



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE ÉTERES ETÍLICOS DE ETILENOGLIÓIS EM MEIO NÃO CATALÍTICO E CATALÍTICO UTILIZANDO BICABORNATO (HCO_3^-)

H. M. GUERREIRO¹ e E. Q. FONSECA JÚNIOR^{1,2}

¹ Universidade Federal do Amazonas, Departamento de Engenharia Química

² Universidade do Estado do Amazonas, Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Recursos Naturais da Amazônia

E-mail para contato: engenhariaquimicahg@gmail.com

RESUMO – A Oxiteno desempenha uma produção anual de éteres mistos do etilenoglicol com 60.000 toneladas, diante desses dados é cada vez mais importante a busca pela otimização desses processos. A partir disso, o presente trabalho tem como objetivo realizar simulações no COCO 3.3 das reações de produção de EEMEG, EEDEG e EETEG visando determinar uma maior seletividade de EEDEG em meio não catalítico e catalítico utilizando 0,15 mol de HCO_3^-/L através da variação de parâmetros operacionais e físico-químicos. O planejamento fatorial apontou que a temperatura de entrada e o comprimento do reator PFR estão diretamente relacionados, evitando assim modificações operacionais. O meio catalítico apresentou uma baixa seletividade do EEDEG por favorecer a reação de EEMEG. Diante disso, obteve-se o EEDEG em 22,65 % utilizando a temperatura de 145 °C num reator PFR de 40 m² adiabático a 35 kgf/cm² em meio não catalítico e partindo de duas colunas de destilação de 5 estágios para separação dos produtos.

1. INTRODUÇÃO

Os etilenoglicóis apresentam interesse econômico no mercado global como o monoetilenoglicol com consumo de 15 milhões de toneladas anuais (Hal *et al.*, 2007), diante disso a otimização dessa área, minimizando gastos e aumentando a pureza dos produtos tem sua importância. Na América Latina, a Oxiteno é líder na produção de tensoativos e especialidades químicas com a produção anual de 60.000 (sessenta mil) toneladas de éteres mistos do etilenoglicol e 310.000 (trezentos e dez mil) toneladas do monômero e oligômeros do etilenoglicol (Martins e Cardoso, 2005). Em 2019 a empresa lançou um desafio no Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB) da UFRJ com o objetivo de otimizar a produção de éter etílico de dietilenoglicol (EEDEG) nas condições especificadas pela empresa. Nesse desafio, a empresa informa que a sua porcentagem de produção atual é de 66,6 % de éter etílico de monoetilenoglicol (EEMEG), 24,9 % de EEDEG, 7,9 % de éter etílico de trietilenoglicol (EETEG) e 0,6 % de pesados. Tais produtos são obtidos da reação de etanol com óxido de etileno utilizando hidróxido de potássio (KOH) como catalisador. Dentre esses produtos destaca-se o EEDEG, utilizado principalmente na produção de fluido de freios, que exige alta pureza e parâmetros físico-químicos bem definidos justificando a importância de sua produção (Martins e Cardoso, 2005).

Como ferramenta, a simulação computacional se tornou prática e objetiva, evitando gastos com experimentos e servindo de base para estudos posteriores, onde sua utilização serve também de suporte em estudos de novos processos químicos em aproximações coerentes. Em função disso, o presente trabalho tem como objetivo estudar a produção desses compostos, por meio de planejamento 2³, em meio não catalítico e catalítico utilizando bicarbonato (HCO₃⁻), a fim de avaliar a produção e a seletividade do EEDEG em diminuição ao do EEMEG utilizando condições operacionais pré-estabelecidas pela empresa Oxiteno.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Simulador e Dados Cinéticos

O simulador utilizado foi o COCO 3.3, que permite a simulação de processos químicos em estado estacionário através de métodos numéricos convencionais. Foi utilizado o *software Statistica 7.0* para a análise das interações entre as variáveis e elaboração dos gráficos.

Os dados cinéticos, utilizados neste trabalho, para simular o processo de produção dos éteres etílicos de etilenoglicóis, foi desenvolvido por Altiokka e Akyalçin (2009), que utilizaram da reação de água e óxido de etileno para produzir monoetilenoglicol (MEG), dietilenoglicol (DEG) e trietilenoglicol (TEG) em meio não catalítico e catalítico utilizando bicarbonato (HCO₃⁻).

Segundo Martins e Cardoso (2005), o pH do reagente utilizado influencia diretamente na seletividade dos produtos de etilenoglicóis, o que pode ser observado na Tabela 1 os compostos hidroxilados e seus pKa's.

Tabela 1 – Compostos hidroxilados e seus respectivos pKa's

Composto	pKa
Fenol	9,90
MEG	14,22
EEMEG	~ 14,50*
Metanol	15,00
Água	15,70
Etanol	16,00

* Valor aproximado

Observa-se na Tabela 1 que a água e o etanol apresentam valores muito próximos de pKa, com isso as equações da cinética de Altiokka e Akyalçin (2009) foram utilizadas como uma aproximação na produção de EEMEG, EEDEG e EETEG através da reação do óxido de etileno com etanol, tanto para o meio não catalítico quanto para o catalítico utilizando o mesmo catalisador de estudo.

As equações segundo Altiokka e Akyalçin (2009) são, para meio não catalítico:

$$k_1/[L/(mol \cdot min)] = \exp(13.62 - 8220/T) \quad (1)$$

$$k_2/[L/(mol \cdot min)] = \exp(15.57 - 8700/T) \quad (2)$$

$$k_3/[L/(mol \cdot min)] = \exp(16.06 - 8900/T) \quad (3)$$

E para meio catalítico utilizando 0,15 mol de HCO_3^-/L :

$$k_1/[L/(mol \cdot min)] = \exp(19.60 - 10446/T) \quad (4)$$

$$k_2/[L/(mol \cdot min)] = \exp(20.19 - 10421/T) \quad (5)$$

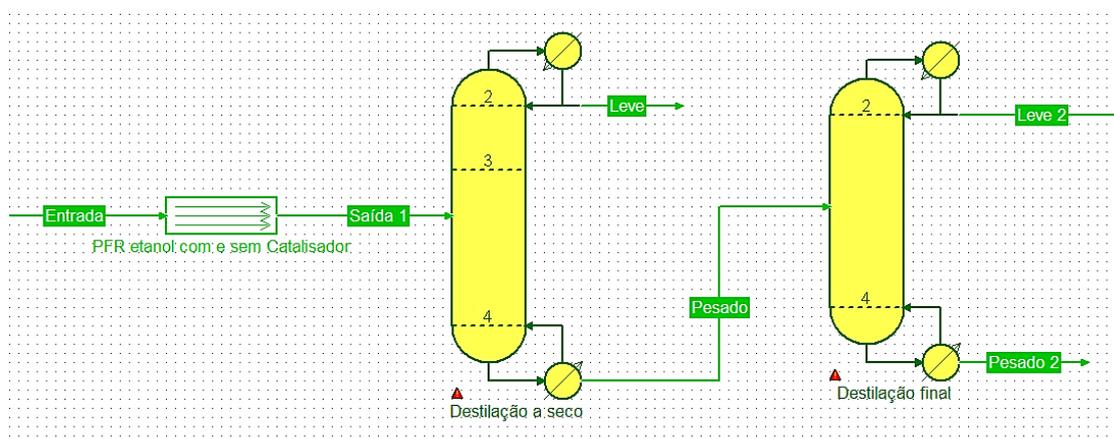
$$k_3/[L/(mol \cdot min)] = \exp(19.06 - 10018/T) \quad (6)$$

Sendo a temperatura em Kelvin.

2.2 Modelo Experimental

Segundo a empresa Oxiteno, a produção dos éteres etílicos de etilenoglicóis corresponde a faixa de temperatura entre 135 °C e 145 °C, na pressão de 35 kgf/cm² em um reator PFR adiabático com uma relação Etanol/Óxido de Etileno igual a 3,6. E ainda segundo Martins e Cardoso (2005), os métodos de separação empregados para esses produtos são realizados por colunas de destilação. Dessa forma, foi montado o flowsheet descrito na Figura 1 e por meio dos estudos de Ferreira (2016) e Chvidchenko (2008) optou-se pelo modelo termodinâmico de Peng Robinson para a produção dos éteres etílicos de etilenoglicóis.

Figura 1 – Planta para produção de éteres etílicos de etilenoglicóis



Para as análises manteve-se fixo os valores de pressão no reator a 35 kgf/cm² com 2 m de diâmetro e nas colunas de destilação a pressão de 1 atm, onde cada coluna possui 5 (cinco) estágios para a separação dos produtos.

Para a investigação dos resultados, foi realizado um planejamento fatorial 2³, sendo os fatores avaliados: temperatura de alimentação (A), comprimento do reator (B) e catalisador (C) através dos pontos apresentados na Tabela 2, selecionados após testes apontarem que depois de um dado volume, dependendo da temperatura de entrada e do catalisador, a reação se torna plenamente desenvolvida e portanto o aumento do volume do reator não é mais significativo.

Tabela 2 – Dados do planejamento fatorial 2^3 utilizados na simulação

Variável	Nível -1	Nível +1
A (°C)	135	145
B (m)	10	20
C	Sem catalisador	Com catalisador

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O planejamento fatorial apresentou a Tabela 3 com informações de interação entre os fatores:

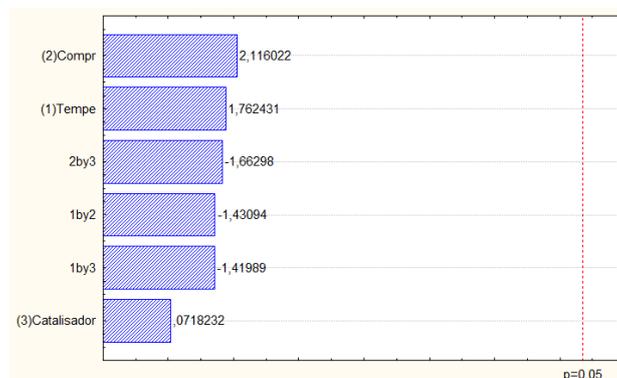
Tabela 3 – Análise dos resultados do planejamento fatorial

Fator	Efeito Estimado	Soma dos Quadrados	Contribuição Percentual
A	0,4125	0,680625	5,10490126774
B	0,5725	1,311025	9,83309926103
C	0,4175	0,697225	5,2294064814
AB	-0,3975	0,632025	4,74038600366
AC	-0,8925	3,186225	23,8976882157
BC	-1,0025	4,020025	30,151450092
ABC	0,8375	2,805625	21,0430686785

A Tabela 3 mostra que a maior contribuição percentual vem da interação entre B e C que são comprimento e catalisador. A interação entre a temperatura e o catalisador também se mostrou bastante evidente assim como a interação entre os três fatores, isso mostra que os fatores agindo isoladamente contribuem muito pouco para melhoria dos resultados.

Observou-se ainda que a variação do terceiro parâmetro no processo não seria necessária, pois a contribuição percentual da interação entre A e B foi a menor de todas, com isso observa-se que não é interessante que o comprimento e a temperatura sejam variados no mesmo experimento, pois sua contribuição é pouco significativa ao processo o que fica exposto no diagrama de pareto da Figura 2. Portanto é mais interessante a variação somente do catalisador e do comprimento, ou temperatura, visto que os melhores resultados são oriundos principalmente dessas.

Figura 2 – Resultado do planejamento pelo Diagrama de Pareto



Como mostra o diagrama de pareto (Figura 2), a interação entre comprimento ou temperatura com catalisador se mostrou com influência negativa, visto que o catalisador não superou a seletividade encontrada no meio não catalítico, ou seja, independente da sua interação com temperatura ou comprimento, o catalisador não corresponderá resultados satisfatórios dentro da faixa de dados estabelecida indicando que melhores resultados poderão ser obtidos por meio não catalítico.

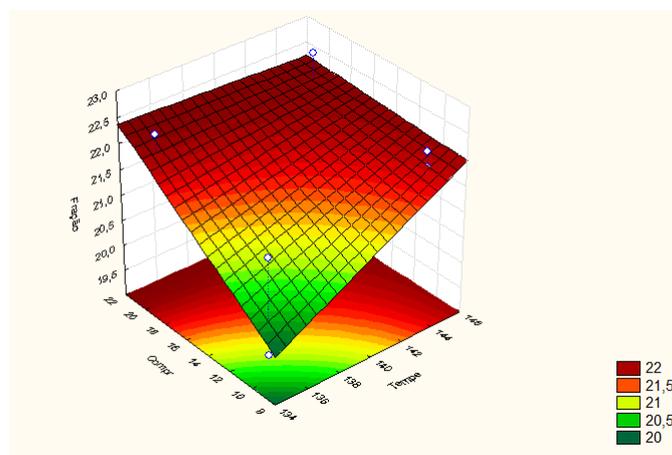
Em função disso, avaliou-se as equações cinéticas das reações e então observou-se que o meio catalítico desfavoreceu a seletividade do EEDEG, pois o meio não catalítico apresentou valores ascendentes no sentido da reação e por causa desse comportamento o meio catalítico favoreceu a primeira, por possuir os valores mais altos de velocidade de reação, enquanto que no meio não catalítico as últimas reações é que foram favorecidas.

Diante disso percebeu-se que no meio não catalítico a seletividade do EEMEG tende a diminuir, pois na saída, sem e com catalisador, os fluxos de EEDEG foram próximos enquanto que a de EEMEG decaí sem o catalisador, ou seja, a seletividade do EEMEG é inversamente proporcional ao EEDEG em semelhança com os estudos da relação de MEG e DEG feitos por Hal *et al.* (2007), ao relatarem que quando o meio catalítico não possui alta seletividade em relação ao MEG a seletividade do DEG e glicóis maiores aumentariam.

O diagrama de pareto (Figura 2) também apontou que os fatores comprimento e temperatura agindo isoladamente estavam apresentando comportamento afins, o que indicou uma relação direta entre os dois, e em relação a interação entre comprimento e temperatura o gráfico reafirmou o fato de a influência ser negativa em concordância com a contribuição percentual da Tabela 3.

Em relação a variação somente da temperatura e comprimento, que apresentaram valores afins de influência no processo, o gráfico de superfície de resposta (Figura 3) apresentou os resultados do sistema com o meio não catalítico onde percebeu-se que os melhores resultados são provenientes de alta temperatura e comprimento, com isso determinou-se que o meio não catalítico se mostrou mais sensível às mudanças de temperatura de alimentação e comprimento do reator, justamente porque no meio catalítico a reação se desenvolve mais rapidamente, exigindo menos volume dependendo da temperatura de entrada.

Figura 3 – Gráfico de superfície da interação entre comprimento e temperatura





Em função disso, o melhor resultado encontrado foi no meio não catalítico na temperatura de 145 °C e comprimento do PFR em 20 m apresentando uma seletividade do EEDEG de 22,65 %. No meio catalítico, as variações se apresentaram mínimas em relação a modificação de temperatura e comprimento do reator, onde sua faixa de resultados possui um mínimo de 21,38 % e máximo de 21,78 %, enquanto que no meio não catalítico o mínimo é de 19,50 % justificando o comportamento do gráfico da Figura 3.

4. CONCLUSÃO

A simulação e o planejamento fatorial proporcionaram dados e informações desejadas nesta investigação, onde se observou que a seletividade de EEDEG se mostrou sensível as modificações físico-químicas e operacionais do meio e se apresentou mais elevada em condições não catalíticas e ainda foi evidenciado que os fatores comprimento e temperatura estão relacionados diretamente por causa da afinidade entre o tempo de reação e temperatura no reator PFR o que permite a viabilidade do processo evitando modificações nos equipamentos e alterando somente parâmetros físico-químicos.

5. REFERÊNCIAS

- ALTIOKKA, M. R.; AKYALÇIN, S. Kinetics of the hydration of ethylene oxide in the presence of heterogeneous catalyst. *Ind. Engin. Chem. Resea.*, v. 48, n. 24, p. 10840-10844, 2009.
- CHVIDCHENKO, V. Estudo comparativo do desempenho das equações de estado CPA, SRK e PR na modelagem de sistemas de interesse para a indústria do gás natural. Dissertação de Mestrado. *Univer. Fed. Rio de Jan.* 2008
- FERREIRA, P. C. Avaliação de desempenho de modelos termodinâmicos para sistemas a altas pressões contendo CO₂. Dissertação de Mestrado. *Univer. Fed. Rio de Jan.* 2016.
- HAL, J. W.; LEDFORD, J. S.; ZHANG, X. Investigation of three types of catalysts for the hydration of ethylene oxide (EO) to monoethylene glycol (MEG). *Catal. Today*, v. 123, n. 1-4, p. 310-315, 2007.
- MARTINS, L.; CARDOSO D. Produção de etilenoglicóis e derivados por reações catalíticas do óxido de eteno. *Quím. Nov.*, v. 28, n. 2, p. 264-273, 2005.
- OXITENO. Desafio EPQB / Empresas: Desafio 1. Disponível em < <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/desafio-epqb-empresas-1.pdf> >.