$, a $t=17$ min	38
Figura 4.1. Esquema do reator tipo <i>spray</i> (SANTACESARIA et al, 1999)	43
Figura 4.2. Balanço de movimento da gota	46
Figura 4.3. Algoritmo de modelagem do reator de etoxilação	54
Figura 4.4 a, b e c. Pressão do reator durante as bateladas 1, 2 e 3	57
Figura 4.5 a, b e c. Temperaturas parametrizadas no reator durante as bateladas 1, 2 e 3 (T_i (+), $T_{i,spray}$ (*), T_b real (o), T_b modelo (x))	59
Figura 4.6 a, b e c. Vazão de óxido de eteno parametrizada durante as bateladas 1, 2 e 3 ($\dot{m}_{OE}$ real (o), $\dot{m}_{OE}$ modelo (x))	61

Figura 4.7 a, b e c. Relação entre a quantidade de óxido de eteno adicionada ao reator e a quantidade total durante as bateladas 1, 2 e 3 (m_{OE} real (o), m_{OE} modelo (x))	62
Figura 4.8 a, b e c. Concentração de óxido de eteno no reator durante as bateladas 1, 2 e 3 ($C_{OE}^*(x)$, $C_{OE}^T(o)$, $C_{OE}^B(+)$)	64
Figura 4.9 a, b e c. Percurso da gota e tempo de queda da gota durante as bateladas 1, 2 e 3	66
Figura 4.10. Tendência das principais variáveis no reator de etoxilação ($\dot{m}_{OE}(x)$, $P_{OE}(o)$, $T_b(+)$, $t_{fm}(*)$)	69
Figura 4.11. Concentrações de óxido de eteno no reator de etoxilação, considerando a concentração na superfície calculada pelo reator PFR pseudo-estacionário ($C_{OE}^*(x)$, $C_{OE}^T(o)$, $C_{OE}^B(+)$)	70
Figura 4.12. Comparação dos modelos de transferência de massa testados para modelagem do reator de etoxilação (calculado na superfície (o), turbulento (+), estagnado (x), Amokrane (•), Ângelo (*))	71
Figura 4.13. Pressão no reator calculada pelo modelo do reator de etoxilação (real (o), modelo (x))	73
Figura 4.14. Trajetória da concentração de óxido de eteno na superfície e da vazão de óxido de eteno durante a batelada	74
Figura 5.1. Efeito da variação da vazão de recirculação na vazão de óxido de eteno (parametrizada com o caso base)	78
Figura 5.2. Efeito da variação do h/r na vazão de óxido de eteno (parametrizada com o caso base)	79
Figura 5.3. Efeito da variação do h/r do reator no tempo de queda da gota (tempo de queda da gota com h/r base (o), tempo de queda da gota com h/r 20% maior (x))	80
Figura 5.4. Efeito da variação de h/r nas concentrações de óxido de eteno (concentração de equilíbrio em h/r base (x), concentração de equilíbrio em h/r 20% maior (>), concentração na superfície em h/r base (o), concentração na superfície em h/r 20% maior (*), concentração no fundo em h/r base (+), concentração no fundo em h/r 20% maior (<))	80
Figura 5.5. Comparação da vazão de óxido de eteno real com a de sem limitação de tempo de contato (caso base (o), caso $h/r \rightarrow \infty$ (x))	81
Figura 5.6. Efeito da variação do diâmetro médio da gota na vazão de óxido de eteno (parametrizada com o caso base)	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Dados de entrada no modelo cinético	31
Tabela 3.2 – Parâmetros da cinética de etoxilação de álcool laurílico	36
Tabela 3.3 – Comparação das velocidades de reação calculadas pelos parâmetros da equação de Arrhenius obtidos do modelo cinético experimental e da literatura (SANTACESARIA et al, 1992) (k em $\text{cm}^3/\text{mol.s}$ e T em $^{\circ}\text{C}$)	39

LISTA DE SÍMBOLOS

a	aceleração da gota (m/s^2)
a_{lm}	área superficial média da gota (m^2)
A_l	área exposta a transferência de calor (m^2)
$A_{TM, \text{sup}}$	área superficial do líquido (m^2)
B_0	concentração de catalisador (kmol/m^3)
C_i	concentração do aduto i (kmol/m^3)
C_D	coeficiente de atrito (adimensional)
C_{OE}	concentração de óxido de eteno (kmol/m^3)
C_{OE}^B	concentração de óxido de eteno no bico <i>spray</i> (kmol/m^3)
C_{OE}^r	concentração de óxido de eteno na esfera (kmol/m^3)
$C_{OE,0}^r$	concentração inicial de óxido de eteno na esfera (kmol/m^3)
C_{OE}^T	concentração de óxido de eteno ao final do tempo de queda da gota (kmol/m^3)
C_{OE}^*	concentração de óxido de eteno em equilíbrio (kmol/m^3)
c_p	calor específico de líquido ($\text{kJ/kg.}^\circ\text{C}$)
$c_{p,OE}$	calor específico do óxido de eteno ($\text{kJ/kg.}^\circ\text{C}$)
d_{32}	diâmetro médio da gota (m)
$d_{32,agua}$	diâmetro médio da gota de água (m)
d_i	diâmetro da gota i (m)
D_{OE}	difusividade do gás (m^2/s)

E	empuxo da gota (N)
E_a	energia de ativação (kJ/kmol)
F_{at}	força de atrito devida à queda da gota (N)
g	aceleração da gravidade (m/s^2)
h	altura do reator (m)
h_{ar}	coeficiente de transferência de calor entre equipamento e o ambiente ($\text{kJ/s.m}^2.\text{°C}$)
h_l	altura de líquido no reator (m)
h_m	altura média percorrida pela gota (m)
$\Delta H_{reação}$	entalpia de reação (kJ/kmol)
k	constante de velocidade de reação ($\text{m}^3/\text{kmol.min}$)
$k(\bar{T})$	constante de velocidade de reação a temperatura $\bar{T}$ ($\text{m}^3/\text{kmol.min}$)
k_0	fator de frequência ($\text{m}^3/\text{kmol.min}$)
K_e	constante de equilíbrio (adimensional)
k_{lm}	velocidade de transferência de massa entre a fase líquida e gasosa (m/s)
$k_{TM, \text{sup}}$	velocidade de transferência de massa na superfície do líquido (m/s)
m_0	concentração total do substrato (kmol/m^3)
m_g	massa da gota (kg)
m_i	concentração do aduto i (kmol/m^3)
$\overline{MM}$	massa molecular média do líquido (kg/kmol)
m_{OE}	massa de óxido de eteno adicionada ao reator (kg)
$\dot{m}_{OE}$	vazão mássica de injeção de óxido de eteno (kg/s)

$\overline{MM}$	massa molar média do líquido (kg/kmol)
MM_{OE}	massa molar do óxido de eteno (kg/kmol)
n_b	número de mols do iniciador (kmol)
N_i	número de mols do aduto i (kmol)
$N_i(calc)$	número de mols da espécie i calculada pela regressão (kmol)
$N_i(exp)$	número de mols da espécie i obtida experimentalmente (kmol)
n_{OE}	número médio de moléculas de óxido de eteno na molécula do aduto (adimensional)
$\dot{N}_{OE}$	fluxo molar de óxido de eteno (kmol/s)
$[OE]$	concentração de óxido de eteno na fase líquida (kmol/m ³)
P	peso da gota (N)
P_{OE}	pressão no reator (Pa)
$P_{v,OE}$	pressão de vapor do óxido de eteno (Pa)
ΔP_{spray}	perda de carga no bico <i>spray</i> (Pa)
Q_{amb}	calor perdido ao meio ambiente (kJ/s)
q_e	vazão volumétrica de entrada do reator (m ³ /s)
q_l	vazão volumétrica de recirculação (m ³ /s)
q_s	vazão volumétrica de saída do reator (m ³ /s)
r	raio do reator (m)
R	constante dos gases ideais (kJ/kmol.K)
r_d	raio da esfera (m)
Re	número de Reynolds (adimensional)

r_i	velocidade de formação do aduto i (kmol/m ³ .s)
r_m	raio médio percorrido pela gota (m)
$[RXH]$	concentração do iniciador (kmol/m ³)
$[RX(OE)_nH]$	concentração do aduto n (kmol/m ³)
Sh	número de Sherwood (adimensional)
t, t_c	tempo de queda da gota (s)
t_{fm}	tempo de queda da gota (s)
T	temperatura (K)
T_{ar}	temperatura ambiente(K)
T_i	temperatura na superfície do líquido (K)
$T_{i,spray}$	temperatura do líquido no <i>spray</i> (K)
T_{isol}	temperatura do isolamento (K)
T_{OE}	temperatura do óxido de eteno (K)
v	velocidade da gota (m/s)
V	volume de líquido no reator (m ³)
V_a	volume molar do soluto (m ³ /kmol)
v_0	velocidade inicial da gota (m/s)
V_g	volume de gás na atmosfera do reator (m ³)
V_{total}	volume do reator (m ³)
$\tilde{x}_i$	fração molar da espécie i na fase líquida (adimensional)
x_m	percurso médio da gota (m)
$\tilde{y}_{OE}$	fração molar de óxido de eteno na fase vapor (adimensional)

α	ângulo de abertura do <i>spray</i> (rad)
χ	parâmetro de associação do solvente (adimensional)
μ_L	viscosidade do líquido (kg/m.s)
γ_i	coeficiente de atividade (adimensional)
ψ	coeficiente de perda de carga no <i>spray</i> (adimensional)
ρ_G	densidade do gás (kg/m ³)
ρ_L	densidade do líquido (kg/m ³)
σ	tensão superficial do líquido (N/m)
ω	frequência de vibração da gota (1/s)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Surfactantes	3
2.2. Reação	4
2.3. Velocidade de reação	5
2.4. Processo de produção	8
2.5. Equilíbrio e transferência de massa no reator de etoxilação	11
3. MODELAGEM DA CINÉTICA DA REAÇÃO	17
3.1. Introdução teórica	17
3.1.1. Abordagem estatística (VAN OS, 1998)	18
3.1.2. Abordagem no modelo cinético e no equilíbrio da transferência de prótons	20
3.2. Procedimento	28
3.2.1. Procedimento experimental	28
3.2.2. Modelagem cinética	31
3.3. Resultados	35
3.4. Discussão dos resultados	39
4. MODELAGEM DO REATOR DE ETOXILAÇÃO	42
4.1. Introdução teórica	42
4.1.1. Modelo do reator de etoxilação	42
4.1.2. Propriedades físico-químicas	49
4.1.3. Atualização das variáveis	51
4.2. Procedimento	53
4.3. Resultados	55
4.3.1. Pressão no reator	56
4.3.2. Temperaturas no reator	58
4.3.3. Vazão de óxido de eteno	60
4.3.4. Concentrações molares de óxido de eteno no reator	63
4.3.5. Percurso e tempo de queda da gota	65
4.4. Discussão dos resultados	67
4.4.1. Modelagem do reator e da transferência de massa	67
4.4.2. Inversão de variáveis	72
4.4.3. Considerações finais	74
5. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROJETO DO REATOR DE ETOXILAÇÃO	76
5.1. Introdução	76
5.2. Resultados e discussão	77
5.2.1. Variação da vazão de recirculação	77
5.2.2. Variação das dimensões do reator	79
5.2.3. Diâmetro da gota do <i>spray</i>	82
6. CONCLUSÕES	84

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Os surfactantes não-iônicos, destacando-se dentre estes os álcoois etoxilados, têm sua demanda crescente ao longo dos anos. As razões para o crescimento dos álcoois etoxilados são suas excelentes propriedades de detergência aliadas a sua rápida biodegradabilidade e baixa toxidez.

Sua produção consiste na adição de óxido de eteno (OE) a um álcool com cadeia graxa, na presença de catalisador. O produto final é composto de uma distribuição de homólogos, nos quais o número de moléculas de óxido de eteno pode variar de 0 a 20, dependendo do produto. A distribuição é importante pois influencia a aplicação do produto. Por exemplo, produtos com baixo grau de etoxilação são aplicáveis a remoção de óleo, produtos com alto grau de etoxilação são utilizados em detergentes líquidos e em pó para serviços pesados.

A reação normalmente é realizada em reator tipo batelada. O que difere os reatores de etoxilação existentes atualmente é a forma de como é intensificada a transferência de massa entre o óxido de eteno na fase gasosa e a fase líquida (produto) no reator.

Estudos em laboratório podem determinar a cinética de reação, se for possível considerar o meio líquido em equilíbrio com a fase vapor, e se os parâmetros de equilíbrio forem conhecidos. Porém, no reator industrial, geralmente a fase líquida não se encontra saturada em óxido de eteno. Desta forma, é necessário determinar a taxa de transferência de massa para prever a real produtividade de um reator industrial.

Além disso, conhecendo-se a transferência de massa no novo reator, pode-se otimizar o processo atuando nos fatores dos quais este depende.

O objetivo deste trabalho é desenvolver um modelo matemático para o processo de produção de álcoois etoxilados em um reator batelada com *spray* da fase líquida na fase gasosa. O modelo considera a cinética das reações e a transferência de massa de óxido de eteno entre as fases gasosa e líquida. A cinética foi estudada a partir de dados previamente obtidos em laboratório pela Oxiteno S.A. Ind. e Com.. Para modelagem da transferência de massa, foram utilizados dados de bateladas industriais, também cedidos pela Oxiteno S.A. Ind. e Com.. A partir do modelo obtido da cinética e da transferência de massa, foi analisada a influência de parâmetros de projeto, como por exemplo a vazão de recirculação da bomba e a relação entre o diâmetro e altura do reator na produtividade deste.

O Capítulo 2 relaciona as informações publicadas sobre cinética de etoxilação e sobre transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida, onde esta é formada por gotas. No Capítulo 3 é estudada a cinética da reação de etoxilação de álcoois graxos, comparando dados experimentais com o modelo da literatura. No Capítulo 4 é descrito o modelo do reator de etoxilação, onde são estudadas a cinética e a transferência de massa em conjunto. No Capítulo 5, a produtividade do reator é analisada pela variação de fatores como a vazão de recirculação, a relação entre a altura e o raio do reator e o diâmetro da gota do *spray*. O Capítulo 6 apresenta as conclusões deste trabalho e sugestões para futuros trabalhos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Surfactantes

Surfactante ou tensoativo é um composto que possui uma porção hidrofóbica (cadeia carbônica ou parte apolar) e outra hidrofílica (parte polar) e que reduz a tensão superficial de seu solvente, bem como a tensão interfacial entre esse solvente e outro meio, através da orientação de suas moléculas na interface entre os dois meios distintos.

Os tensoativos podem ser classificados em:

- Aniônicos: ex.: dodecil sulfato de sódio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}^+$)
- Catiônicos: ex.: cloridrato de laurilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$)
- Não-iônicos: ex.: poli(óxido de eteno) ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)_n

O principal uso dos surfactantes não iônicos encontra-se na área de detergentes e em formulações para produtos de higiene pessoal, em combinação com surfactantes aniônicos, porém encontram aplicação também na indústria de papel e celulose, filmes e tratamento ambiental (VAN OS, 1998).

Os produtos etoxilados constituem uma classe significativa entre os surfactantes não-iônicos. A classe mais importante de surfactantes não-iônicos etoxilados é a de álcoois polietoxilados derivados da reação de um álcool com óxido de eteno. São usados em diversas aplicações como detergentes industriais e domésticos, na indústria de papel e celulose, adjuvantes agropecuários, etc. A estrutura do álcool utilizado como iniciador e o comprimento da cadeia do polietoxilado definem a aplicação deste versátil produto comercial. A maior

motivação para a utilização destes surfactantes é a sua biodegradabilidade e aceitação ambiental (VAN OS, 1998).

O processo discutido neste trabalho é referente a produção de álcoois polietoxilados.

2.2. Reação

Os surfactantes não-iônicos etoxilados são produzidos comercialmente pela reação do óxido de eteno com um iniciador que contém um hidrogênio ativo (RXH). O iniciador é composto de moléculas com estrutura hidrofóbica contendo em sua terminação um grupo polar com um hidrogênio ativo. O produto final pode ser representado pela fórmula $RX(CH_2CH_2O)_nH$, onde R pode ser representado por H (para glicóis etoxilados) ou um grupo hidrofóbico (usualmente C_1 a C_{12}) e X representa um heteroátomo, como O (para álcoois etoxilados), N (para alquilaminas ou alquilamidas etoxiladas), S (para mercaptanas etoxiladas) ou fenol (para alquilfenóis etoxilados) (VAN OS, 1998).

O número de moléculas de óxido de eteno incorporado nas moléculas de um dado produto não é constante e é representado por um grau médio de etoxilação, podendo desta forma não ser um número inteiro. O produto consiste em uma mistura de surfactantes etoxilados, cujas propriedades dependem da distribuição molecular (VAN OS, 1998).

Embora com sua produção em crescimento, poucos estudos foram publicados sobre os aspectos cinéticos da etoxilação. Grande parte dos estudos existentes foi publicada por Santacesaria, Di Serio e Lisi (1990) e Santacesaria et al (1992a e 1992b); outros estudos baseiam-se no trabalho realizado por estes autores. Estes autores exploraram a cinética de etoxilação de álcoois graxos catalisada por hidróxido de potássio (SANTACESARIA et al,

1992a) e por dodecanoato de bário (SANTACESARIA et al, 1992b), mostrando as diferenças na distribuição resultante do uso de diferentes catalisadores. Também foram publicados estudos sobre a cinética de etoxilação de nonilfenol catalisada com hidróxido de potássio (SANTACESARIA; DI SERIO; LISI, 1990), sobre a cinética de etoxilação e propoxilação (reação com o óxido de propeno) de 1- e 2-octanol catalisada com hidróxido de potássio (DI SERIO et al, 1996) e de etoxilação e propoxilação de etilenoglicol também catalisada com hidróxido de potássio (DI SERIO et al, 2002). A cinética de etoxilação é modelada como uma polimerização iônica com equilíbrio entre os oligômeros protonados. A velocidade de reação pode ser igual ou não para a reação de todos os oligômeros, dependendo do tipo de radical presente no iniciador. O equilíbrio depende do tipo e da quantidade de catalisador utilizado, pois quanto maior a quantidade de catalisador, maior a quantidade de espécies protonadas, e da acidez do substrato inicial em relação ao etoxilado.

2.3. Velocidade de reação

As principais variáveis que exercem influência sobre a reação são (VAN OS, 1998):

1. Catalisador

O fator que exerce maior influência na distribuição, como citado, é o tipo de catalisador, seguido pela relação entre a acidez do iniciador e do 1º aduto formado. Os catalisadores podem ser ácidos ou básicos. No grupo dos catalisadores básicos, os mais usados são os hidróxidos de potássio ou sódio, que produzem distribuições amplas. Trabalhos recentes desenvolveram catalisadores básicos heterogêneos capazes de produzir distribuições bastante estreitas.

O uso de catalisadores ácidos também resulta em produto com distribuição mais estreita. A principal diferença entre os catalisadores básicos e ácidos é a associação do catalisador básico com o iniciador RXH, enquanto o ácido se associa com o óxido de eteno. Essa diferença é determinante para o tipo de distribuição obtida. Entretanto, catalisadores ácidos são raramente usados comercialmente devido à formação de sub-produtos indesejáveis e que necessitam de operações especiais para sua remoção.

A atividade do catalisador pode ser diretamente relacionada com o tamanho do cátion metálico, quanto maior o raio iônico, mais ativo o catalisador. Hidróxido de potássio (KOH) é comumente adicionado ao reator em soluções aquosas de hidróxido de potássio 50%. Algumas razões para este sistema de catálise são: facilidade de manuseio, baixo custo, alta atividade, alta seletividade para os produtos desejados e baixos níveis de sub-produtos.

Industrialmente, o catalisador, sólido ou em solução aquosa de hidróxido de potássio, é adicionado ao iniciador. A mistura é ativada convertendo KOH a álcoxido de potássio do iniciador a ser reagido. A água formada é removida da mistura de reação, para minimizar a quantidade de polietilenoglicol (PEG) produzida como subproduto.

Um aumento na concentração de catalisador resulta em aumento da taxa de reação, porém não proporcionalmente.

2. Temperatura

A temperatura normal de reação varia entre 140 a 180°C. Um aumento na temperatura leva a um aumento na velocidade de reação. A solubilidade de óxido de eteno na mistura catalisada é menor quanto maior a temperatura a uma dada pressão parcial deste componente.

Consequentemente, como a velocidade é de 1ª. ordem em relação à concentração de óxido de eteno, a temperatura afeta fortemente a velocidade de reação, em parte por seu efeito na solubilidade do óxido de eteno.

3. Pressão

Para manter o sistema em níveis de segurança adequados, a pressão e a temperatura do reator devem ser controladas. A pressão do reator é diretamente afetada pela concentração de óxido de eteno e pela temperatura do reator. Quanto mais óxido de eteno for alimentado ao reator maior será a pressão. Com isso, manipulando a vazão de óxido de eteno, é possível controlar a pressão (KHUU et al, 2000). A pressão durante a reação usualmente varia entre 4 a 5 barA e é definida de um lado pela produtividade do reator e por outro pela segurança do sistema. Quanto maior a pressão, maior a absorção de óxido de eteno no líquido e consequentemente maior a taxa de reação. Porém, devido à natureza explosiva do óxido de eteno, quanto maior a pressão, maior a energia dissipada numa explosão decorrente de perda do controle da reação. Além disso, um acúmulo de óxido de eteno na fase líquida pode ocasionar instabilidade no processo (DI SERIO et al, 1995). Alguns reatores podem operar com diluição do óxido de eteno na fase vapor com um gás inerte, por exemplo, nitrogênio, trazendo a atmosfera do reator para abaixo dos limites de explosividade, porém com a desvantagem de reduzir a produtividade do reator se a pressão parcial de óxido de eteno não for corrigida (KHUU et al, 1998). Comercialmente, não é ultrapassado o limite de 40% molar na concentração de óxido de eteno na fase vapor, valor reportado como limite inferior para a explosividade do óxido de eteno (VAN OS, 1998).

4. Estrutura do iniciador

A estrutura da parte hidrofóbica do iniciador afeta significativamente a velocidade de reação e a distribuição da cadeia. Cadeias lineares reagem mais rapidamente do que cadeias ramificadas, sendo a posição da ramificação de grande importância. Álcoois primários reagem mais rapidamente que álcoois secundários ou terciários (VAN OS, 1998).

2.4. Processo de produção

Industrialmente, os álcoois etoxilados são produzidos em processos batelada semi-contínuo (óxido de eteno é adicionado continuamente ao iniciador já carregado ao reator), devido a necessidade de tratamentos posteriores à reação para atingimento da especificação do produto. A reação é altamente exotérmica, por isso há necessidade de resfriamento e controle de temperatura.

O iniciador e o catalisador são carregados ao reator e aquecidos até a temperatura de reação. Óxido de eteno é adicionado lentamente ao reator. A reação ocorre na fase líquida e na fase gasosa há óxido de eteno e nitrogênio. Quanto maior a temperatura e as pressões parciais de óxido de eteno, maior a taxa de reação. Porém, temperaturas muito altas podem degradar o produto, e a pressão de projeto do reator limita o aumento da pressão de reação (KHUU et al, 2000).

Os reatores utilizados podem ser do tipo (DI SERIO; TESSER; SANTACESARIA, 2005):

- Com agitação
- Com recirculação externa e mistura da fase gasosa com a fase líquida em misturador tipo Venturi (*Venturi Loop Reactors*)

- Com recirculação externa e *spray* da fase líquida na fase gasosa (*Spray Tower Loop Reactors*)

O reator com agitação apresenta problemas relacionados à produtividade e à segurança do processo. Os problemas de produtividade são decorrentes da limitação na transferência de massa e da transferência de calor associadas a este tipo de reator. Os problemas de segurança são conseqüentes da operação do agitador: sua rotação em contato com uma atmosfera gasosa de óxido de eteno pode causar ignição. O óxido de eteno pode se decompor quando em seu estado gasoso em uma reação bastante exotérmica. Qualquer atrito pode liberar a energia necessária para iniciar a decomposição do óxido de eteno. Além disso, pode haver vazamento de óxido de eteno se houver quebra ou falha no selo mecânico do agitador (DI SERIO; TESSER; SANTACESARIA, 2005). A transferência de massa limita a produtividade do reator por limitar a concentração de óxido de eteno na fase líquida, onde ocorre a reação. Além disso, a transferência de calor também pode limitar a reação, se a área de troca térmica para resfriamento do reator não for suficiente para a remoção do calor de reação (entalpia de reação ~ 500 kcal/kg). Um grande aumento ou descontrole de temperatura durante a reação pode levar a ocorrência de reações em cadeia altamente exotérmicas (DI SERIO; TESSER; SANTACESARIA, 2005).

Para evitar estes problemas, foram desenvolvidos os reatores com misturador tipo Venturi (tecnologia *Buss Loop Reactor*) e com *spray* da fase líquida na fase gasosa (tecnologia *Pressindustria*, licenciado pela *Scientific Design Company Inc*), ilustrados na Figura 2.1.

Nos reatores tipo “*spray tower*”, a fase líquida é dispersa sobre a fase gasosa com a utilização de bicos *spray*. No reator tipo Venturi, a transferência de massa é promovida pelo contato entre o gás e o líquido em altas velocidades.

Figura 2.1. Tipos de reatores de etoxilação – A: com agitação, B: resfriamento externo e *spray* da fase líquida, C: Venturi

Bicos *spray* são usados industrialmente em várias aplicações como secagem, revestimento, evaporação de solvente, reações gás-líquido, etc. Em todos esses processos, a transferência de massa entre o gás e o líquido é um fator crucial para o processo (DIMICCOLI; DI SERIO; SANTACESARIA, 2000).

No reator com misturador tipo Venturi, assim como no reator com agitação, a fase gasosa é dispersa na fase líquida, enquanto que no reator com *spray*, a fase líquida é dispersa na fase gasosa. Nos reatores tipo *spray* e tipo Venturi, não há partes móveis que possam causar ignição da fase gasosa. O trocador de calor externo aumenta a eficiência na remoção do calor gerado na reação, por promover altos coeficientes de troca térmica: nestes reatores a produtividade é bastante alta. O reator com misturador tipo Venturi apresenta excelente transferência de massa com menor potência consumida quando comparado ao reator com *spray*. O reator com *spray* da fase líquida apresenta ciclo de produção 3,5 vezes menor que o ciclo do reator com agitação (DI SERIO; TESSER; SANTACESARIA, 2005).

Para atingir uma performance na transferência de massa semelhante ao reator com misturador Venturi, o reator com *spray* precisa de uma maior vazão de recirculação externa, fazendo com que seu consumo de potência seja maior. Por outro lado, o reator com misturador Venturi possui algumas desvantagens relativas a limitações de diâmetro, níveis de líquido e comprimento do misturador (DI SERIO; TESSER; SANTACESARIA, 2005).

2.5. Equilíbrio e transferência de massa no reator de etoxilação

Uma das dificuldades na modelagem do reator de etoxilação encontra-se na determinação da solubilidade do óxido de eteno na fase líquida.

Quando adicionado ao reator, o óxido de eteno vaporiza-se, e a quantidade de óxido de eteno em equilíbrio na fase líquida varia durante a batelada, já que dependendo do grau de etoxilação, as propriedades do líquido variam, passando, por exemplo, de hidrofóbico para hidrofílico.

Santacesaria e Di Serio (1995) também modelaram o equilíbrio líquido-vapor em vários substratos, interpretando dados obtidos experimentalmente pelos modelos de Wilson, UNIFAC e NRTL, sendo o primeiro o que forneceu melhores resultados. A partir dos dados de solubilidade de óxido de eteno, foram correlacionados os parâmetros cinéticos e de transferência de massa.

O coeficiente de transferência de massa depende do tipo de reator usado no processo. O reator com recirculação e *spray* da fase líquida foi modelado por Santacesaria, Di Serio e Iengo (1999) e por Di Serio, Tesser e Santacesaria (2005), descrevendo a zona de transferência de massa com a absorção de óxido de eteno por esferas líquidas resultantes do *spray*, podendo estas ser estagnadas (esferas rígidas) ou possuírem turbulência (circulação interna). A zona de reação foi descrita pela fase líquida como um reator *plug flow* (PFR), com variação da concentração de óxido de eteno e da temperatura à medida que se aproxima do fundo do reator. Devido a grande quantidade de calor liberada pela reação do óxido de eteno, um trocador de calor instalado na recirculação do reator resfria a mistura reacional antes que esta retorne pelo *spray* do reator.

No reator de etoxilação, a transferência de massa ocorre de uma atmosfera de óxido de eteno para dentro de gotas de superfícies esféricas, ou seja, uma das fases é descontínua.

Quando a fase descontínua é constituída de um fluido estagnado, o único mecanismo de transporte nesta fase é a difusão molecular. As equações diferenciais parciais para difusão em regime transiente podem ser escritas em coordenadas esféricas e resolvidas se a fase descontínua tiver simetria esférica. A solução, relativa à concentração do componente que se

difunde, em qualquer posição radial, pode então ser integrada do centro à superfície da esfera, obtendo-se assim, a concentração média como função do tempo (BENNETT; MYERS, 1978).

A difusão do óxido de eteno em uma esfera rígida é descrita matematicamente por:

$$\frac{\partial C_{OE}^r}{\partial t} = D_{OE} \left[\frac{\partial^2 C_{OE}^r}{\partial r_d^2} + \frac{2}{r_d} \frac{\partial C_{OE}^r}{\partial r_d} \right] \quad (2.1)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$t = 0 \quad C_{OE}^r = C_{OE,o}^r \quad (2.1a)$$

$$r_d = 0 \quad \left(\frac{\partial C_{OE}^r}{\partial r_d} \right) = 0 \quad (2.1b)$$

$$r_d = d_{32}/2 \quad C_{OE}^r = C_{OE}^* \quad (2.1c)$$

Uma vez obtida a solução analítica, é possível calcular a concentração média dentro da esfera em função do tempo (CRANK, 1975 apud SANTACESARIA; DI SERIO; IENGO, 1999):

$$\frac{C_{OE} - C_{OE,0}}{C_{OE}^* - C_{OE,0}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-4D_{OE}n^2\pi^2t}{d_{32}^2}\right) \quad (2.2)$$

Outra abordagem possível, baseada na teoria de filme, é o uso da correlação de Johnson et al (1958 apud SANTACESARIA; DI SERIO; IENGO, 1999) para o coeficiente de transferência de massa para gotas estagnadas, dada por:

$$k_{lm} = -\frac{d_{32}}{t_{fm}} \ln \left[1 - \frac{2\pi\sqrt{D_{OE}t_{fm}}}{d_{32}} \right] \quad (2.3)$$

Se as gotas são formadas por um líquido não viscoso e se as dimensões da gota forem da ordem de 1 a 2 mm ou maiores, é provável que a gota não esteja estagnada, ou seja, neste caso ocorrerá circulação viscosa dentro da gota (BENNETT; MYERS, 1978).

Para gotas com circulação interna, Srinivasan e Aiken (1999) propuseram a seguinte equação para modelagem da transferência de massa:

$$k_{lm} = \frac{D_{OE} 0,16}{d_{32}} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{OE}} \right)^{1/2} \left(\frac{v^2 \rho_L d_{32}}{\sigma} \right)^{1/2} \left(\frac{v \rho_L d_{32}}{\mu_L} \right)^{5/16} \quad (2.4)$$

que foi experimentalmente comprovada por estes autores para gotas de diâmetro entre 60 a 100 μm .

O reator com recirculação e *spray* da fase líquida também foi simulado por Khuu et al (1998) e por Hall e Agrawal (1990). O primeiro utiliza modelo similar ao utilizado por Santacesaria, Di Serio e Iengo (1999), porém considerando diluição do óxido de eteno na fase gasosa com nitrogênio. Com o modelo simulado, desenvolveu-se análise de controlabilidade, onde se procurou manter a pressão em níveis ótimos e maior controle de temperatura. Além da simulação, os mesmos autores publicaram trabalho de otimização do reator de etoxilação (KHUU et al, 2000), a partir de técnicas de controle avançado, buscando por trajetórias ótimas das variáveis de controle.

O modelo proposto por Hall e Agrawal (1990) também considera a transferência de massa e a reação em fases distintas, em um reator com *spray* da fase líquida, verificando que nos experimentos realizados não houve limitação na produção devido a transferência de massa, pois a taxa de adição de óxido de eteno manteve-se constante durante toda a batelada.

Outras correlações também podem ser usadas para avaliar o coeficiente de transferência de massa entre o *spray* da fase líquida e a fase gasosa. Porém, as particularidades de cada *spray* fazem com que muitos dos modelos existentes não

correlacionem bem a transferência de massa, devendo-se desta forma conhecer as características de cada sistema e as hipóteses utilizadas em cada modelo. Além disso, boa parte da literatura foca em *sprays* utilizados em laboratório e com gotas pequenas (100-300 μm), enquanto o diâmetro das gotas em processos industriais são maiores que 1 mm (YEH; ROCHELLE, 2003).

Amokrane et al (1994) estudaram a absorção e dessorção de dióxido de enxofre em *spray* de água com gotas de diâmetro de aproximadamente 1,1 mm. Para gotas com este diâmetro, é observada oscilação em sua forma com uma frequência variando de 200 a 30 Hz, do menor para o maior tamanho. A transferência de massa pode ser modelada por:

$$k_{lm} = 0,8 \sqrt{\left(\frac{D_{OE} u^*}{d_{32}} \right)} \quad (2.5)$$

$$u^* = \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_L} \frac{c_f}{2}} \quad (2.6)$$

$$c_f = \left(\sqrt{\frac{24}{\text{Re}}} + 0,5407 \right)^2 \quad (2.7)$$

Neste trabalho de Amokrane et al (1994), o modelo proposto (equações 2.5 a 2.7) é comparado com a literatura. Para gotas maiores que 4 mm, o modelo de Angelo et al (1966 apud AMOKRANE et al, 1994) parece ter melhor aplicabilidade.

Gotas e bolhas pequenas podem ser modeladas como esferas rígidas. Gotas e bolhas de maior tamanho oscilam e podem ser modeladas por (ANGELO et al, 1966 apud AMOKRANE et al, 1994):

$$Sh = \sqrt{\frac{4,8 d_{32}^2 \omega}{\pi D_{OE}}} \quad (2.8)$$

$$\text{Onde: } \omega = \sqrt{\frac{192\sigma}{d_{32}^3(3\rho_L + 2\rho_G)}} \quad (2.9)$$

Porém, a oscilação é afetada se na superfície da gota estiverem aderidas sujeiras ou substâncias estranhas (BENNETT; MYERS, 1978).

Além do tamanho da gota, outras variáveis podem estar ligadas à performance do *spray* e consequentemente a transferência de massa. Chern e Yang (2004) variaram a temperatura, vazão de recirculação e temperatura na absorção de oxigênio em água e correlacionaram os resultados obtidos experimentalmente.

No presente trabalho cada um dos modelos de transferência de massa citados foi aplicado para testar qual aquele que melhor representa as condições do reator industrial de etoxilação.

3. MODELAGEM DA CINÉTICA DA REAÇÃO

3.1. Introdução teórica

A reação do iniciador contendo um hidrogênio ativo com óxido de eteno normalmente resulta numa distribuição oligomérica de produtos, mesmo usando menos que 1 mol óxido de eteno por mol de iniciador. A mistura de oligômeros resulta do fato que o aduto inicialmente formado ($RXCH_2CH_2OH$) é também uma espécie contendo hidrogênio ativo e compete com o iniciador (RXH) para a reação com outras moléculas de óxido de eteno, o que pode ser representado pelas equações:

A distribuição do produto final é determinada pelo iniciador RXH , pelo número de mols de óxido de eteno reagido por mol do iniciador e pelo catalisador usado.

A escolha da estrutura hidrofóbica e peso molecular, o peso molecular médio e o tipo de catalisador determinam as propriedades e assim as aplicações do produto. O catalisador usado no processo é importante porque controla a distribuição da cadeia de polietoxilação do produto (VAN OS, 1998).

Várias equações de distribuição para polimerização de um iniciador catalisada por base derivaram do entendimento do mecanismo da reação.

Foram encontradas na literatura 2 abordagens diferentes para a determinação da distribuição de oligômeros, uma delas com conceito estatístico e outra delas com base na modelagem da cinética juntamente com o equilíbrio de transferência de prótons.

3.1.1. Abordagem estatística (VAN OS, 1998)

O modelo mais simples é baseado na premissa de que todos os passos da reação são cineticamente iguais, o que pode ser representado pela distribuição de Poisson:

$$[RX(OE)_nH] = [RXH]_0 e^{-u} (u^n / n!) \quad (3.1)$$

onde:

n= aduto polietoxilado

u= razão molar média de óxido de eteno para o iniciador usado

0=concentração inicial

A distribuição de produto é completamente definida pelo termo “u”.

A distribuição de Poisson descreve adequadamente a mistura obtida, se as seguintes condições forem satisfeitas:

1) Reações nas quais a acidez do iniciador RXH é muito maior que a do primeiro aduto $RX(CH_2CH_2O)H$

2) Reações de óxido de eteno com álcoois onde este e o catalisador são usados em concentrações estequiométricas

Nessas circunstâncias, o equilíbrio descrito pela transferência de cadeia não influencia o andamento da reação, especialmente na condição 2, onde não há RXH livre. Assim, as velocidades relativas de reação de cada adição de óxido de eteno às espécies aniônicas são equivalentes. Para a reação de óxido de eteno e álcool com catalisador básico em concentrações não equimolares, as considerações de equilíbrio têm influência considerável, as diferenças entre as nucleofilicidades entre o radical RX^- e $RX(CH_2CH_2O)_n^-$ são significantes e assim as velocidades de formação dos primeiros oligômeros podem não ser idênticas. Assim, para a polietoxilação usando baixas concentrações de catalisadores básicos, outras distribuições mais complicadas devem ser usadas. O modelo mais complexo, explicado por Natta (Union Carbide Corporation, W.T. Reichle, U.S Patent 4,667,013, 1987 apud VAN OS, 1998) supõe que todas as etapas são cineticamente diferentes (ou seja a constante de velocidade de propagação depende do tamanho da cadeia):

$$[RX(OE)_n H] = [RXH]_0 (-1)^n \prod_{j=1}^{n-1} r_j \sum_{j=0}^n \left[\prod_{i=0, i \neq j}^n (r_j - r_i) \right]^{-1} \left[\frac{[RXH]}{[RXH]_0} \right]^{r_j} \quad (3.2)$$

onde:

k_i = constante de velocidade de reação de segunda ordem para a reação inicial

k_p = constante de velocidade de reação de segunda ordem para a reação de propagação

$r = k_p/k_i$ = razão entre a velocidade de propagação e a velocidade de iniciação

n = número de moléculas de óxido de eteno

O modelo desenvolvido por Weibull e Nycander (Weibull; Nycander, Acta Chem.Scand., 8:847, 1954 apud VAN OS, 1998) é baseado na simplificação da equação de Natta, o qual assume que a propagação da cadeia é cineticamente idêntica, sendo apenas a iniciação diferente (ou seja, $k_1 \neq k_2 = k_3 = k_4 = \dots = k_n$):

$$[RX(OE)_n H] = -[RXH]^r \left\{ \frac{r^{n-1}}{S[RXH]_0^S} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{s^{n-1-i}} \frac{z^i}{i!} \right\} + \left\{ \frac{r^{n-1}}{S^n} \right\} [RXH] \quad (3.3)$$

onde:

$$S = r - 1 \text{ para } r \neq 1$$

$$z = \ln([RXH]_0/[RXH])$$

A distribuição de Weibull e Nycander é a mais empregada para descrever a distribuição de álcoois etoxilados.

3.1.2. Abordagem no modelo cinético e no equilíbrio da transferência de prótons

O mecanismo de abertura do anel por catalisadores básicos pode ser representado por (VAN OS, 1998):

onde HY=ácido

Ativação

A etapa de ativação se refere à reação do iniciador RXH com o catalisador básico para produção do sal básico do iniciador (RX^-M^+) e água. Esta é uma reação de equilíbrio, e a água deve ser removida para atingir maior conversão do sal básico. A água é removida pela injeção de nitrogênio ou aplicando-se vácuo durante aquecimento da mistura. Se mantida no sistema, a água residual produzirá polietilenoglicol (PEG) durante a reação.

Iniciação

A etapa de iniciação envolve a reação do iniciador deprotonado (RX^-) com óxido de eteno, seguindo o mecanismo de substituição nucleofílica. A quantidade de iniciador deprotonado é igual a quantidade de catalisador adicionado.

Como a velocidade de reação é dependente da concentração do substrato e do óxido de eteno, esta é uma reação de 2ª ordem conhecida como Sn2. A velocidade de reação do grupo RX^- com o óxido de eteno para um dado catalisador metálico depende de:

(1) a nucleofilicidade do grupo X^- : quanto mais nucleofílico, maior a velocidade de reação ($RS^- > RO^-$ (alcóxido) $> RO^-$ (fenóxido) $> RCO_2^-$)

(2) o impedimento estérico do grupo R (radical primário $>$ radical secundário $>$ radical terciário)

Para a reação do álcool graxo com o óxido de eteno, tem-se:

Transferência de cadeia

A reação de transferência de cadeia é a etapa mais rápida de toda a reação porque envolve uma transferência de próton ácido-base. Este equilíbrio é determinado por 2 fatores:

- 1) relação entre a acidez do iniciador e do 1º. aduto formado
- 2) tipo de catalisador

Por ser uma reação de equilíbrio, a concentração das espécies ativas será determinada pela relação entre a acidez do iniciador RXH e a acidez do primeiro aduto formado $RX(CH_2CH_2O)H$. Essa acidez afeta drasticamente a reação e esse efeito pode ser estudado em 3 situações, considerando a utilização de catalisadores básicos (VAN OS, 1998):

- i. Quando a acidez do RXH $\gg$ $RX(CH_2CH_2O)H$
- ii. Quando a acidez do RXH = $RX(CH_2CH_2O)H$
- iii. Quando a acidez do RXH $\ll$ $RX(CH_2CH_2O)H$

Exemplificando as situações citadas:

- i. Quando a acidez do RXH $\gg$ $RX(CH_2CH_2O)H$ (aplicável a fenóis, mercaptanas e ácidos carboxílicos)

Nesta condição, a constante de equilíbrio para a transferência do próton é muito alta.

$$K_{eq} = \frac{[RX^- M^+][RX(CH_2CH_2O)H]}{[RXH][RX(CH_2CH_2O)^- M^+]} \gg 1$$

Devido a natureza básica do óxido de eteno e a maior acidez do iniciador em relação ao 1º. aduto formado, todo o iniciador é convertido no 1º. aduto antes da reação deste com adutos maiores. Assim, a propagação da cadeia, mesmo na presença de excesso de óxido de eteno, não ocorre até que todo RXH tenha sido consumido. É possível isolar grandes quantidades de $RX(CH_2CH_2O)H$ se concentrações equimolares de RXH e óxido de eteno são reagidas. Isto se aplica na etoxilação de fenóis, mercaptanas e ácidos carboxílicos.

- ii. Quando a acidez do $RXH \approx RX(CH_2CH_2O)H$ (aplicável a álcoois, amidas e água)

A constante de equilíbrio para a reação de troca de prótons é de aproximadamente 1.

$$K_{eq} = \frac{[RX^- M^+][RX(CH_2CH_2O)H]}{[RXH][RX(CH_2CH_2O)^- M^+]} \approx 1$$

Nestas condições, o crescimento (propagação) da cadeia compete com a iniciação da cadeia. Isso significa que haverá substancial crescimento da cadeia antes da completa conversão do iniciador para formação do monoaduto. A distribuição de produtos será determinada não apenas pela reação de equilíbrio, mas pelas taxas de adição de RX^- e $RXCH_2CH_2O^-$ ao óxido de eteno.

- iii. Quando a acidez do $RXH \ll RX(CH_2CH_2O)H$ (aplicável a aminas e carbonos ativados)

Nessas condições, catalisadores básicos como KOH não serão efetivos para deprotonação do RXH. Conseqüentemente, haverá pouca ou nenhuma reação do iniciador RXH com óxido de eteno.

Na abordagem de Santacesaria et al (1992) para etoxilação de álcoois graxos, é considerado o efeito do catalisador na distribuição de oligômeros, deixando de lado a relação entre a acidez do iniciador e do aduto formado.

Se considerássemos que o álcool e o oligômero etoxilado têm a mesma acidez:

a constante de equilíbrio deveria ser de aproximadamente 1, porém, apenas com esta asserção, é impossível descrever corretamente a distribuição de oligômeros no uso de catalisadores que conhecidamente tem um efeito de produzir uma distribuição estreita de oligômeros.

Conclui-se assim que o cátion do catalisador influencia a distribuição de oligômeros e assim está envolvido no mecanismo de reação, com seu efeito sobrepondo o efeito da relação entre a acidez do iniciador e dos adutos.

Assumindo que interações entre o grupo éter e o metal são possíveis e que afetam o equilíbrio de transferência de prótons, mas que são fracas comparando-se com a nucleofilicidade do ânion para influenciar também as constantes cinéticas, a reação de equilíbrio se torna:

e a constante de equilíbrio pode ser diferente de 1 e diferente para cada oligômero.

A reação de equilíbrio pode ser generalizada para:

onde $i=1,...,n$, $j=1,...,n$ e $j \neq i$

Propagação da cadeia

A propagação da cadeia de polietoxilação em condições básicas ocorre em etapas cinéticas quase idênticas, pois a estrutura de propagação dos ânions é essencialmente a mesma.

onde $k_1 \sim k_2 = k_3 = \dots = k$

A acidez dos álcoois polietoxilados $RX(CH_2CH_2O)_nH$ é aproximadamente idêntica se $n > 3$ e portanto independente do comprimento da cadeia. Conseqüentemente, a troca de próton entre as espécies não será apenas rápida, mas deverá ocorrer estatisticamente com nenhuma espécie sendo favorecida. A baixos graus de polimerização existem pequenas diferenças entre a nucleofilicidade e a acidez dos adutos que levam a pequenas diferenças na cinética da reação. Porém, com o aumento do grau de polimerização, o efeito do iniciador no comprimento da cadeia diminui rapidamente, com a distribuição controlada estatisticamente pela adição de óxido de eteno à cadeia.

Com isso, Santacesaria et al (1992) mostraram que a cinética de reação pode ser modelada por:

$$\frac{dm_0}{dt} = -k[RO^- M^+][OE] \quad (3.4)$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -k[OE]\{[RO(OE)_{i-1}^- M^+] - [RO(OE)_i^- M^+]\} \quad (3.5)$$

onde $m_0 = [ROH] + [RO^- M^+]$, concentração total do substrato

$$m_i = [RO(OE)_i H] + [RO(OE)_i^- M^+], \text{ com } i=1, \dots, \infty$$

A constante de equilíbrio pode ser definida como:

$$K_{eji} = \frac{[RO(OE)_j H][RO(OE)_i^- M^+]}{[RO(OE)_i H][RO(OE)_j^- M^+]} \quad (3.6)$$

Considerando apenas o equilíbrio dos oligômeros com o substrato, a equação 3.4 se torna:

$$K_{e0i} = \frac{[ROH][RO(OE)_i^- M^+]}{[RO(OE)_i H][RO^- M^+]} \quad (3.7)$$

A concentração de catalisador pode ser definida como:

$$B_0 = \sum_{i=0}^{\infty} [RO(OE)_i^- M^+] \quad (3.8)$$

Aproximando $m_0 \cong [ROH]$ e $m_i \cong [RO(OE)_i H]$, a equação (3.7) se torna:

$$K_{e0i} \left(\frac{m_i}{m_0} \right) [RO^- M^+] = [RO(OE)_i^- M^+] \quad (3.9)$$

Substituindo a equação (3.8) em (3.9) e considerando os adutos de 1 a ∞ :

$$\frac{[RO^- M^+]}{m_0} \sum_{i=1}^{\infty} K_{e0i} m_i = B_0 - [RO^- M^+] \quad (3.10)$$

Obtém-se para o 1º. aduto:

$$[RO^-M^+] = \frac{m_0 B_0}{m_0 + C} \quad (3.11)$$

onde $C = \sum_{i=1}^{\infty} m_i K_{e0i}$

Consequentemente:

$$[RO(OE)_i^- M^+] = \frac{m_i}{m_0} K_{e0i} \left(\frac{B_0 m_0}{C + m_0} \right) \quad (3.12)$$

Com este modelo proposto por Santacesaria et al, é possível encontrar a concentração de cada oligômero, introduzindo a constante de equilíbrio ao modelo cinético.

Durante a propagação da cadeia, a constante dielétrica da mistura aumenta, devido ao aumento da polaridade nas moléculas (e assim um aumento na dissociação) levando a um aumento na velocidade absoluta de consumo de óxido de eteno (VAN OS, 1998), porém este efeito não será considerado neste trabalho. Estudo mostrou que parâmetros da reação como temperatura, pressão parcial de óxido de eteno e concentração de catalisador (a pequenas concentrações) não afetam a distribuição do comprimento da cadeia (VAN OS, 1998).

Término da cadeia

O crescimento da cadeia normalmente continua até que todo óxido de eteno tenha sido consumido. Portanto, a polietoxilação é um exemplo de uma polimerização viva. Existem estudos demonstrando que o término da cadeia ocorre a altos graus de polimerização, devido a reação de abstração de hidrogênio, o que explica a dificuldade na obtenção de

polietilenoglicóis com peso molecular maior que 1 milhão usando catalisadores básicos (VAN OS, 1998).

Para obtenção da cinética, é muito importante conhecer a solubilidade do óxido de eteno na mistura de reação com certa precisão (SANTACESARIA et al, 1992). A dificuldade para determinação desta solubilidade está em:

- as propriedades físicas da mistura reacional variam durante a reação, uma vez que a massa molecular aumenta
- determinar a taxa de transferência de massa

Neste capítulo, será focada a cinética de etoxilação de álcoois graxos, utilizando a abordagem proposta por Santacesaria et al (1992).

3.2. Procedimento

3.2.1. Procedimento experimental

A partir de dados experimentais disponíveis (OXITENO, 1996), foi realizada regressão das constantes cinéticas (k_o e E_a) e de equilíbrio (K_{eq}), utilizando o modelo proposto por Santacesaria et al (1992). Para isso, foi utilizado o software MatLab.

Os dados experimentais foram retirados de ensaios realizados em reator PARR, com capacidade de 2 L, representado nas Figuras 3.1 e 3.2, fixando-se a velocidade de agitação de 1000 rpm, de forma a garantir o equilíbrio líquido-vapor.

Figura 3.1. Esquema da instalação experimental

Figura 3.2. Reator PARR

A base (iniciador) utilizada foi o álcool laurílico, que apresenta em média 12 carbonos em sua cadeia.

Para a execução dos experimentos, primeiramente adicionou-se no reator tipo PARR solução de hidróxido de potássio 50%, para catálise do iniciador (etapa de ativação). A água formada nesta etapa é eliminada pela aplicação de vácuo, até que a concentração de água seja menor que 0,1%.

O reator é aquecido até a temperatura de reação pelo alinhamento de vapor em sua camisa.

Inicia-se então a adição de óxido de eteno ao reator, a qual é registrada por balança (Figura 3.3).

Figura 3.3. Cilindro de dosagem de óxido de eteno

A pressão do reator aumenta gradativamente, do vácuo total até a pressão de reação. Este aumento de pressão é executado de forma que a temperatura se mantenha sob controle. Atingindo-se a pressão de reação, variável controlada, a vazão de óxido de eteno passa a ser a variável manipulada. A temperatura de reação é mantida constante.

A quantidade de óxido de eteno adicionada ao reator corresponde ao número de mols médio de óxido de eteno por molécula desejado. Adicionou-se óxido de eteno até o

atingimento deste limite. Quando este é atingido, termina a fase de reação, porém ainda há óxido de eteno não reagido dentro do reator.

O reator é mantido aquecido para que o óxido de eteno seja consumido até limites aceitáveis: esta é a fase de digestão. A pressão no reator começa a diminuir, indicando consumo do óxido de eteno presente na fase gasosa.

Posteriormente, aplicou-se vácuo no reator por tempo e temperatura pré-estipulados, para vaporização e conseqüente eliminação do óxido de eteno residual.

As amostras assim obtidas foram neutralizadas com ácido acético e filtradas. A seguir, foram enviadas para análise de distribuição de adutos por cromatografia líquida.

Foram realizados 5 experimentos, nos quais foi variada a temperatura de reação e cujos dados são apresentados na Tabela 3.1. Após adição da massa desejada de óxido de eteno, mediu-se o tempo de injeção.

Tabela 3.1 - Dados de entrada no modelo cinético

Bat.	Temperatura (°C)	Pressão (kgf/cm ² G)	Tempo de injeção (min)	Massa molar base (mol)	Massa Molar catalisador (mol)	Volume inicial (L)	Volume final (L)
62	145	3,5	39	2,49	0,0373	0,543	1,57
195	145	3,5	44	2,48	0,0371	0,540	1,56
67	130	3,5	75	2,78	0,0415	0,604	1,75
63	160	3,5	27	2,62	0,0392	0,570	1,64
66	180	3,5	17	2,76	0,0413	0,601	1,73

3.2.2. Modelagem cinética

A determinação das constantes cinéticas partiu do balanço de massa macroscópico para o oligômero de tamanho i:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = q_e C_{i,e} - q_s C_{i,s} + \int_V r_i dV \quad (3.13)$$

Para um reator batelada onde não há entrada ou saída dos oligômeros e há mistura perfeita:

$$\frac{dN_i}{dt} = \frac{d(C_i V)}{dt} = r_i V \quad (3.14)$$

Como há adição contínua de óxido de eteno durante a batelada, o volume não é constante e deve ser mantido no balanço. Reescrevendo as equações (3.4) e (3.5):

$$\frac{dN_0}{dt} = -k N_{RO^{-}M^{+}} [OE] \quad (3.15)$$

$$\frac{dN_i}{dt} = -k [OE] \left\{ N_{RO(OE)_{i-1}^{-}M^{+}} - N_{RO(OE)_i^{-}M^{+}} \right\} \quad (3.16)$$

Com as seguintes condições iniciais:

$$t=0 \quad N_0 = N_{ROH} (t = 0) \quad (3.17a)$$

$$N_i = 0 \quad (3.17b)$$

$$\text{Sendo :} \quad N_0 = N_{ROH} \quad (3.18)$$

$$N_i = N_{RO(OE)_i H} \quad (3.19)$$

$$N_{RO^{-}M^{+}} = \frac{N_{cat} N_{ROH}}{C + N_{ROH}} \quad (3.20)$$

$$N_{RO(OE)_i^{-}M^{+}} = \frac{N_{RO(OE)_i H}}{N_{ROH}} K_{eq} \frac{N_{cat} N_{ROH}}{C + N_{ROH}} \quad (3.21)$$

$$C = \sum_{i=1}^{\infty} N_{RO(OE)_i H} K_{eq} \quad (3.22)$$

A partir da distribuição de oligômeros (ROH e RO(OE)_iH, sendo i = 1...17) obtida no trabalho da Oxiteno (1996), foi possível determinar a cinética de etoxilação de álcoois graxos, encontrando-se k₀, E_a e K_{eq} por ajuste do modelo aos dados experimentais. As equações (3.15) e (3.16) foram resolvidas pela função *ode45* do MatLab. Para a regressão das constantes cinéticas, utilizou-se a função *lsqnonlin* do MatLab, onde a função objetivo é:

$$\min [N_{RO(OE)_iH}(\text{exp}) - N_{RO(OE)_iH}(\text{calc})]^2 \quad (3.23)$$

e as variáveis ajustadas foram $k(\bar{T})$ e E_a/R da equação:

$$k = k(\bar{T}) \exp \left[-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\bar{T}} \right) \right] \quad (3.24)$$

e K_{eq} da equação 3.20 e 3.21.

Manipulando-se $k(\bar{T})$ e E_a/R, é possível obter k₀ e E_a da equação de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp \left[-\frac{E}{RT} \right] \quad (3.25)$$

É muito importante para o modelo certa precisão na concentração de óxido de eteno no meio reacional, sendo que esta varia de acordo com o grau de polimerização do meio.

No modelo, foi considerado o reator agitado e as fases líquida e gasosa em equilíbrio. Foi considerado apenas óxido de eteno na fase vapor ($\tilde{y}_{OE}=1$).

A concentração de óxido de eteno na fase líquida foi calculada utilizando o modelo de equilíbrio termodinâmico de Wilson, cujos parâmetros para a etoxilação de 1-dodecanol determinados por Di Serio et al (1995):

$$\ln \gamma_1 = -\ln(\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2 \Lambda_{12}) + \tilde{x}_2 [\Lambda_{12} / (\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2 \Lambda_{12}) - \Lambda_{21} / (\tilde{x}_1 \Lambda_{21} + \tilde{x}_2)] \quad (3.26)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(\tilde{x}_1 \Lambda_{21} + \tilde{x}_2) - \tilde{x}_2 [\Lambda_{12} / (\tilde{x}_1 + \tilde{x}_2 \Lambda_{12}) - \Lambda_{21} / (\tilde{x}_1 \Lambda_{21} + \tilde{x}_2)] \quad (3.27)$$

onde:

$$\Lambda_{12} = A_{12} + B_{12}n_{OE} + C_{12}n_{OE}^2 \quad (3.28)$$

$$\Lambda_{21} = A_{21} + B_{21}n_{OE} + C_{21}n_{OE}^2 \quad (3.29)$$

e

$$A_{12} = 13$$

$$B_{12} = 0,9611$$

$$C_{12} = -0,01967$$

$$A_{21} = -0,4069$$

$$B_{21} = 0,04714$$

$$C_{21} = -0,00134$$

Os parâmetros acima são válidos para $0 \leq n_{OE} \leq 10$ e $70 \leq T(^{\circ}C) \leq 150$ (DI SERIO et al, 1995). O índice 1 corresponde ao óxido de eteno e o índice 2 ao produto etoxilado.

A pressão de vapor do óxido de eteno é calculada pela equação de Antoine (DI SERIO et al, 1995):

$$P_{vOE} = \exp[16,74 - 2568/(T - 29,01)]/760 \quad (3.30)$$

onde P_{vOE} é dado em atm e T em K.

A concentração de óxido de eteno na fase líquida ($\tilde{x}_{OE}$) foi então calculada pela função *fsolve* do MatLab, onde a função objetivo:

$$\min(\tilde{y}_{OE} - 1)^2 \quad (3.31)$$

onde

$$\tilde{y}_{OE} = \frac{\gamma_{OE} P_{v,OE} \tilde{x}_{OE}}{P_{OE}} \quad (3.32)$$

Obtendo-se $\tilde{x}_{OE}$, a concentração de óxido de eteno na fase líquida foi calculada por:

$$[OE] = \frac{\rho_L}{MM} \frac{\tilde{x}_{OE}}{1 - \tilde{x}_{OE}} \quad (3.33)$$

O grau de etoxilação (n_{OE}) foi recalculado em cada instante t da batelada e utilizado para o cálculo da solubilidade do óxido de eteno.

3.3. Resultados

A partir dos dados mostrados na Tabela 3.1 e da distribuição de adutos obtida experimentalmente, foi possível determinar os parâmetros cinéticos da reação de etoxilação de álcool laurílico, conforme ilustrado na Figura 3.4.

Figura 3.4. Comparação dos parâmetros cinéticos da equação de Arrhenius

Os valores encontrados para $\ln k_0$ e E_a da equação de Arrhenius são 22,27 ($\text{cm}^3/\text{mol.s}$) e 17107,2 cal/mol, respectivamente. Para a constante de equilíbrio foi encontrado o valor de 4,35. A Tabela 3.2 compara as constantes apresentadas por Santacesaria et al (1992, 1995) e as constantes obtidas através do ajuste do modelo aos dados experimentais.

Tabela 3.2 - Parâmetros da cinética de etoxilação de álcool laurílico

	Experimental	Santacesaria et al (1992)	Santacesaria et al (1995)
$\ln k_o$ (cm ³ /mol.s)	22,27	20,3	20,2
E_a/R (cal/mol)	17107,2	13280	13200
K_e	4,35	4,8	4,1

As Figuras 3.5 a 3.9 ilustram a distribuição de adutos obtida experimentalmente comparando-a com a distribuição obtida na regressão.

O resíduo normalizado calculado entre as distribuições experimentais e calculadas foi de 0,055.

Figura 3.5. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para T=145°C, a t=39 min

Figura 3.6. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=145^{\circ}\text{C}$, a $t=44$ min

Figura 3.7. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=130^{\circ}\text{C}$, a $t=75$ min

Figura 3.8. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=160^{\circ}\text{C}$, a $t=27$ min

Figura 3.9. Comparação entre a distribuição de adutos experimental e calculada para $T=180^{\circ}\text{C}$, a $t=17$ min

3.4. Discussão dos resultados

Foi possível modelar a cinética de etoxilação de álcoois graxos utilizando o modelo cinético com transferência de prótons.

A diferença entre a constante de velocidade de reação encontrada na literatura e a obtida experimentalmente é apresentada na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Comparação das constantes de velocidade de reação calculadas pelos parâmetros da equação de Arrhenius obtidos do modelo cinético experimental e da literatura (SANTACESARIA et al, 1992) (k em $\text{cm}^3/\text{mol.s}$ e T em $^{\circ}\text{C}$):

T	$k_{\text{regressão}}$	$k_{\text{literatura}}$	Diferença (%)
130	38,65	38,99	0,9
145	83,38	70,82	15,1
160	170,54	123,42	27,6
180	411,30	244,45	40,6

A distribuição dos oligômeros obtida no modelo cinético é coerente com a literatura, visto que o K_e obtido experimentalmente encontra-se dentro do erro citado na literatura (DISERIO et al, 1995).

O modelo cinético utilizado para modelagem possui as seguintes características:

1. Óxido de eteno em equilíbrio nas fases líquido e vapor
2. Variação do volume de líquido durante a batelada, devido a adição de óxido de eteno ao reator durante a reação
3. Transferência de prótons entre o iniciador e cada um dos oligômeros protonados

A diferença entre as velocidades de reação faz crer que alguma hipótese feita no modelo cinético não está de acordo com as hipóteses da literatura. Discutindo cada uma delas:

1. Óxido de eteno em equilíbrio nas fases líquido e vapor

A reação de etoxilação estudada ocorre em fase líquida, onde uma molécula de óxido de eteno reage com uma molécula de álcool protonado. A molécula formada concorre com as outras moléculas de álcool existentes no meio reacional para reação com óxido de eteno, resultando assim numa distribuição de oligômeros.

O óxido de eteno é adicionado ao reator na fase líquida, mas imediatamente na sua entrada passa para a fase vapor, devido às condições de pressão e de temperatura da reação. A reação, que ocorre na fase líquida, depende da transferência de massa do óxido de eteno na fase vapor para a mistura reacional na fase líquida. Para modelagem da reação, foi considerado que as concentrações de óxido de eteno na fase líquida e vapor estavam em equilíbrio. Essa consideração foi feita graças à agitação imposta ao reator de 1000 rpm.

Em altas temperaturas, a taxa de reação aumenta significativamente. Torna-se mais difícil o cálculo das constantes de reação, pois perde-se precisão na concentração de óxido de eteno na fase líquida.

Uma vez que os dados de equilíbrio utilizados valem para o intervalo entre 70 e 150 °C, pode haver imprecisão na regressão devido a temperatura das bateladas estarem fora deste intervalo (160 e 180 °C).

2. Variação do volume de líquido durante a batelada, devido a adição de óxido de eteno ao reator

Além da variação da solubilidade do óxido de eteno, também foi considerada a variação do volume da mistura, iniciando-se do volume do álcool até o volume da mistura final.

Esta variação foi utilizada para cálculo da solubilidade de óxido de eteno na mistura, representada pelo aumento do peso molecular, para tentar se aproximar das condições experimentais.

3. Transferência de prótons entre o iniciador e cada um dos oligômeros protonados

O efeito da concentração de catalisador está relacionado no modelo cinético pela variável B_0 . Quanto maior a concentração de catalisador, mais espécies são protonadas e maior a taxa de reação. Porém, a relação massa molar de catalisador por massa molar de base é muito pequena, não havendo diferenciação na distribuição devido a concentração de catalisador. Além disso, as concentrações de catalisador utilizadas nos experimentos são da mesma ordem de grandeza das concentrações de catalisador encontradas na literatura, não devendo assim haver diferenças nas constantes de reação devido a esta variável.

Não foram observadas diferenças na distribuição de oligômeros com a temperatura: a mesma constante de equilíbrio K_e pode representar bem todo o conjunto de dados, como demonstrado por Santacesaria et al (1992).

Concluindo, é possível a modelagem da cinética de etoxilação de álcoois graxos com o modelo proposto. A cinética obtida experimentalmente será utilizada na modelagem do reator industrial.

4. MODELAGEM DO REATOR DE ETOXILAÇÃO

4.1. Introdução teórica

4.1.1. Modelo do reator de etoxilação

O modelo desenvolvido para o reator de etoxilação foi adaptado do modelo apresentado por Santacesaria, Di Serio e Iengo (1999) para caracterização da transferência de massa do reator com *spray* da fase líquida.

O esquema do reator de etoxilação é mostrado na Figura 4.1. Pode-se observar que a mistura reacional contendo catalisador é dispersada sobre a atmosfera de óxido de eteno por meio de um *spray*.

O tempo de queda de uma gota é suficiente para absorção de óxido de eteno, porém a quantidade reagida neste tempo é muito pequena e pode ser desprezada. A reação ocorre na fase líquida e o óxido de eteno é consumido à medida em que o líquido escoar do topo para o fundo da coluna de líquido, de acordo com a taxa de recirculação. O calor liberado pela reação é retirado pelo trocador externo instalado na recirculação. Assim, considerou-se que a transferência de massa e a reação ocorrem em fases distintas.

Desta forma, o reator de etoxilação tipo *spray* com recirculação externa pode ser dividido conceitualmente em 3 zonas:

- Fase gasosa: zona de transferência de massa
- Fase líquida: zona de reação

- Recirculação: resfriamento da fase líquida

As velocidades de reação e transferência de massa são diferentes. Com isso, pode ocorrer limitação da reação, devido a uma menor taxa de transferência de massa ou uma limitação da transferência de massa, quando a taxa de reação é mais baixa, devido à saturação da fase líquida.

Como regra geral, reações são controladas por difusão quando a taxa de reação é maior que 10^9 L/mol.s (CUSSLER, 1997).

Figura 4.1. Esquema do reator de etoxilação tipo *spray* (SANTACESARIA et al, 1999)

A concentração média de óxido de eteno na gota quando esta chega à superfície do líquido pode ser calculada a partir da integração da seguinte equação:

$$\frac{dC_{OE}}{dt} = k_{lm} a_{lm} (C_{OE}^* - C_{OE}) \quad (4.1)$$

do tempo $t=0$ até o tempo $t=t_{fm}$

Para solução desta equação, os seguintes dados devem ser determinados:

1. A solubilidade de óxido de eteno na fase líquida (C^*_{OE})
2. A superfície específica média das gotas (a_{lm})
3. O tempo de queda da gota (t_{fm})
4. O coeficiente de transferência de massa médio (k_{lm})
5. A concentração de óxido de eteno no bico *spray* (C^B_{OE})

A solubilidade do óxido de eteno na mistura reacional pode ser descrita pelo modelo de equilíbrio termodinâmico de Wilson utilizado no capítulo anterior (equações 3.26 a 3.33).

A superfície específica média das gotas é calculada por:

$$a_{lm} = \frac{\text{área superficial da gota}}{\text{volume da gota}} = \frac{\pi \sum_i n_i d_i^2}{\frac{\pi}{6} \sum_i n_i d_i^3} = \frac{6}{d_{32}} \quad (4.2)$$

onde d_{32} é o diâmetro de Sauter, definido por:

$$d_{32} = \sum_i n_i d_i^3 / \sum_i n_i d_i^2 \quad (4.3)$$

e n_i é o número de gotas de diâmetro d_i .

O diâmetro da gota formada pelo *spray* do reator industrial foi fornecido pelo fabricante do *spray*, considerando água como o líquido dispersado. Este diâmetro pode ser convertido para outros líquidos a partir da relação (PERRY; GREEN, 1999):

$$\frac{d_{32}}{d_{32,água}} = \left(\frac{\sigma}{73} \right)^{0,5} \left(\frac{\mu_L}{0,1} \right)^{0,2} \left(\frac{1,0}{\rho_L} \right)^{0,3} \quad (4.4)$$

onde σ em dina/cm, μ_L em cP e ρ_L em g/cm³

O tempo médio de queda da gota é calculado com função da velocidade inicial e percurso médio da gota (x_m).

O percurso médio da gota é dependente da distância do nível do líquido até o bico *spray* (h^*), do ângulo de abertura do *spray* (α) e do raio do reator. Assumindo a mesma probabilidade para todos os percursos possíveis (SANTACESARIA; DI SERIO; IENGO, 1992) obtém-se:

$$x_m = \sqrt{r_m^2 + h_m^2} \quad (4.5)$$

onde:

$$r_m = r + \frac{|h^* - r - h^o| - (h^* - r - h^o)}{2(h^o + r - h^*)} \left[\frac{|h^o - h^*| - (h^o - h^*)}{2(h^* - h^o)} \left(\frac{h^* + r - h^o}{2} \right) - r \right] + \frac{|h^* - h^o| - (h^* - h^o)}{2(h^o - h^*)} \left(\frac{h^*}{2} \tan \frac{\alpha}{2} \right) \quad (4.6)$$

$$h_m = h^* + \frac{|h^o + r - h^*| - (h^o + r - h^*)}{2(h^* - h^o - r)} \left[\left(\frac{h^* + r + h^o}{2} \right) + h^* \right] \quad (4.7)$$

$$h^o = \frac{r}{\tan \frac{\alpha}{2}}; \quad h^* = h - h_l \quad (4.8)$$

e a altura de líquido durante a batelada é dada por:

$$h_l = \frac{V - V_{tampo+linhas}}{\pi r^2} \quad (4.9)$$

O tempo de queda da gota pode ser calculado pela solução do balanço de quantidade de movimento (balanço de forças) na gota, ilustrado pela Figura 4.2:

$$P - E - F_{at} = m_g \cdot a \quad (4.10)$$

Figura 4.2. Balanço de forças na gota

As equações de balanço de quantidade de movimento podem ser escritas como:

$$\frac{dv}{dt_c} = g \left(\frac{\rho_L - \rho_g}{\rho_L} \right) - \frac{3C_D \rho_g v^2}{\rho_L d_{32}} \quad (4.11)$$

$$\frac{dx}{dt_c} = v \quad (4.12)$$

onde C_D pode ser calculado por (PERRY; GREEN, 1999)

$$C_D = \frac{24}{Re} (1 + Re^{0.70}), \text{ para } 0,1 < Re < 1000 \quad (4.13a)$$

$$C_D = 0,445, \text{ para } 1000 < Re < 350000 \quad (4.13b)$$

As condições iniciais para o balanço de quantidade de movimento são:

$$t_c = 0 \quad v = v_0$$

$$t_c = 0 \quad x = 0$$

Para calcular o tempo de queda da gota (t_{fm}), resolveram-se as equações 4.11 e 4.12

para:

$$t_c = t_{fm} \quad x = x_m$$

A velocidade inicial de queda da gota é dada por (PERRY; GREEN, 1999):

$$v_0 = \psi \sqrt{\frac{2\Delta P_{\text{spray}}}{\rho_L}}, \text{ onde } \psi = 0,9 \quad (4.14)$$

A perda de carga no *spray* pode ser correlacionada por (dados do fabricante – Spraying System):

$$\Delta P_{\text{spray}} = 0,79 q_l^2 \quad (4.15)$$

Aplicando-se um modelo de transferência de massa em gotas formadas por *spray* e calculando-se o coeficiente de transferência de massa, é possível calcular a concentração de óxido de eteno na superfície do reator pela integração da equação 4.1. Foram testados os modelos citados no Capítulo 2 e verificado qual melhor se adapta ao reator de etoxilação.

Quando o líquido encontra-se no bico *spray*, a concentração de óxido de eteno considerada é a mesma encontrada no final da zona de reação, ou seja, igual a concentração de óxido de eteno não reagido. Despreza-se a reação na recirculação do líquido, já que o tempo de residência neste trecho é muito pequeno frente ao tempo de residência do reator. Assim, a condição inicial da equação 4.1 é:

$$\text{em } t_c = 0 \quad C_{OE} = C_{OE}^B \quad (4.16)$$

Obtendo a concentração de óxido de eteno na superfície do líquido, é possível calcular a quantidade de óxido de eteno reagido. A zona de reação pode ser descrita como um reator *plug flow* (PFR): na superfície do líquido, tem-se a concentração de óxido de eteno encontrada pela modelagem da zona de transferência de massa. À medida que esse líquido segue em direção ao fundo do reator, o óxido de eteno é consumido e a temperatura da mistura aumenta.

Os balanços de massa e de energia para o reator PFR têm a forma:

$$\frac{dC_{OE}}{dz} = \frac{-\pi r^2}{q_l} k_o \exp(-E_a / RT) B_0 C_{OE} \quad (4.17)$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta H_{reacao}}{c_p \rho_L} \frac{-\pi r^2}{q_l} k_o \exp(-E_a / RT) B_0 C_{OE} + \frac{-\pi r^2}{q_l c_p \rho_L} \frac{Q_{amb}}{V} \quad (4.18)$$

onde a taxa de calor para o ambiente externo ao reator é avaliada por:

$$Q_{amb} = h_{ar} A_l (T_{isol} - T_{ar}) \quad (4.19)$$

O coeficiente de transferência de calor entre a parede do isolante térmico (admitida estar à temperatura $T_{isol} = 50^\circ\text{C}$ a partir de medidas experimentais) e o ar ambiente (admitido estar a $T_{ar} = 25^\circ\text{C}$) foi avaliado por correlações da literatura, obtendo-se o valor $h_{ar} = 1,33 \text{ kcal/h.m}^2.\text{°C}$.

Como se tratam de reações concorrentes, ou seja, moléculas com diferentes graus de etoxilação concorrendo pela molécula de óxido, tem-se como o consumo total de óxido de eteno:

$$r_{OE} = \sum_{i=0}^{\infty} r_i \quad (4.20)$$

Como para a etoxilação de álcoois graxos a constante cinética para a reação de iniciação é igual a constante cinética para a reação de propagação, pode-se escrever:

$$r_i = -k[RO(OE)_i^- M^+][OE], \quad \text{para } i=0, 1, 2, \dots \quad (4.21)$$

Assim, pelas equações 4.20 e 4.21:

$$r_{OE} = -k[OE] \sum_{i=0}^{\infty} [RO(OE)_i^- M^+] \quad (4.22)$$

Como a concentração de espécies protonadas é igual a concentração de catalisador, pode-se escrever:

$$r_{OE} = -k[OE]B_0 \quad (4.23)$$

onde B_0 é a concentração de catalisador.

A temperatura na superfície do líquido é dada pelo balanço de energia tendo como volume de controle a região do reator onde ocorre a transferência de massa:

$$T_i = \frac{\dot{m}_{OE} c_{p,OE} T_{OE} + q_l \rho_L c_p T_{i,spray}}{(\dot{m}_{OE} + q_l \rho_L) c_p} \quad (4.24)$$

Esta temperatura é usada como condição inicial $T(z=0)$ para a integração da equação 4.18.

4.1.2. Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas são de grande importância para a precisão do modelo, porém também de grande dificuldade de determinação devido a sua variação com o grau de polimerização. Seguem os métodos utilizados para determinação de cada uma delas:

- Tensão superficial

A tensão superficial foi calculada por métodos de contribuição de grupos (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1986). A partir de cálculo de pontos em diferentes temperaturas e graus de polimerização, foi obtida a seguinte equação:

$$\sigma = 21,619 - 0,0232 * T_i \exp(-0,049 * n_{OE}) \quad (4.25)$$

com σ em dina/cm e T_i em °C.

- Viscosidade

A seguinte equação foi obtida por ajuste de dados experimentais fornecidos pela Oxiteno:

$$\mu_L = \exp[0,1423n_{OE} - 1,9354 + 500/(273,15 + T_i - 197)] \quad (4.26)$$

com μ_L em cP e T_i em °C.

- Densidade

A seguinte equação foi obtida por ajuste dos dados apresentados por Santacesaria et al (1992):

$$\rho_L = 0,834 + 0,0343n_{OE}^{0,7281} - 0,000744T_i \quad (4.27)$$

com ρ_L em g/cm³ e T_i em °C.

- Difusividade do gás

A difusividade do óxido de eteno na solução líquida foi calculada pela equação de Wilke-Chang:

$$D_{OE} = 7,4 \times 10^{-8} T_i \frac{(\chi_{MM})^{1/2}}{\mu_L V_a^{0,6}} \quad (4.28)$$

com D_{OE} em cm²/s, V_a em cm³/mol e μ_L em cP.

- Calor específico

O calor específico da fase líquida foi calculado a partir de dados experimentais (Oxiteno, 2004)

$$c_p = 0,72 - 0,025n_{OE} \quad (4.29)$$

com c_p em kcal/kg °C.

- Densidade do gás

O gás (óxido de eteno) foi considerado ideal e sua densidade foi calculada de acordo com as condições de temperatura e pressão em cada instante do processo.

4.1.3. Atualização das variáveis

O procedimento de solução do modelo é similar ao apresentado por Santacesaria et al (1999). A cada incremento de tempo, correspondente ao tempo de residência do líquido no reator, as variáveis são atualizadas a partir da determinação da quantidade de óxido de eteno reagida:

- Incrementos de tempo

As variáveis do modelo são atualizadas em intervalos de tempo Δt correspondentes ao tempo de residência do líquido no reator.

$$t(i+1) = t(i) + \Delta t = t(i) + \frac{V(i)}{q_l} \quad (4.30)$$

- Volume de líquido no reator

O volume de líquido no reator foi atualizado pela somatória da quantidade de óxido de eteno transferida da fase gasosa para a fase líquida:

$$V(i+1) = V(i) \left\{ 1 + \frac{[C_{OE}^T(i+1) - C_{OE}^B(i)]MM_{OE}}{\rho_L(i+1)} \right\} \quad (4.31)$$

- Grau de polimerização ou grau de etoxilação

O grau de polimerização indica o número médio de moléculas de óxido de eteno na molécula do iniciador e é dado por:

$$n(i+1) = n(i) + \frac{[C_{OE}^T(i+1) - C_{OE}^B(i+1)]V(i+1)}{n_b} \quad (4.32)$$

- Quantidade de óxido de eteno adicionado ao reator

A massa de óxido de eteno adicionada ao reator num dado intervalo de tempo corresponde a quantidade de óxido de eteno adicionada para aumentar a pressão no reator (fase gasosa) mais a quantidade transferida para a fase líquida, como ilustrado pelo balanço macroscópico de massa (equação 4.33):

$$\frac{dm_{OE}}{dt} = \frac{dm_{OE}^G}{dt} + \frac{dm_{OE}^L}{dt} = \dot{m}_{OE} \quad (4.33)$$

sendo:

$$m_{OE}^G = \frac{P_{OE} V_g MM_{OE}}{RT_i} \quad (4.34)$$

$$m_{OE}^L = \frac{C_{OE} V}{MM_{OE}} \quad (4.35)$$

Num intervalo Δt , a equação 4.33 pode ser escrita como:

$$m_{OE}(i+1) = m_{OE}(i) + [P_{OE}(i+1) - P_{OE}(i)] \frac{V_g(i+1)MM_{OE}}{RT_{OE}} + [C_{OE}^T(i+1) - C_{OE}^B(i)]V(i+1)MM_{OE} \quad (4.36)$$

onde $V_g = V_{total} - V_l$

- Vazão de óxido de eteno adicionado ao reator

A vazão de óxido de eteno é dada pela equação 4.33:

$$\dot{m}_{OE}(i+1) = \frac{m_{OE}(i+1) - m_{OE}(i)}{\frac{V(i+1)}{q_i}} \quad (4.37)$$

O cálculo do modelo é finalizado quando a quantidade de óxido de eteno adicionado ao reator (calculada pela equação 4.36) é maior ou igual a massa de óxido de eteno definida pela receita do produto.

4.2. Procedimento

O modelo descrito acima foi escrito no software MatLab, onde também foram inseridos os dados de 15 bateladas industriais de álcool laurílico etoxilado, ocorridas durante o ano de 2005 em reator de etoxilação da Oxiten.

Foram extraídos das bateladas industriais, em intervalos de tempo de 1 min, os dados de:

- Pressão do reator x tempo
- Temperatura de entrada do reator x tempo
- Temperatura de fundo do reator x tempo
- Vazão de óxido de eteno x tempo
- Quantidade acumulada de óxido de eteno injetado ao reator x tempo

A Figura 4.3 ilustra como foi escrito o algoritmo de modelagem do reator de etoxilação.

Figura 4.3. Algoritmo de modelagem do reator de etoxilação

Na produção industrial, a temperatura de fundo do reator e a pressão no reator são aumentadas por uma rampa de controle até atingirem suas condições de reação e passarem para controle automático.

No modelo, a temperatura de entrada no reator foi considerada como variável de entrada, assim como a pressão no reator, para cálculo da concentração de óxido de eteno na superfície.

4.3. Resultados

Utilizando o modelo explicitado nos itens anteriores, foram calculados:

- Consumo acumulado de óxido de eteno x tempo
- Vazão de óxido de eteno injetado x tempo
- Coeficiente de transferência de massa x tempo

Os dados das 15 bateladas industriais, todas processadas nas mesmas condições de temperatura, pressão e quantidades da receita, foram modelados, porém serão apresentados dados de apenas 3 bateladas que representam bem todo o conjunto de dados.

As variáveis pressão, vazão e temperatura são apresentadas parametrizadas, ou seja, foram divididas pelo valor máximo real (obtido dos dados históricos) desta variável. Os resultados da modelagem são apresentados graficamente.

4.3.1. Pressão no reator

Para a modelagem do reator, a pressão foi considerada como uma variável de entrada. Os valores utilizados no modelo foram interpolações realizadas a partir da trajetória real da variável durante a batelada e são mostrados na Figura 4.4.

A reação parte de pressão próxima ao vácuo absoluto e aumenta devido a adição de óxido de eteno ao reator. Este aumento de pressão é feito de forma gradativa para que não se perca o controle da reação. Após a chegada ao *set* de controle de pressão, este valor passa a ser controlado pela adição de óxido de eteno ao reator, como pode ser observado na Figura 4.4.

Para as 3 bateladas estudadas, a trajetória da pressão durante a batelada foi similar.

Figura 4.4 a, b e c. Pressão do reator durante as bateladas 1, 2 e 3

4.3.2. Temperaturas no reator

Durante a batelada, são medidas as temperaturas de saída do trocador de calor existente na recirculação do reator e as temperaturas de fundo do reator.

Para o cálculo do reator, a temperatura de entrada do reator, ou seja, a temperatura na superfície do líquido foi calculada pelo balanço de energia na região de transferência de massa do reator (levando em conta a temperatura do líquido na saída do trocador presente na linha de recirculação do reator e a temperatura do óxido de eteno frio, 0 °C), pela equação 4.24. Os valores da temperatura da saída do trocador de calor foram obtidos por interpolação de dados históricos da unidade industrial.

A temperatura de fundo do reator foi considerada como a temperatura de saída do reator tubular e foi calculada pelo modelo do reator (integração das equações 4.17 e 4.18).

No início da batelada, o próprio calor de reação aquece a mistura reacional, quando se atinge o *set* de controle da temperatura de reação, a temperatura de saída do reator passa a ser controlada pelo resfriamento no trocador de calor da recirculação do reator e passa a ter pequena variação.

Durante as 3 bateladas, a temperatura seguiu a mesma trajetória, apresentada na Figura 4.5.

Figura 4.5 a, b e c. Temperaturas parametrizadas no reator durante as bateladas 1, 2 e 3 (T_i (+), $T_{i,spray}$ (*), T_b real (o), T_b modelo (x))

4.3.3. Vazão de óxido de eteno

A comparação entre a vazão de óxido de eteno calculada pelo modelo e os valores medidos na batelada industrial está apresentada na Figura 4.6.

Observa-se que foi possível representar bem a vazão de óxido de eteno pelo modelo.

A vazão de óxido de eteno é a variável manipulada para controle da pressão de reação. Sua trajetória é influenciada pela quantidade de óxido de eteno transferida para o líquido e pela quantidade de gás presente na atmosfera do reator, como considerado na equação 4.36. No início da batelada, a vazão aumenta como resultado do aumento da pressão e da temperatura no reator. Após um ponto de máximo, a vazão começa a cair com a temperatura e pressão praticamente constantes. Esta redução é devida a queda na taxa de transferência de massa no reator e será discutida posteriormente.

Na Figura 4.6 é mostrada a vazão de óxido de eteno adicionado ao reator calculado pela equação 4.37, enquanto na Figura 4.7 é mostrada a quantidade de óxido de eteno adicionada ao reator calculada pela equação 4.36 e sua comparação com os dados reais da batelada industrial.

Figura 4.6 a, b e c. Vazão de óxido de eteno parametrizada durante as bateladas 1, 2 e 3 ($\dot{m}_{OE}$ real (o), $\dot{m}_{OE}$ modelo (x))

Figura 4.7 a, b e c. Relação entre a quantidade de óxido de eteno adicionada ao reator e a quantidade total durante as bateladas 1, 2 e 3 (m_{OE}^{real} (o), m_{OE}^{modelo} (x))

4.3.4. Concentrações molares de óxido de eteno no reator

A concentração de equilíbrio cresce com o aumento da pressão no reator. Após estabilização da pressão, esta permanece praticamente constante.

A concentração de óxido de eteno na superfície foi calculada por modelo de transferência de massa. Este valor não é conhecido experimentalmente e foi ajustado para que a trajetória da vazão de óxido de eteno e da temperatura do reator na modelagem tivessem seus erros minimizados em relação aos dados da batelada industrial. Este ajuste será melhor discutido no item 4.4.1.

O modelo de transferência de massa que melhor representa a concentração na superfície do reator é o modelo de gotas com turbulência, que considera que há circulação interna na gota e com isso sempre há renovação de sua superfície.

Na Figura 4.8 são mostrados os valores simulados das concentrações molares de óxido de eteno no equilíbrio, na superfície do líquido e na saída do reator, considerando este como PFR. Observa-se que ainda há grande quantidade de óxido de eteno não reagido no fundo do reator.

Figura 4.8 a, b e c. Concentração de óxido de eteno no reator durante as bateladas 1, 2 e 3 (C_{OE}^* (x), C_{OE}^T (o), C_{OE}^B (+))

4.3.5. Percurso e tempo de queda da gota

Pela solução da equação 4.5, foi calculado o percurso médio da gota (x_m). Com este percurso, foram resolvidas as equações 4.11 e 4.12, onde foi encontrado o tempo de queda da gota (t_{fm}) correspondente ao seu percurso médio.

Como o volume da batelada aumenta devido a adição de óxido de eteno incorporado ao líquido, o percurso médio da gota diminui com o tempo da batelada, consequentemente reduzindo o tempo de queda da gota.

Com a redução do tempo de queda da gota, também é reduzido o contato entre a fase gasosa e a fase líquida, cuja transferência de massa pode ser calculada integrando a equação 4.1 de $t=0$ até $t=t_{fm}$.

Os resultados cálculo do percurso médio da gota e de seu tempo de queda durante a batelada são apresentados na Figura 4.9. Até aproximadamente a metade da batelada, o tempo de queda da gota permanece constante, a redução ocorre na segunda metade da batelada.

Figura 4.9 a, b, c. Percurso da gota e tempo de queda da gota previstos pelo modelo durante as bateladas 1, 2 e 3

4.4. Discussão dos resultados

4.4.1. Modelagem do reator e da transferência de massa

O modelo apresentou resultado satisfatório quando comparado à batelada industrial. As bateladas industriais apresentam boa reprodutibilidade, com variação dos tempos de reação entre 57 e 63 minutos. A previsão do modelo fornece um tempo de batelada um pouco menor, quando se compara as quantidades acumuladas de óxido de eteno adicionado ao reator.

As equações 4.17 e 4.18 foram escritas considerando o reator em estado pseudo-estacionário, onde os termos de variação com o tempo das equações 4.38 e 4.39 foram desprezados:

$$\frac{\partial C_{OE}}{\partial t} + \frac{q_l}{\pi r^2} \frac{\partial C_{OE}}{\partial z} = r_{OE} \quad (4.38)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} + \frac{q_l}{\pi r^2} \frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{\Delta H_r}{\rho_L c_p} r_{OE} - \frac{q_l}{\pi r^2} \frac{Q_{amb}}{\rho_L c_p V} \quad (4.39)$$

Foi possível considerar o reator em estado pseudo-estacionário devido a relação entre o tempo de residência do reator e o tempo total da batelada ser pequena. O tempo de cada batelada é composto da soma de aproximadamente 80 tempos de residência da fase líquida recirculando no reator. Inicialmente, o tempo de residência é pequeno (0,4 min), devido ao baixo volume no reator, e aumenta com o volume de líquido no reator, porém, no final da batelada, não passa de 1,1 min.

O reator foi modelado como *plug flow* (PFR) devido a observação de que a diferença de temperaturas entre a superfície e o fundo do reator ser de aproximadamente 10 °C, assim, a convecção natural no reator deve ser pequena, como também reportado na literatura (SANTACESARIA; DI SERIO; IENGO, 1999). A conversão no reator de etoxilação é de aproximadamente 30% (SANTACESARIA; DI SERIO; IENGO, 1999).

No início da batelada, a vazão de óxido de eteno aumenta devido ao:

- aumento da pressão: aumenta a solubilidade do óxido de eteno
- aumento da temperatura: reduz a solubilidade porém aumenta a taxa de reação

Nesta situação, a concentração de óxido de eteno no líquido é alta e, devido ao pequeno volume de líquido no reator, a conversão de óxido de eteno é baixa. Além disso, existe espaço suficiente para a transferência de massa do óxido de eteno na fase gasosa para a gota, uma vez que o reator encontra-se com nível baixo.

À medida que a reação ocorre, o nível de líquido no reator aumenta, aumentando a conversão de óxido de eteno (maior comprimento do reator tubular), porém o tempo de contato entre o gás e a gota é reduzido. O reator chega a sua produtividade máxima e, devido à contínua redução no tempo de contato entre o gás e a gota, a produtividade do reator começa a ser reduzida.

Na Figura 4.10, são apresentadas as tendências das principais variáveis do modelo do reator de etoxilação. Observa-se que o tempo de queda da gota inicia com um valor baixo e aumenta devido ao aumento da densidade do gás decorrente do aumento da pressão do reator. Até aproximadamente a metade da batelada, este tempo permanece constante devido aos efeitos de aumento de pressão e redução do percurso da gota em conjunto. Na fase final da batelada, quando a pressão permanece constante, apenas o percurso é reduzido, resultando em redução do tempo de queda da gota.

Observa-se também que, quando o tempo de queda da gota começa a cair, a vazão de injeção de óxido de eteno segue esta tendência, mostrando a influência de uma variável sobre a outra. A temperatura de reação é controlada, em elevação no início da batelada e posteriormente mantida constante durante toda a reação.

Figura 4.10. Tendência das principais variáveis no reator de etoxilação ($\dot{m}_{OE}$ (x), P_{OE} (o), T_b (+), t_{fm} (*))

Para verificar se o modelo de transferência de massa utilizado se adequaria ao reator de etoxilação estudado, foi calculada qual deveria ser a concentração na superfície do reator, a partir dos balanços de massa e energia do reator tipo *plug flow* (PFR) e das temperaturas no fundo do reator e da saída do trocador de calor da recirculação, provenientes de dados históricos de bateladas deste produto, que satisfazem as seguintes condições de contorno:

$$z=0 \quad T=T_i(t)$$

$$z=h_l \quad T=T_b(t)$$

Como se tem duas equações (balanço de massa e energia do reator tubular) e duas incógnitas (C_{OE}^B e C_{OE}^T) foi possível encontrar as concentrações de óxido de eteno como função da altura de líquido z . Para isso, foi utilizada a função *fsolve* do MatLab, minimizando a diferença entre a temperatura na saída do reator calculada e a extraída de dados industriais.

Na Figura 4.11 são apresentados os resultados do cálculo da concentração de óxido de eteno na superfície do reator, da concentração de fundo do reator e da concentração de óxido de eteno no equilíbrio.

Figura 4.11. Concentrações de óxido de eteno no reator de etoxilação, considerando a concentração na superfície calculada pelo reator PFR pseudo-estacionário (C_{OE}^* (x), C_{OE}^T (o), C_{OE}^B (+))

Obtendo a concentração na superfície do reator, esta foi comparada com modelos de transferência de massa encontrados na literatura (item 2.5), para análise de qual deles apresentaria comportamento que poderia ser adaptado ao reator de etoxilação.

Foram testados os modelos: estagnado (equação 2.3), turbulento (equação 2.4), de Amokrane (equação 2.5) e de Ângelo (equação 2.8), que são apresentados na Figura 4.12:

Figura 4.12. Comparação dos modelos de transferência de massa testados para modelagem do reator de etoxilação (calculado na superfície (o), turbulento (+), estagnado (x), Amokrane (•), Ângelo (*))

Observa-se que o modelo que parece seguir a mesma tendência da concentração de óxido de eteno encontrada na superfície do reator é o modelo turbulento. Foram desprezados efeitos de formação de gota e de transferência de massa entre o gás e a superfície da coluna de líquido.

No reator industrial, as gotas formadas pelo *spray* são grandes (da ordem de 1000 a 6000 μm). Gotas desta dimensão possuem oscilação em seu formato (YEH; ROCHELLE, 2003, AMOKRANE et al, 1994). Se a oscilação for suficiente para misturar o conteúdo na gota, a resistência interna à transferência de massa se tornará constante. A oscilação da gota aumenta a transferência de massa comparada com uma gota estagnada.

O comportamento da gota depende de vários fatores, entre eles a presença de surfactantes e o número de Reynolds (YEH; ROCHELLE, 2003). Em sistemas contaminados com surfactantes, a circulação da gota é inibida, e o fator de atrito é significativamente aumentado.

As gotas podem estar estagnadas se o fluido for bastante viscoso, a gota for pequena ou se há a presença de surfactantes (PERRY; GREEN, 1999).

A circulação da gota é também afetada quando em sua superfície são aderidas sujeiras ou substâncias estranhas (BENNETT; MYERS, 1978).

Baseado nas considerações acima, o fato da transferência de massa no reator ser modelado por gotas com turbulência pode ser explicado por seu diâmetro ser da ordem de 5000 μm e com isso poder sofrer oscilações que permitam maior mistura na gota. Além disso, as características da formação da gota em cada específico *spray* podem ser relevantes para seu comportamento.

4.4.2. Inversão de variáveis

O modelo do reator de etoxilação foi escrito com a pressão do reator como dado de entrada e a vazão de injeção de óxido de eteno como dado de saída. Para verificar a coerência do modelo, foi utilizada a vazão como dado de entrada, sendo calculada a pressão no reator. A pressão calculada é apresentada na Figura 4.13:

Figura 4.13. Pressão no reator calculada pelo modelo do reator de etoxilação (real (o), modelo (x))

Nesta forma de uso do modelo, a pressão é calculada iterativamente a cada passo de tempo, de modo a minimizar a diferença entre a vazão de óxido de eteno real (dado de entrada do modelo nesta forma) e a vazão de óxido de eteno calculada. A partir do valor da pressão, o modelo calcula a concentração de equilíbrio de óxido de eteno na fase líquida e consequentemente a concentração na superfície do líquido, considerando como modelo de transferência de massa o de gotas com turbulência. Verifica-se ser possível representar a trajetória da pressão no reator durante a batelada com este modelo.

4.4.3. Considerações finais

O modelo proposto pode ser utilizado para modelagem de um reator de etoxilação tipo *spray* com recirculação da fase líquida. O desvio, considerando o tempo da batelada, é de 2,5%.

Obteve-se a tendência ilustrada na Figura 4.14 para a concentração de óxido de eteno na superfície do reator e para a vazão de óxido de eteno, ao longo do tempo de batelada.

Figura 4.14. Trajetória da concentração de óxido de eteno na superfície e da vazão de óxido de eteno durante a batelada

Analisando a transferência de massa no reator, observa-se que:

- o tempo de contato da gota com o gás (t_{fm}) diminui com o tempo da batelada
- a concentração de equilíbrio do óxido de eteno com o líquido aumenta com a pressão do reator

Como mostrado na Figura 4.14, no início da batelada, a reação é limitada pela pressão no reator, que deve ser aumentada vagarosamente para não haver descontrole da reação. Há tempo de contato suficiente entre a gota e a fase gasosa para que a concentração de óxido de eteno na gota seja próxima a da saturação. No final da batelada, o tempo de contato do gás com o líquido começa a limitar a reação, pois com o aumento do volume do produto, o reator fica cheio de líquido e o volume da fase gasosa fica reduzido, reduzindo por sua vez o tempo de contato e por consequência a transferência de massa. Desta forma, observa-se que a produção do reator poderia ser otimizada se em seu projeto estas limitações fossem consideradas, o que será estudado no próximo capítulo.

5. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO PROJETO DO REATOR DE ETOXILAÇÃO

5.1. Introdução

A partir da definição do modelo matemático do reator de etoxilação, serão analisadas quais as variáveis que influem na produtividade do reator e que poderiam ser otimizadas durante seu projeto.

Os pontos a serem estudados são:

- Aumento da vazão da bomba

O aumento da vazão da bomba aumenta a velocidade inicial da gota, reduzindo o tempo de contato desta com a fase gasosa. Porém, para uma maior vazão, há aumento da área de contato aumentando as taxas de transferência de massa.

Contrariamente a este efeito, o aumento da vazão da bomba de recirculação reduz o tempo de residência no reator, aumentando a concentração de óxido de eteno no fundo do reator e por consequência no *spray*, o que reduz a força motriz para a transferência de massa.

- Altura do reator

Quanto maior a altura do reator, maior o tempo de contato entre a gota e a fase gasosa e com isso maior a transferência de massa. Porém, pode-se determinar a altura na qual seu aumento não afeta mais a transferência de massa (proximidade do equilíbrio).

- Diâmetro médio da gota

Sprays com gotas de pequeno diâmetro resultam em maior área de contato. O diâmetro também pode influenciar o comportamento da gota formada.

Deseja-se obter a sensibilidade das variáveis destacadas acima ao tempo da batelada. Com isso, como a modificação nos itens citados resulta em aumento do investimento, deve-se avaliar economicamente a viabilidade desta modificação, comparando seu custo adicional com o lucro adicional devido a maior produtividade.

Neste capítulo, será analisada a sensibilidade da vazão máxima de óxido de eteno a ser adicionado ao reator a cada uma das variáveis citadas acima.

5.2. Resultados e discussão

5.2.1. Variação da vazão de recirculação

A vazão de recirculação do reator foi variada de seu valor base para até +60% e -60% deste, resultando na Figura 5.1 (valor base equivale ao ponto 100%). Como no reator industrial a temperatura de fundo é uma variável controlada, manteve-se esta temperatura controlada com os mesmos valores das bateladas reais, variando a temperatura na saída da recirculação (resfriamento) do reator.

Observa-se que o aumento de vazão de recirculação resulta em aumento da quantidade de óxido de eteno adicionada ao reator, porém, a medida que a vazão de recirculação é aumentada, o aumento da vazão de adição de óxido de eteno é menos significativo.

Figura 5.1. Efeito da variação da vazão de recirculação na vazão de óxido de eteno (parametrizada com o caso base)

Vazões reduzidas podem dificultar o controle de temperatura no reator. Quanto menor a vazão, maior o tempo de residência no reator, o que aumenta a quantidade de óxido de eteno a ser reagido. Este aumento no calor de reação aumenta a temperatura de fundo, que envia sinal para redução da temperatura de entrada do reator. Esta redução na temperatura de entrada no reator aumenta a solubilidade de óxido de eteno na fase líquida, aumentando a taxa de reação e assim por diante. Além disso, a operação com altas concentrações de óxido de eteno na fase líquida pode trazer riscos a sua segurança.

Como o tempo de residência no reator aumenta com a redução da vazão de recirculação, seria esperada redução do tempo da batelada. Porém observa-se que, quanto maior a vazão, menor o tempo da batelada. Isso se deve ao fato que, com maiores taxas de recirculação, o líquido é exposto com maior frequência e em maior quantidade ao contato com a fase vapor, aumentando a quantidade de óxido de eteno na fase líquida e a velocidade de

etoxilação, com isso reduzindo o tempo da batelada (tempo necessário para atingir dado grau de etoxilação). Porém, para vazões muito altas, a redução no tempo de residência do reator passa a ter seu efeito mais significativo, resultando em menores reduções no tempo da batelada.

5.2.2. Variação das dimensões do reator

A relação entre altura e raio do reator (h/r) foi variada entre 100% a 180% do valor inicial. Como esperado, o aumento da altura do reator resulta em redução do tempo da batelada, como pode ser observado no Figura 5.2.

Figura 5.2. Efeito da variação do h/r na vazão de óxido de eteno (parametrizada com o caso base)

A redução do tempo da batelada com o aumento da altura do reator se deve ao maior tempo de contato entre a gota e a fase vapor, como apresentado na Figura 5.3. O maior tempo de contato aumenta a concentração de óxido de eteno na superfície do reator, mostrada na Figura 5.4.

Figura 5.3. Efeito da variação do h/r do reator no tempo de queda da gota (tempo de queda da gota com h/r base (o), tempo de queda da gota com h/r 20% maior (x))

Figura 5.4. Efeito da variação de h/r nas concentrações de óxido de eteno (concentração de equilíbrio em h/r base (x), concentração de equilíbrio em h/r 20% maior (>), concentração na superfície em h/r base (o), concentração na superfície em h/r 20% maior (*), concentração no fundo em h/r base (+), concentração no fundo em h/r 20% maior (<))

Considerando o aumento do volume do reator, existem 2 formas de aumentar a sua produtividade:

- Aumentar o volume da batelada e manter o tempo de contato
- Manter o volume da batelada e aumentar o tempo de contato

Pela Figura 5.2, pode-se observar que o aumento do h/r do reator atual (caso base) resulta em redução do tempo da batelada, porém não proporcionalmente, enquanto que, aumentando o volume da batelada, a produtividade pode ser aumentada proporcionalmente. Portanto, para aumentar a produtividade do reator, deve-se comparar os ganhos obtidos com o aumento do volume da batelada (ocupação do reator) com os ganhos decorrentes do aumento do tempo de contato.

Quando o tempo de contato tende a infinito, tem-se a tendência para vazão de óxido de eteno mostrada na Figura 5.5.

Figura 5.5. Comparação da vazão de óxido de eteno real com a de sem limitação de tempo de contato (caso base (o), caso $h/r \rightarrow \infty$ (x))

5.2.3. Diâmetro da gota do *spray*

O tipo de *spray* é um importante fator pois neste dispositivo são definidas a velocidade inicial da gota, o diâmetro da gota e seu comportamento.

O modelo de transferência de massa que considera as gotas com turbulência ou oscilação em seu formato foi o que mais se aproximou dos dados reais. Este modelo foi proposto por Srinivasan e Aiken (1988), que verificaram que bicos *spray* mais eficientes geram gotas com mistura ou circulação interna perfeita. Isso faz com que a superfície da gota seja sempre renovada, reduzindo a resistência à transferência de massa da fase gasosa para a fase líquida. Como consequência, a concentração de óxido de eteno se aproxima da saturação em um curto tempo de contato.

Um diâmetro de gota maior aumenta a taxa de transferência de massa, além de aumentar a área específica da gota. A variação do diâmetro da gota foi avaliado e pode ser visualizado na Figura 5.6. Dependendo do diâmetro da gota, esta pode se comportar de forma diferente (pode ou não haver oscilação ou circulação interna), porém para o intervalo estudado foi considerado o modelo de gotas com turbulência ou circulação interna.

Figura 5.6. Efeito da variação do diâmetro médio da gota na vazão de óxido de eteno (parametrizada com o caso base)

Desta forma, quanto menor a gota, maior a produtividade do reator. No intervalo estudado, a vazão máxima de óxido de eteno varia linearmente com o diâmetro da gota.

6. CONCLUSÕES

O modelo desenvolvido para simulação do reator de etoxilação apresentou resultados bastante próximos dos obtidos experimentalmente. O desenvolvimento do modelo baseou-se em trabalhos similares da literatura, foi adaptado para as condições do processo estudado e validado com dados experimentais obtidos em laboratório (modelo cinético) e dados de processo obtidos em um reator industrial (modelo completo incluindo cinética e transferência de massa). As duas hipóteses principais do modelo são:

- As gotas formadas pelo *spray* possuem turbulência
- A fase líquida pode ser modelada como reator *plug flow*

Para verificação das hipóteses acima, a concentração de óxido de eteno na superfície do reator foi calculada pelas temperaturas reais de superfície e fundo do reator e pelos balanços de massa e energia do reator *plug flow*, sendo assim possível simular a vazão de óxido de eteno adicionada ao reator com o modelo de transferência de massa que considera as gotas com turbulência. O reator foi modelado como tipo *plug flow* seguindo dados da literatura e pela observação de pequena convecção neste.

Apesar da diferença entre a cinética de etoxilação regredida a partir de dados experimentais e a encontrada na literatura, foi possível aplicá-la ao reator industrial. A diferença encontrada pode ser devida a faixa de temperaturas na qual foram estimados os parâmetros de equilíbrio utilizados no cálculo do equilíbrio líquido-vapor ser diferente da faixa de temperaturas nas quais foram realizados os experimentos.

Foram destacados alguns fatores que devem ser de preocupação do engenheiro de projeto encarregado do dimensionamento do reator de etoxilação. São eles:

- A vazão de recirculação da bomba

- A relação entre a altura e o raio do reator
- O diâmetro da gota do *spray*

O aumento da vazão de recirculação da bomba, apesar de reduzir o tempo de residência no reator, promove com mais frequência e em maior quantidade o contato entre as fases gasosa e líquida, por isso resulta em aumento da produtividade do reator.

Quanto maior a relação entre a altura e o raio do reator, maior sua produtividade, devido ao maior tempo de contato entre a gota e a fase vapor.

Porém, tanto para a vazão de recirculação quanto para a relação entre a altura e o raio do reator, é importante verificar qual o ganho de produtividade, pois esta não é linear com o tempo de batelada.

Gotas com menor diâmetro também aumentam a produtividade do reator, devido ao aumento do coeficiente de transferência de massa mas principalmente pelo aumento da área específica de contato entre a gota e a fase vapor.

No geral, o modelo estudado representou o comportamento do processo de uma forma bastante satisfatória, e permitiu relacionar com clareza a interdependência entre as diversas variáveis envolvidas neste processo.

Sugere-se para próximos trabalhos:

- obter a solubilidade do óxido de eteno na álcool etoxilado na faixa de temperaturas praticada industrialmente;
- a verificação deste modelo para outros produtos etoxilados (por exemplo, nonilfenol etoxilado, ácidos graxos etoxilados) ou em diferentes condições de operação (como vazão de recirculação e volume do reator);
- a otimização das rampas de aumento de pressão e temperatura, visando redução do ciclo de produção

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMOKRANE, H.; SABONI, A.; CAUSSADE, B., Experimental Study and Parametrization of Gas Absorption by Water Drops, **AIChE Journal**, Vol. 40, No. 12, 1994

BENNETT, C. O.; MYERS, J. E., **Fenômenos de Transporte de Quantidade de Movimento, Calor e Massa**, São Paulo, McGraw Hill do Brasil, 1978

BIRD, R.; STEWART, W.; LIGHTFOOT, E., **Transport Phenomena**, 2a. edição, Editora John Wiley and Sons, 2002

CHERN J.; YANG S., Measuring and Modeling of Oxygen Transfer Rate in a Drop Structure, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 43, p. 7657-7663, 2004

CRANK, J., **The Mathematics of Diffusion**, 2a. edição, Oxford, Clarendon Press, 1975

CUSSLER, E. L., **Diffusion – Mass Transfer in Fluid Systems**, 2a. edição, Cambridge, Cambridge University Press, 1997

DIMICCOLI, A.; DI SERIO, M.; SANTACESARIA, E., Mass Transfer and Kinetics in Spray-Tower Loop Absorbers and Reactors, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 39, p. 4082-4093, 2000

DI SERIO, M.; TESSER, R.; FELIPPONE, F.; SANTACESARIA, E., Ethylene Oxide Solubility and Ethoxylation Kinetics in the Synthesis of Nonionic Surfactants, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 34, p. 4092-4098, 1995

DI SERIO, M.; TESSER, R.; SANTACESARIA, E.; Comparison of Different Reactor Types Used in the Manufacture of Ethoxylated, Propoxylated Products, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 44, p. 9482-9489, 2005

GUSTIN, J., Safety of Ethoxylation Reactions, **Rhoditech**, 1999

HALL, C.; AGRAWAL, P., Separation of Kinetics and Mass-Transfer in a Batch Alkoxylation Reaction, **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Vol. 68, p. 104-112, 1990

KHUU, S. M.; RODRIGUEZ, J. A.; ROMAGNOLI, J. A.; NGIAN, K. F., Optimization and Control of an Industrial Surfactant Reactor, **Computers and Chemical Engineering**, Vol. 24, p. 863-870, 2000

KIRK OTHMER, **Encyclopedia of Chemical Technology**, 2a.edição, Nova Iorque, Editora Interscience Publishers, p. 670-691, 1970

OS, NICO M. VAN, **Nonionic Surfactants Organic Chemistry**, Nova Iorque, Marcel Dekker, 1998

OXITENO, Relatório Interno, Influência das variáveis de processo na taxa de consumo de óxido de etileno na etoxilação do álcool laurílico a Unitol L80, 1996

PERRY, R. H.; GREEN, D. W., **Perry's Chemical Engineers Handbook**, 7 a. edição, Nova Iorque, Editora McGraw Hill, 1999

REID, R.C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E., **The Properties of Gases and Liquids**, 4a. edição, Nova Iorque, Editora McGraw Hill, 1986

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; LISI, L., Kinetics of Nonylphenol Polyethoxylation Catalysed by Potassium Hydroxide, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 29, p. 719-725, 1990

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; GARAFFA, R.; ADDINO, G., Kinetics and Mechanisms of Fatty Alcohol Polyethoxylation. 1. The Reaction Catalyzed by Potassium Hydroxide, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 31, p. 2413-2418, 1992

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; GARAFFA, R.; ADDINO, G., Kinetics and Mechanisms of Fatty Alcohol Polyethoxylation. 2. Narrow-Range Ethoxylation Obtained with Barium Catalysts, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 31, p. 2419-2421, 1992

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; TESSER, R., Role of ethylene oxide solubility in the ethoxylation processes, **Catalysis Today**, Vol. 24, p. 23-28, 1995

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; IENGO, P., Mass Transfer and Kinetics in Ethoxylation Spray Tower Loop Reactors, **Chemical Engineering Science**, Vol. 54, p. 1499-1504, 1999

SANTACESARIA, E.; DI SERIO, M.; TESSER, R., Gas-Liquid and Gas-Liquid-Solid Reactions Performed in Spray Tower Loop Reactors, **Ind. Eng. Chem. Res.**, Vol. 44, p. 9461-9472, 2005

SRINIVASAN, V.; AIKEN, R. C., Mass Transfer to Droplets Formed by the Controlled Break-up of a Cylindrical Jet – Physical Absorption, **Chemical Engineering Science**, Vol.43, No. 12, p. 3141-3150, 1988

SURFACTANT GUIDE. Disponível em
<<http://dwb.unl.edu/Teacher/NSF/CO1/CO1Links/www.tigerchem.com/surf.html>> Acesso em 07 out. 2006

YEH, N.; ROCHELLE, G., Liquid-Phase Mass Transfer in Spray Contactors, **AIChE Journal**, Vol. 49, No. 9, 2003