

Sulfonação / Sulfatação **(Planta Ballestra)**

Prof. Marcos Villela Barcza

Planta Ballestra - Reator de Filme Descendente FFR

Processo contínuo de sulfonação e/ou sulfatação que utiliza reator de filme descendente (*Falling Film Reactor – FFR*). Produz matérias-primas empregadas nas áreas da detergentia; como surfactantes e tensoativos e intermediários ou aditivos nas áreas farmacêutica e cosmética.

Utiliza a mistura trióxido de enxofre/oxigênio (SO_3/O_2) produzido na planta. Constitui das seguintes etapas:

- Secagem do ar;
- Queima do enxofre líquido e produção de trióxido de enxofre (SO_3);
- Sulfonação e/ou Sulfatação;
- Maturação e hidrólise ou Neutralização;
- Tratamento de efluentes gasosos.

- Descrição do processo:

a) Secagem do ar (Anexo 01):

Ar atmosférico, fonte de oxigênio, filtrado, comprimido e seco em duas fases. A eliminação da água (umidade) no ar atmosférico é necessária para que não ocorra reação entre água e trióxido de enxofre nas próximas etapas, formando ácido sulfúrico e/ou óleum, muito corrosivo e prejudicial ao processo.

Após a compressão ($0,7 \text{ Kg/cm}^2$) o ar é enviado para a primeira pré-secagem, empregando um resfriador (trocadores de calor) com solução de etileno glicol. É resfriado até cerca de 5°C para condensar parte da umidade do ar atmosférico. O vapor d'água é condensado e eliminado através de um purgador.

Após o resfriamento, o ar de processo é desumidificado para um ponto de orvalho de aproximadamente -70°C em torres de secagem, o que corresponde a aproximadamente 10 ppm de umidade no ar. As torres de secagem, cada uma composta de leitos de absorção com alumina ou sílica gel, conectadas em paralelo e utilizadas de forma alternada, enquanto uma está em operação, a

segunda encontra-se em processo de regeneração (desumidificação). A capacidade de cada torre é de aproximadamente 10 horas de operação.

b) Queima do enxofre líquido (SO₂) e produção de SO₃(Anexo 02):

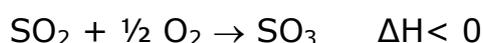
A estocagem do enxofre líquido é feita tanques atmosféricos, aquecidos a vapor, providos de bombas para transferência. Filtros de sólidos são utilizados para eliminação de impurezas sólidas durante o processo de transferência para a área de processo (*tanque dia*).

O enxofre é inserido, através de uma bomba dosadora a pistão, na porção superior do queimador e, ar atmosférico, introduzido pelo fundo do equipamento, onde ocorrerá a oxidação transformando em dióxido de enxofre (SO₂), a uma concentração de 7% em volume (com ar atmosférico) aproximadamente. Bombas e tubulações são aquecidas para manter a temperatura do enxofre entre 140 e 150°C, mantendo assim o valor da viscosidade tão baixo quanto possível.

O queimador possui esferas refratárias (diâmetro de 50 a 60 mm) para aumentar a área de contato entre gás (O₂) e líquido (S), promovendo uma queima mais uniforme e favorecendo a combustão completa do enxofre.



A mistura de Ar/SO₂, razão molar 6,8 a 7,2%, temperatura de 665°C é resfriada em trocadores de calor para 435°C e flui para a torre de conversão de SO₂/SO₃. Este equipamento é dotado de leitos catalíticos de pentóxido de vanádio (V₂O₅), mais usual ou, composto de cério. O gás (Ar e SO₂) entra em contato com o primeiro leito de catálise à aproximadamente 400°C. Esta temperatura deve ser mantida ao longo dos leitos; o range 400 e 450°C é a temperatura ótima para a melhor atividade do catalisador. Como a reação de oxidação do SO₂ a SO₃ é exotérmica, há trocadores de calor, internos na torre, a fim de manter a temperatura pré-estabelecida:



O gás que eflui do conversor com 98,5 a 99,5% de SO₂ convertido em SO₃, passa por dois trocadores de calor em série que resfriam o SO₃ de 430°C para temperaturas que variam entre 50 e 60°C; processos de sulfonação e/ou

sulfatação operam dentro desta faixa de temperatura. Estes trocadores são providos de drenagem na parte inferior para eliminar pequenas quantidades de óleo formadas nesta etapa em razão da umidade remanescente no ar atmosférico.

c) Sulfonação/Sulfatação (Anexo 03):

Ao atingir a temperatura ideal de trabalho o SO_3 é enviado para o reator de filme descendente que em concorrente recebe o composto orgânico.

Reator de filme descendente, *falling film reactor - FFR*, é uma construção de tubos confeccionados em aço inox, blindados, na qual circula água entre os tubos e internamente tem-se o material que será sulfonado ou sulfatado, na fase líquida, escorrendo pela parede interna do tubo e o agente sulfonante, na fase gasosa, descendo concorrente na região interna do tubo.

Este tipo de reator é utilizado quando necessita de um maior contato em sistemas gás-líquido. A fase líquida está na forma de um fino filme escorrendo em regime laminar pela parede do tubo vertical enquanto a fase gasosa entra no tubo, concorrente com a fase líquida, em regime turbulento e flui sobre a superfície do líquido provocando uma eficiente troca de massa.

O SO_3 não deve ser injetado em contracorrente para não haver acúmulo de material na base do tubo, aumentando a espessura do filme e alterando a cinética e troca de calor na região.

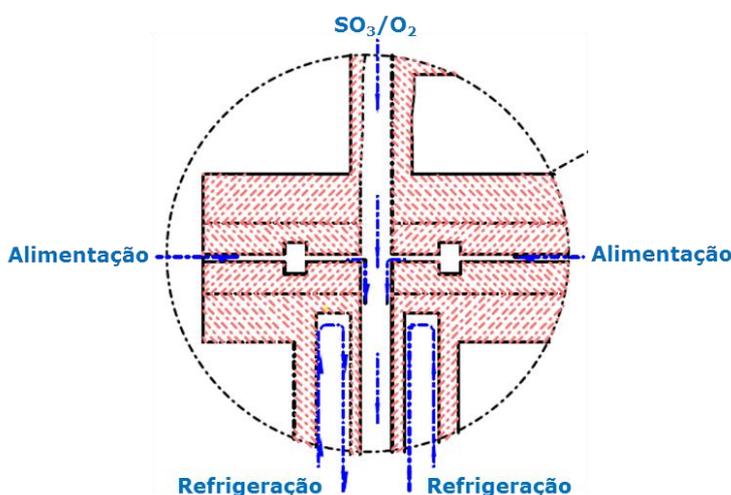


Figura 01- Esquema da tubulação do reator de filme descendente (FFR)

O filme entra pela parte superior pelas bordas do orifício do tubo, fluindo pelas paredes, ao passo que o SO_3 entra pela região central do tubo, também descendente. A espessura do filme do composto orgânico, de aproximadamente quatro mm, é feita por um sistema de distribuição na extremidade superior do reator. Este sistema assegura uma uniforme distribuição do composto orgânico nas paredes dos tubos e o fluxo de SO_3 a uma pressão que não excede $0,3 \text{ Kg/cm}^2$ (Figura 01).

Utiliza este tipo de reator para reações que, com baixo tempo de residência, atingem alta seletividade e rendimento. São empregados em reações exotérmicas ou endotérmicas, que necessitam de altas taxas de troca de calor.

A grande vantagem do reator de filme descendente é que oferece uma altíssima taxa de transferência de calor por unidade de volume de líquido; a área de transferência de calor é quase igual à área de transferência de massa.

Como a maioria das reações são exotérmicas e acompanhadas de absorção de gases, o calor envolvido aumenta a temperatura do líquido, diminuindo a solubilidade do gás reagente. A temperatura deve ser controlada através de um grande fluxo de água entre os tubos no reator.

A temperatura deve ser mantida entre 50°C e 60°C , considerada faixa ótima de trabalho para a maioria das reações; uma diminuição de temperatura causará um aumento da viscosidade com aumento da solubilidade do SO_3 , causando a "queima" do reagente orgânico. Já o aumento da temperatura, o composto orgânico reagirá mais rapidamente na superfície e não reagirá em camadas mais profundas, levando a reação a um baixo rendimento.

Há três estágios de resfriamento, o fluxo de água é maior no primeiro pois no início da reação há uma alta taxa de conversão (próximo de 60%) em razão da grande quantidade de reagente. No decorrer da reação, ao longo dos tubos, a taxa diminui, caindo a exotermicidade, necessitando de um menor fluxo de água nos estágios seguintes. A água de resfriamento entra no reator com uma temperatura próxima de 30°C e sai com $30,5^\circ\text{C}$. A conversão do material de partida é da ordem de 97-98%.

No reator de filme a disposição do tubo deve ser rigorosamente na posição vertical. Se inclinados, há acúmulo de reagente orgânico na parte inferior resultando numa reação incompleta levando a "queima" do composto orgânico na região superior. As paredes dos tubos devem ser perfeitamente lisas e ausência de imperfeições. Qualquer tipo de incrustação poderá, também, acarretar a "queima" do reagente orgânico. O filme do composto orgânico desce em escoamento laminar, quando encontra alguma imperfeição na parede do tubo pode passar para regime turbulento absorvendo mais SO_3 e reagindo completamente. Como ainda não percorreu totalmente o tubo no reator, continuará reagindo, ocorrendo a perda total do produto.

Nestes casos, o procedimento consiste em preencher totalmente os tubos do reator com reagente orgânico para expulsar o produto perdido. Se não é possível expulsar o material, abre-se o reator e faz uma limpeza nos tubos com uma escova especial para não haver riscos na parede do tubo.

O produto e os gases residuais deixam o reator e enviados a um tanque separador gás-líquido. O gás é retirado pela parte superior e o líquido, viscoso, pela parte inferior do tanque por gravidade. Porém, o fluxo gasoso ainda arrasta algumas gotículas do produto, que são recuperadas passando o fluxo gasoso por um ciclone; um tanque com entrada de ar seco em regime turbulento que, em contato com as gotículas do fluxo gasoso, arremessa-as contra as paredes do tanque. É recolhido na parte inferior do ciclone e enviado para o fluxo de líquido que deixou o separador gás-líquido.

d) Maturação e hidrólise (Anexos 04):

Produto sulfonado é enviado para o maturador, vaso agitado utilizado para a equalização entre o ácido pirossulfônico e composto sulfonado livre, por equilíbrio químico, aumentando a conversão de compostos monossulfonados.

Anidridos sulfônicos remanescentes da maturação são consumidos por hidrólise. Ocorre a diluição dos anidridos, adicionando-se quantidade mínima de água. A maturação e hidrólise não se aplicam na produção de compostos sulfatados, para este caso, emprega-se a neutralização.

d) Neutralização (Anexos 05a e 05b):

O composto sulfatado, extremamente instável, é enviado para uma torre de neutralização a fim de obter a estabilidade comercial desejada. Consiste de um tanque simples provido de um agitador de várias pás planas, umas sobre as outras. Neste tanque o produto sulfatado, hidróxido de sódio (ou de amônio) e água escoam pela parede através de um filme laminar para uma ótima solvatação do composto sulfatado, permitindo neutralização eficiente com a base empregada. Esta neutralização é acompanhada de uma solução tampão (ácido fosfórico, ácido cítrico e bicarbonato de sódio), pH entre 6,0 e 6,8 para a estabilidade do composto sulfatado (pH inicial ≈ 13).

Na neutralização é obtida, como subproduto, dioxana ($C_4H_8O_2$) espécie cancerígena decorrente da decomposição do ácido orgânico sulfonado ou sulfatado. É removida, pela parte inferior da torre de neutralização através de vácuo criado no próprio tanque evaporando a água do fluxo e arrastando a dioxana. Posteriormente é condensada e liberada sem tratamento pois é facilmente decomposta por micro-organismos.

O produto sulfatado, agora na forma de sal de sódio (ou amônio), estável, deixa a torre de neutralização com no máximo 50ppm de dioxana, valor aceitável pelo mercado.

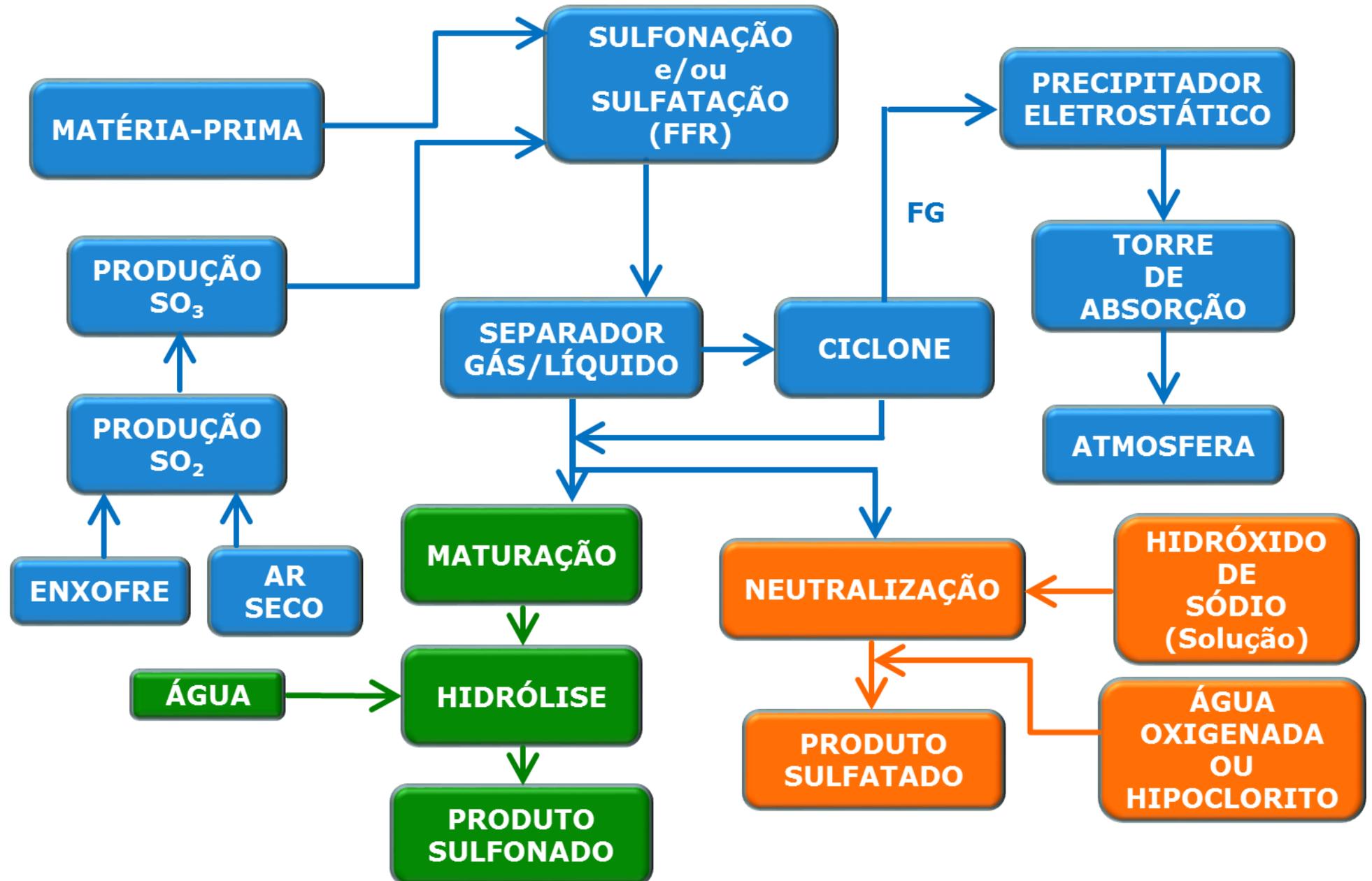
Álcoois etoxilados sulfatados, passa por processo de clarificação com peróxido de hidrogênio ou hipoclorito de sódio e embalado para comercialização.

e) Tratamento de efluentes gasosos (Anexo 06):

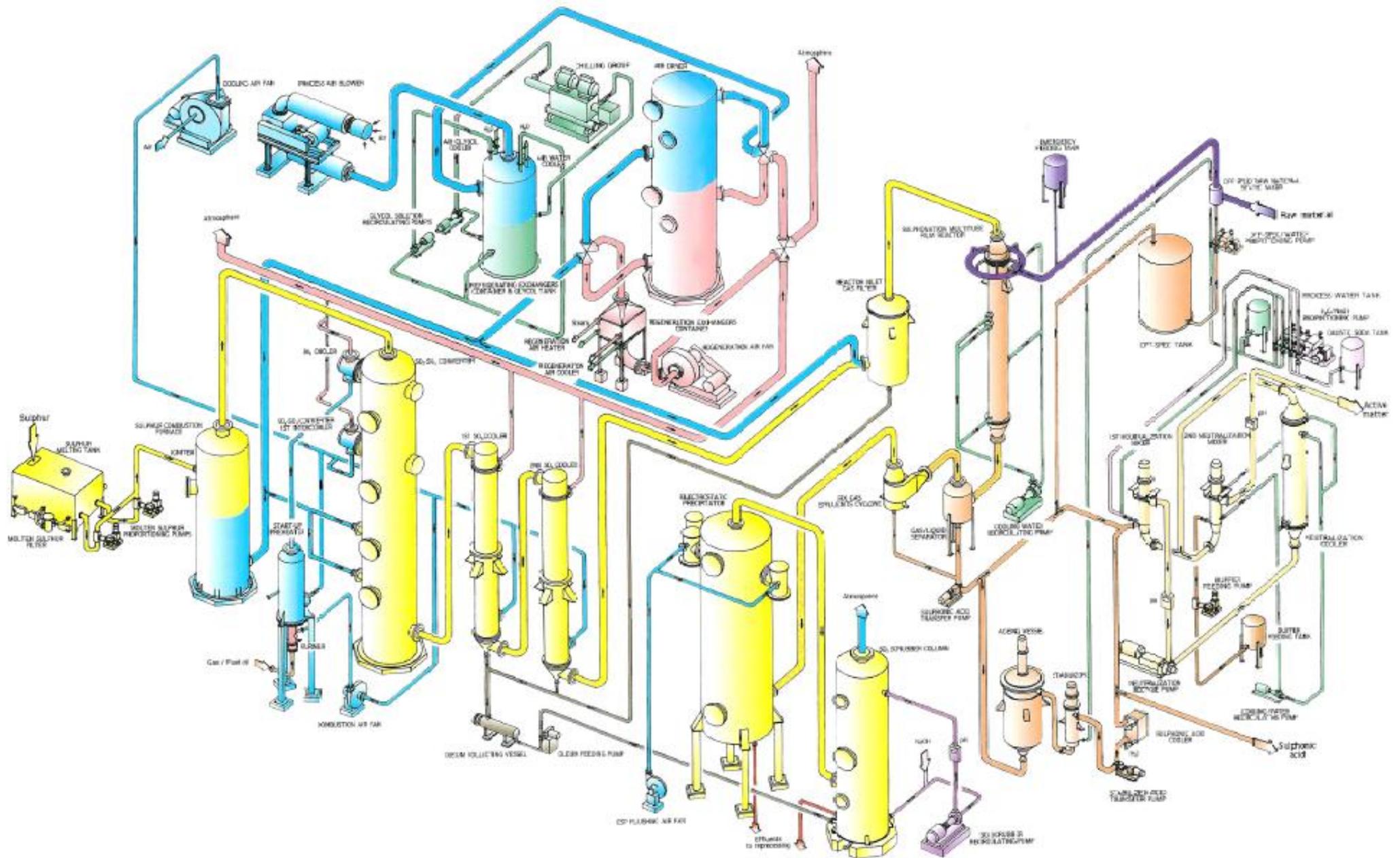
Os efluentes gasosos, contendo SO_2 não convertido, SO_3 residual e ar atmosférico nocivos ao ambiente, que deixam o ciclone, passam por um processo de neutralização com solução de hidróxido de sódio para converter SO_3 e SO_2 em sulfato e sulfito de sódio, respectivamente. Este processo ocorre em um lavador de gases (scrubber) com recheio em anéis de rachig ou tubos paralelos, ambos em material cerâmico, onde os gases entram pela parte inferior e solução alcalina em contracorrente. Os efluentes, agora inócuos, são

liberados sem restrições ambientais (conc. máxima de 15ppm de SO₃ e 5ppm de SO₂ em volume).

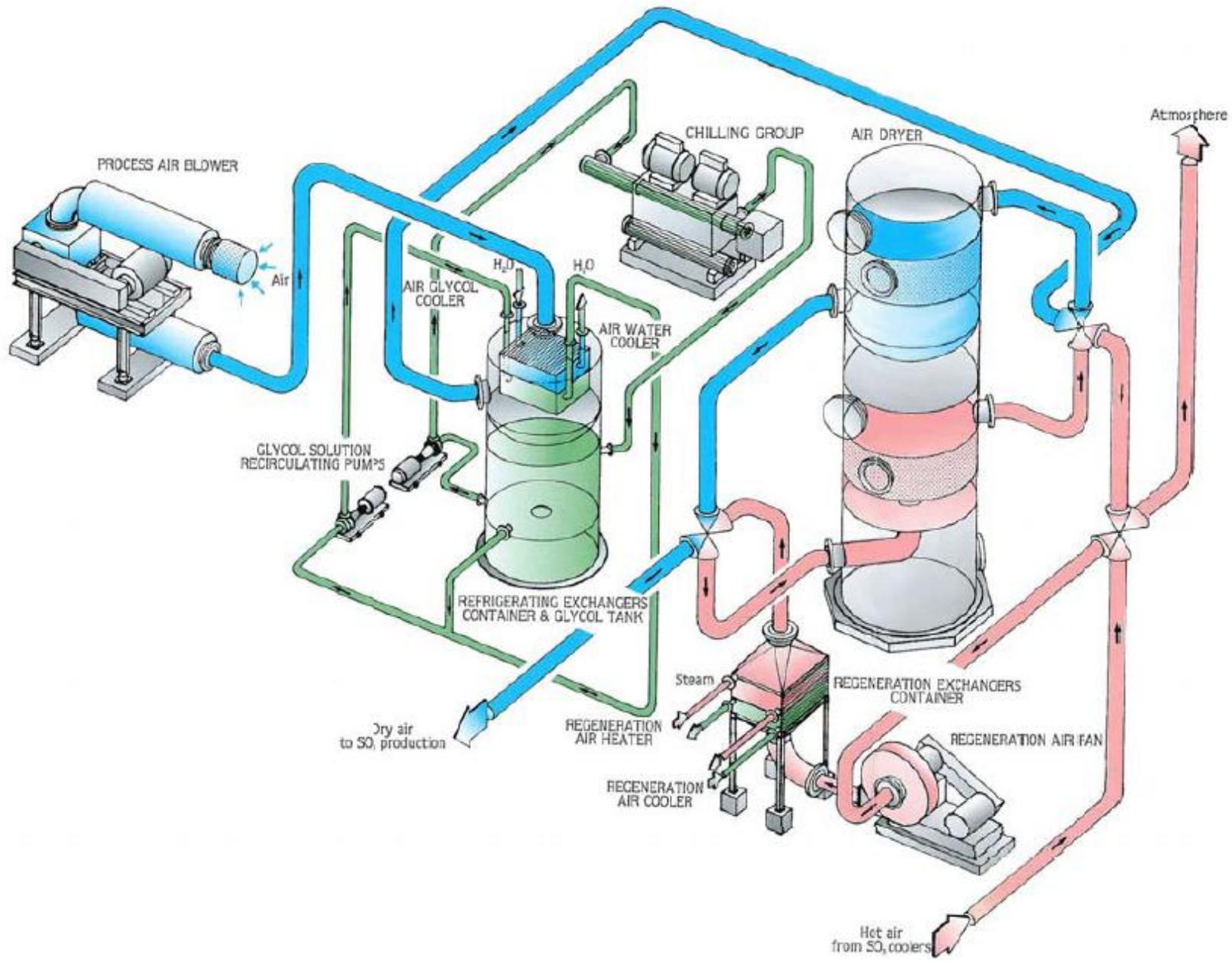
Fluxograma da Planta Ballestra (FFR)



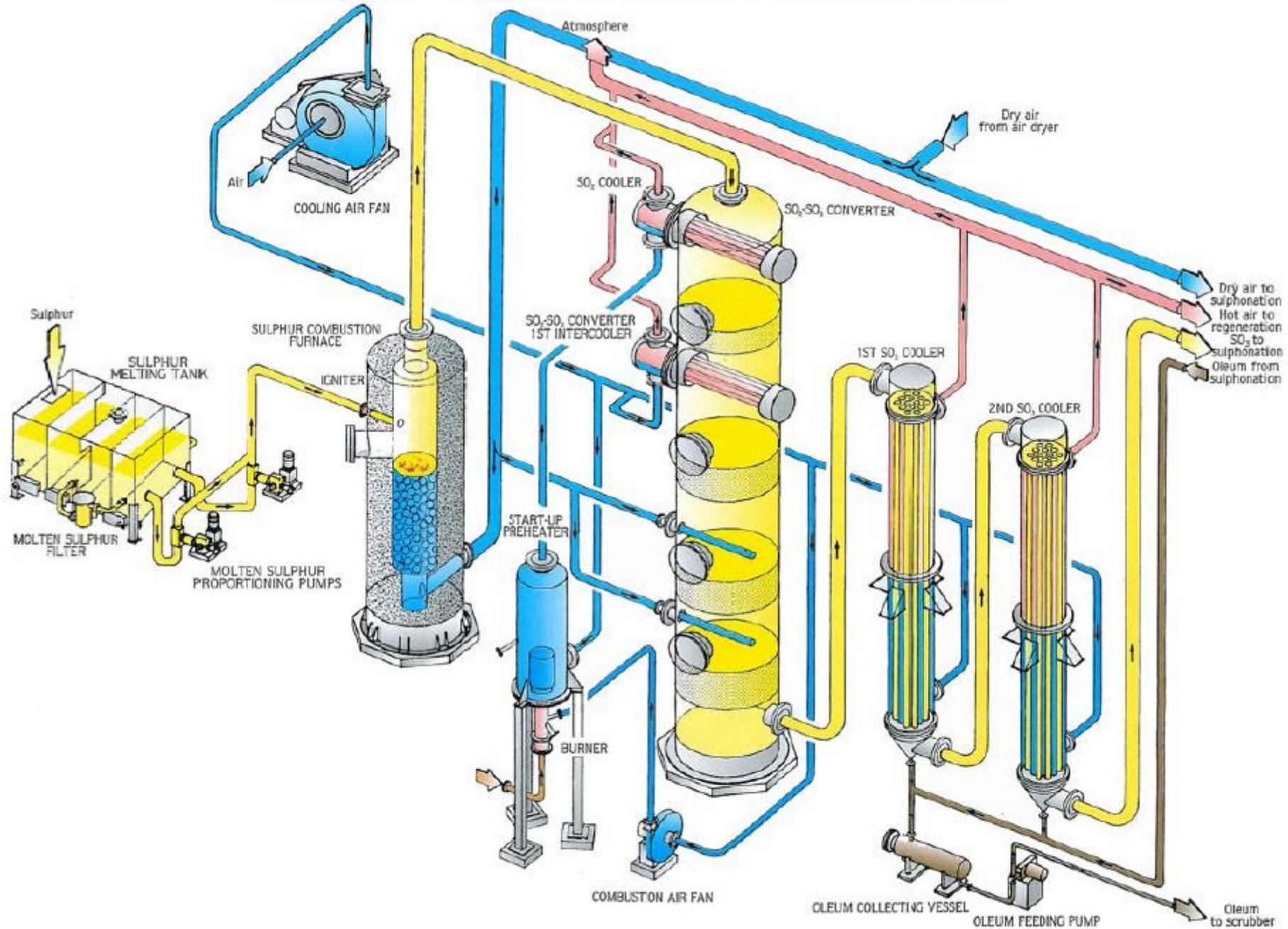
Planta para sulfonação/sulfatação contínua - Desmet Ballestra



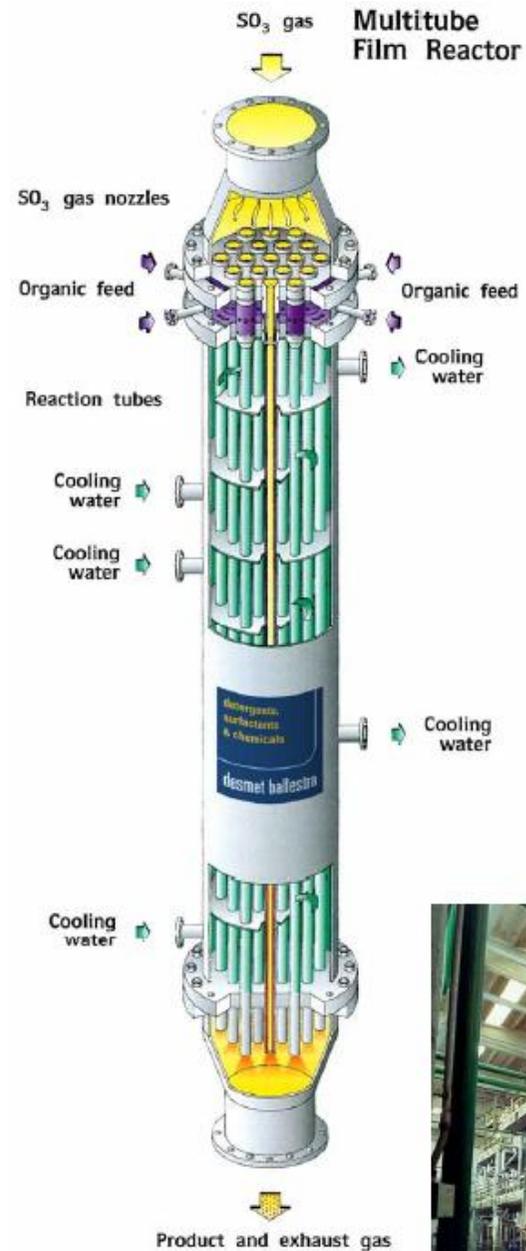
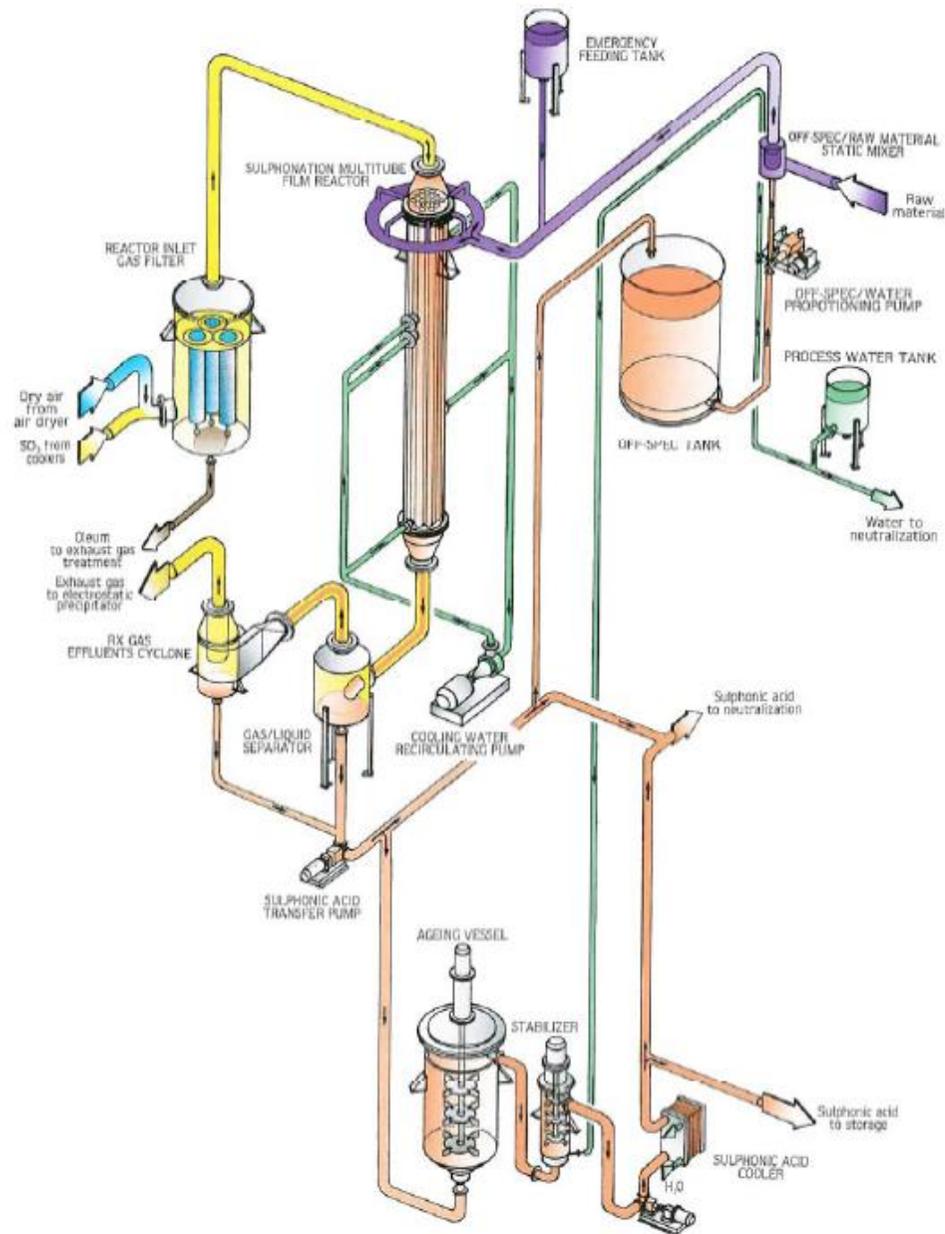
Anexo 01 – Secagem do ar



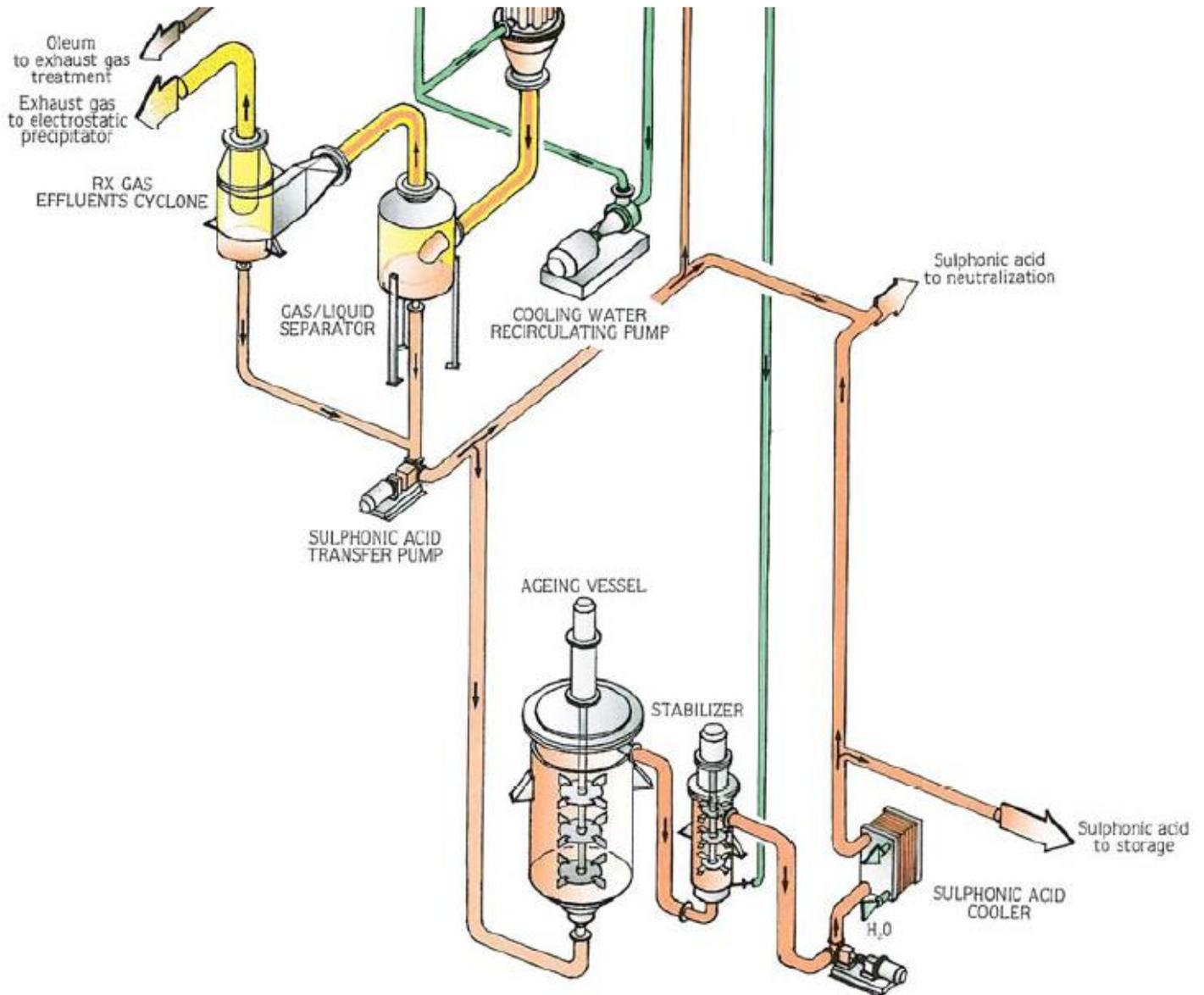
Anexo 02 – Queima do enxofre e produção de SO₃



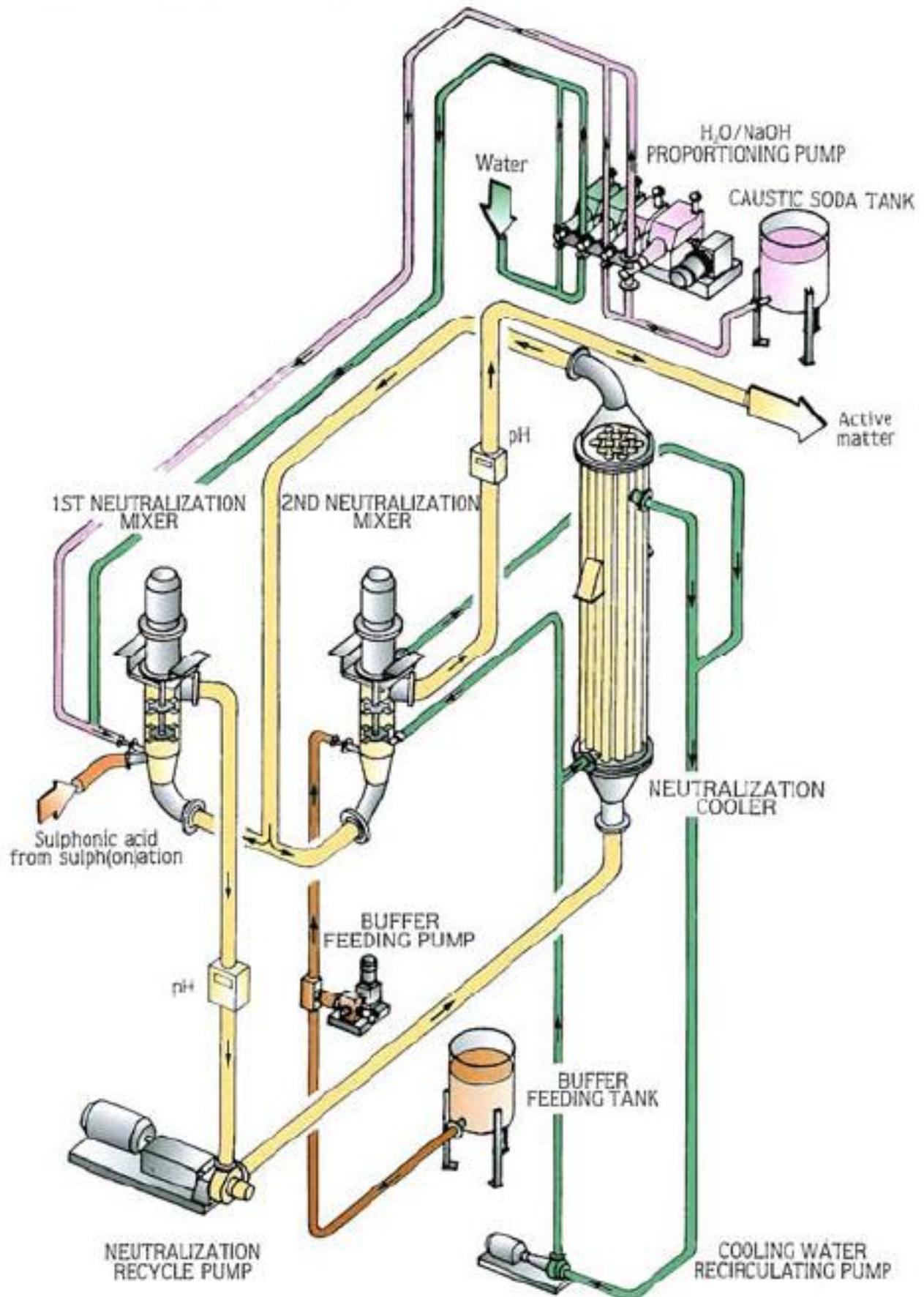
Anexo 03 – Sulfonação/sulfatação



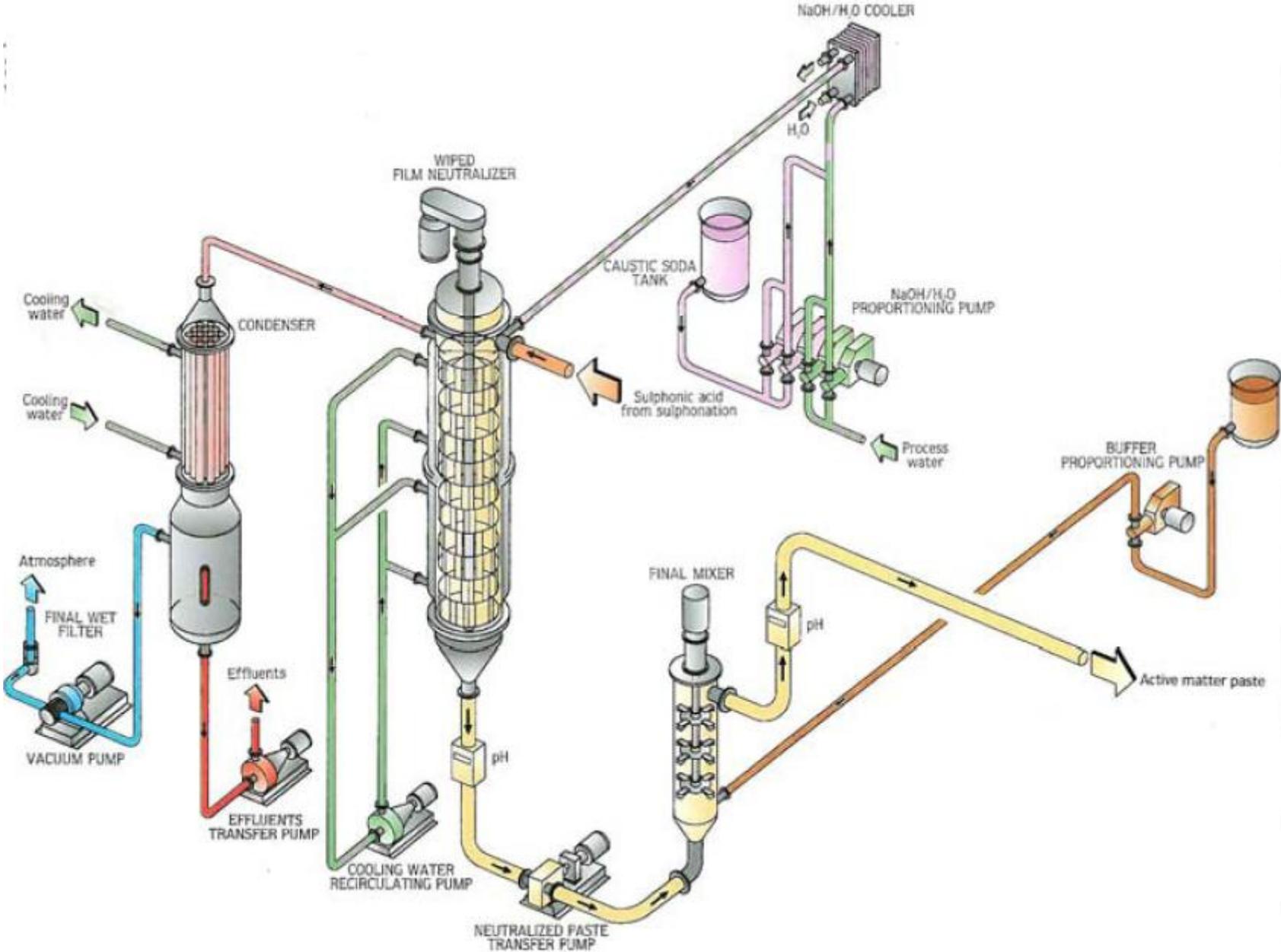
Anexo 04 – Maturação e Hidrólise



Anexo 05a - Neutralização normal



Anexo 05b – Neutralização à vácuo



Anexo 06 – Tratamento de efluentes gasosos

