



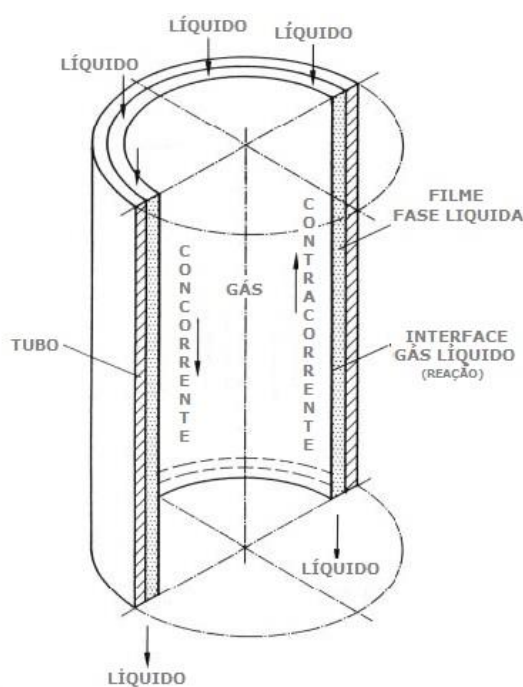
# **SULFONAÇÃO / SULFATAÇÃO** **(PROCESSO A FILME DESCENDENTE)**

***Prof. Marcos Villela Barcza***

## **Reator de Filme**

Reator de filme é um equipamento de tubo(s), blindado(s), semelhante aos trocadores de calor do tipo casco-tubo (Figura 01). Internamente tem-se a fase líquida, escoando pela parede interna do tubo, na forma de um fino filme, em regime laminar, pela ação da gravidade. A fase gasosa, concorrente ou contracorrente com a fase líquida, flui sobre a superfície do líquido na região interna do tubo em regime turbulento. Externamente ao(s) tubo(s), há fluido de aquecimento ou refrigeração dependendo do tipo de reação.

**Figura 01-** Esquema do reator de filme



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 é oferecer 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.

Na indústria, reatores de filme são empregados para uma variedade de processos envolvendo reações fortemente exotérmicas, onde a operação quase isotérmica é alcançada através do resfriamento dos tubos, ou reações

endotérmicas, onde a evaporação ou dessorção pode ser alcançada apenas pelo fornecimento de calor. No segundo caso, restrições termodinâmicas (equilíbrio vapor-líquido) devem ser avaliadas. Para ambas as aplicações, uma alta seletividade pode ser obtida apenas com controle preciso da temperatura, evitando reações paralelas e/ou reações sequenciais.

Processo industrial mais importante do reator de filme é a sulfonação e/ou sulfatação de compostos orgânicos com trióxido de enxofre, mas outras aplicações também são empregadas. Reações apresentadas na Tabela 01 são divididas em relação à direção da transferência de massa: absorção com reação (industrialmente a forma mais importante), reação com absorção/dessorção sobrepostas e reação com a dessorção de um subproduto, por exemplo, água formada em reações de esterificação. Nos processos de reação com dessorção usados na química de polímeros, reatores de filme com internos rotativos (ou seja, evaporadores verticais ou horizontais de camada fina) são empregados.

**Tabela 01-** Processos que utilizam reator de filme descendente

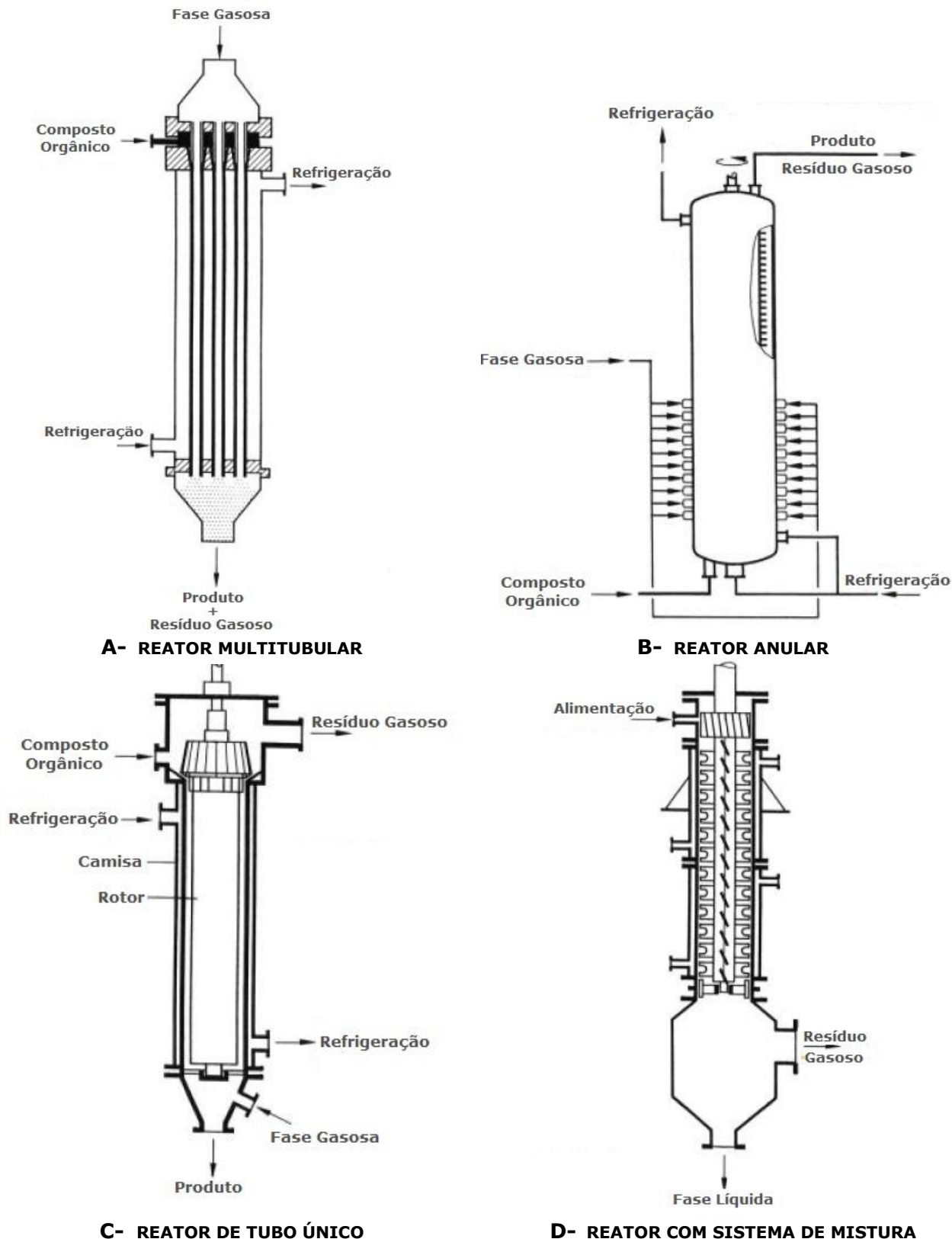
<b>ABSORÇÃO</b>	<b>ABSORÇÃO/DESSORÇÃO</b>	<b>DESSORÇÃO</b>
CLORAÇÃO DE HIDROCARBONETOS	ESTERIFICAÇÃO CONTRACORRENTE DE GRAXOS COM ALCOÓIS DE CADEIA CURTA	EM ÁCIDOS ESTERIFICAÇÃO/TRANSTERIFICAÇÃO
OXIDAÇÃO		
NITRAÇÃO		POLICONDENSAÇÃO (POLIESTER)
NEUTRALIZAÇÃO		
ALQUILAÇÃO DE ISOBUTANO COM BUTENO EM SOLVENTE E CATALISADOR		POLIMERIZAÇÃO (POLIAMIDA)

Diferentes tipos de reatores são utilizados em instalações industriais. Na Figura 02A, mostra reator multitubular, alimentação concorrente, neste caso requer adequada distribuição da fase líquida para formação do filme e a viscosidade não deve aumentar muito durante areação.

O reator anular, formado por um único tubo (Figura 02B), fase líquida é alimentada a partir do fundo e, fase gasosa na lateral inferior via multi

injetores, concorrentes. Um sistema gira o tubo interno favorecendo a transferência de massa entre as fases e pequenos pinos distribuídos ao longo do tubo também auxiliam a transferência.

**Figura 02-** Tipos de reatores de filme descendente



O reator rotativo de tubo único (Figura 02C) fases gasosa e líquida são alimentadas contracorrente, pelo fundo e topo respectivamente. Ao mesmo tempo sistema rotacional gira o tubo interno, semelhante ao anterior, favorecendo a transferência de massa entre as fases. Este sistema é empregado para reações com absorção sobreposta e dessorção, por exemplo, esterificação de ácidos graxos com álcoois de cadeia curta.

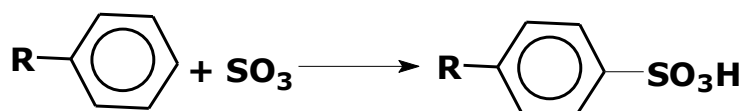
Reator de filme com sistema de mistura (Figura 2D) especialmente projetado para líquidos de alta viscosidade. Utilizado em reações com dessorção na produção de polímeros.

A sulfonação é a principal rota para produzir surfactantes aniônicos, que são fundamentais em aplicações de cuidados pessoais e domésticos. Diferentes processos são conhecidos para a preparação de surfactantes por sulfonação e sulfatação de compostos orgânicos com trióxido de enxofre.

A exigência da qualidade final dos surfactantes para uso em produtos de higiene pessoal e cosméticos foi o principal fator para o desenvolvimento de reatores de filme para utilizar em reações de sulfonação e sulfatação.

As matérias-primas mais importantes na produção de surfactantes aniônicos são os alquilbenzenos,  $\alpha$ -olefinas e álcoois graxos e seus derivados:

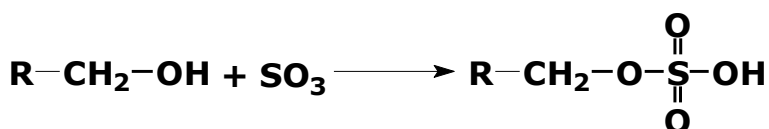
- Alquilbenzeno:



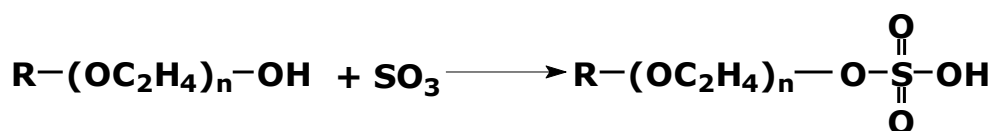
-  $\alpha$ -olefinas:



- Álcoois graxos:



- Álcoois graxos etoxilatos:



Os ácidos sulfônicos ou sulfatos orgânicos são neutralizados a sais, sódio principalmente, e amônio.

A reação de sulfonação e sulfatação é realizada com trióxido de enxofre gasoso diluído com ar seco. Em geral, trióxido de enxofre é gerado no local pela queima de enxofre e oxidação catalítica. A mistura produzida, trióxido de enxofre e ar, é direta e continuamente alimentada ao reator de filme.

Matérias-primas utilizadas são muito sensíveis à formação de produtos de degradação, principalmente a poli sulfonação e sulfatação; estes subprodutos levam a descoloração ou impurezas nos produtos finais. Especialmente na sulfatação de etoxilados de álcool graxo, é necessário um bom controle da reação uma vez que a dioxana, subproduto formado na sulfonação é indesejado.

Para minimizar reações indesejáveis, matérias-primas reagem com trióxido de enxofre gasoso em proporções próximas a estequiométrica. As reações de sulfonação e/ou sulfatação são muito exotérmicas ( $\Delta H = -150$  kJ/mol) e o calor da reação deve ser removido rapidamente.

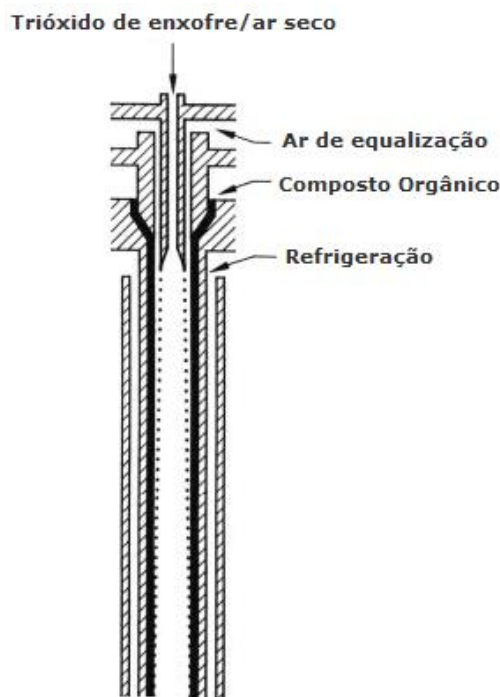
Os reatores de filme satisfazem de maneira ideal os dois requisitos principais para as reações de sulfonação e/ou sulfatação: tempo de residência curto dos reagentes no reator e boa remoção do calor de reação do reator. Ambos os reatores de tubo único e multitubos são empregados para este processo.

Nos reatores de tubo único (Figura 02C), a mistura trióxido de enxofre diluído com ar seco é inserida na folga anular formada por dois tubos concêntricos. O filme líquido flui pelas respectivas superfícies interna e externa dos tubos. Cada tubo tem sistema resfriamento independente sempre do lado do filme líquido.

Reatores multitubular (Figura 02A) são formados por até 120 tubos, sendo a matéria-prima orgânica alimentada à superfície interna de cada um. Após a formação do filme, a mistura trióxido de enxofre diluído com ar seco é alimentada em cada tubo. O calor da reação é removido semelhante a um trocador de calor de casco e tubo vertical.

A Figura 03 mostra detalhes de um tubo individual do reator multitubular. Há parede dupla para que possa ser resfriado separadamente. Entrada de ar para equalizar e manter constante a mistura trióxido de enxofre na proporção adequada.

**Figura 03-** Diagrama esquemático de um tubo individual do reator multitubular



A Tabela 2 lista parâmetros de reação adotados por diferentes tecnologias empregadas atualmente.

**Tabela 01-** Parâmetros operacionais dos reatores de sulfonação/sulfatação

PARÂMETRO	TUBO ÚNICO	MULTITUBULAR
NÚMERO DE TUBOS	01	4 A 200
DIÂMETRO DO TUBO (mm)	150 A 1.000	25
COMPRIMENTO DO TUBO (mm)	ATÉ 3.000	ATÉ 6.000
VOLUME FASE GASOSA (m <sup>3</sup> /h)	2.000 A 7.000	20 A 70 POR TUBO
MASSA FASE LÍQUIDA (kg/h)	150 A 3.500	18 A 36 POR TUBO
TRIÓXIDO DE ENXOFRE (% EM VOLUME)	2 A 7	2 A 7

Desenvolvimentos nas tecnologias empregadas nos reatores de filme, padrões mais rigorosos de qualidade de produto levaram a mudanças nas condições de reação. Por exemplo, a concentração de trióxido de enxofre na

mistura com ar seco foi reduzida para permitir uma melhor eficiência na remoção do calor gerado na reação.

Os principais desenvolvedores de tecnologias que empregam reatores de filme, prioritariamente para processos de sulfonação e/ou sulfatação são:

- Desmet Ballestra;
- Meccaniche Moderne;
- Mazzoni;
- Cheminthon.



## **PLANTA DESMET BALLESTRA**

Processo contínuo de sulfonação e/ou sulfatação que emprega reator de filme. Esta tecnologia utiliza trióxido de enxofre diluído em ar seco (fonte de oxigênio). As matérias-primas são inseridas de forma descendente nos tubos de um reator multitubular, conhecido como reator de filme descendente (*Falling Film Reactor – FFR*).

Processa a maioria das matérias-primas utilizadas na fabricação de surfactantes aniônicos para obtenção de produtos destinados a limpeza doméstica e industrial e cuidados pessoais e na produção de cosméticos e elaboração de produtos farmacêuticos.

Produz trióxido de enxofre na planta através dos processos de queima do enxofre e oxidação catalítica. Constitui das seguintes etapas:

- Secagem do ar;
- Queima do enxofre líquido e produção de trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ );
- 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 Kg/cm<sup>2</sup>) 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 (SO<sub>2</sub>) e produção de SO<sub>3</sub>(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*).

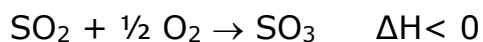
O enxofre é inserido, através de uma bomba dosadora a pistão, na porção superior do queimador e, ar atmosférico, introduzido pelo fundo do equipamento, onde ocorrerá a oxidação transformando em dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), a uma concentração de 7% em volume (com ar atmosférico) aproximadamente. 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 (O<sub>2</sub>) e líquido (S), promovendo uma queima mais uniforme e favorecendo a combustão completa do enxofre.



A mistura de Ar/SO<sub>2</sub>, 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 SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>. Este equipamento é dotado de leitos catalíticos de pentóxido de vanádio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), mais usual ou, composto de cério. O gás (ar e SO<sub>2</sub>) 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 SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> é exotérmica, há trocadores de calor, internos na torre, a fim de manter a temperatura ótima:



O gás que flui do conversor com 98,5 a 99,5% de SO<sub>2</sub> convertido em SO<sub>3</sub>, passa por trocadores de calor em série que resfriam o SO<sub>3</sub> de 430°C para temperaturas que variam entre 50 e 60°C; reação de sulfonação e/ou sulfatação operam dentro desta faixa de temperatura. Trocadores são providos de drenagem na parte inferior para eliminar pequena quantidade de óleo formada nesta etapa em decorrência da umidade remanescente no ar atmosférico.

### **c) Sulfonação/Sulfatação (Anexo 03):**

Ao atingir a temperatura ótima de trabalho a mistura trióxido de enxofre/ar são enviados para o reator de filme descendente (Figura 04), concorrente com o composto orgânico.

A fase líquida, composto orgânico, está na forma de um fino filme escorrendo em regime laminar pela parede do tubo enquanto a fase gasosa (SO<sub>3</sub>/ar) 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 trióxido de enxofre 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.

O filme entra pela parte superior pelas bordas do orifício do tubo, fluindo pelas paredes, ao passo que o SO<sub>3</sub> entra pela região central do tubo, também descendente. A espessura do filme do composto orgânico, de aproximadamente 4 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<sub>3</sub> a uma pressão que não excede 0,3 Kg/cm<sup>2</sup> (Figura 05).

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 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 dos processos; uma diminuição de temperatura causará um aumento da viscosidade com aumento da solubilidade do SO<sub>3</sub>, 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, 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 decai, diminuindo 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°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 também favorece a "queima" do composto orgânico. O filme desce em escoamento laminar, quando encontra alguma imperfeição na parede do tubo pode passar para regime turbulento absorvendo mais SO<sub>3</sub> e reagindo completamente. Como ainda não percorreu totalmente o tubo no reator, continuará reagindo, ocorrendo a perda total do produto.

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, produto sulfonado ou sulfatado, 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):**

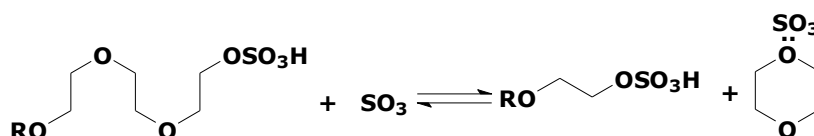
Produto sulfonado é enviado para o maturador, vaso agitado utilizado para a equalização entre o ácido pirossulfônico e composto sulfonado livre, por equilíbrio químico, aumentando a conversão de compostos monossulfonados.

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  $\approx 13$ ).

Na neutralização é obtida, como subproduto, dioxana ( $C_4H_8O_2$ ) espécie cancerígena decorrente da decomposição do ácido orgânico sulfatado, principalmente quando o material de partida é álcool etoxilado:



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.

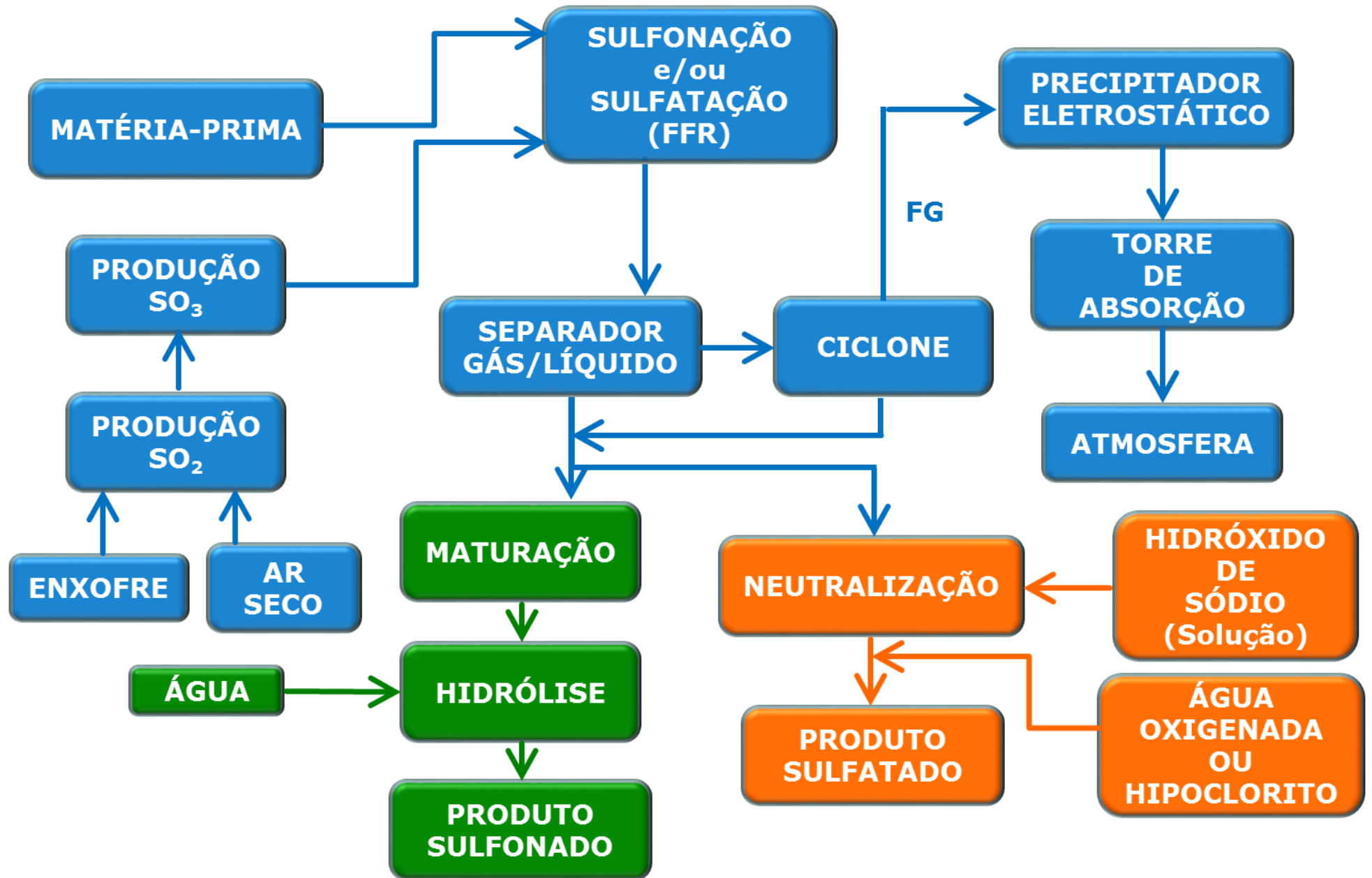
O produto sulfatado, agora na forma de sal de sódio (ou amônio), estável, deixa a torre de neutralização com no máximo 50ppm de dioxana, valor aceitável em legislação.

Alcoóis 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  $\text{SO}_2$  não convertido,  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_3$  e  $\text{SO}_2$  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  $\text{SO}_3$  e 5ppm de  $\text{SO}_2$  em volume).

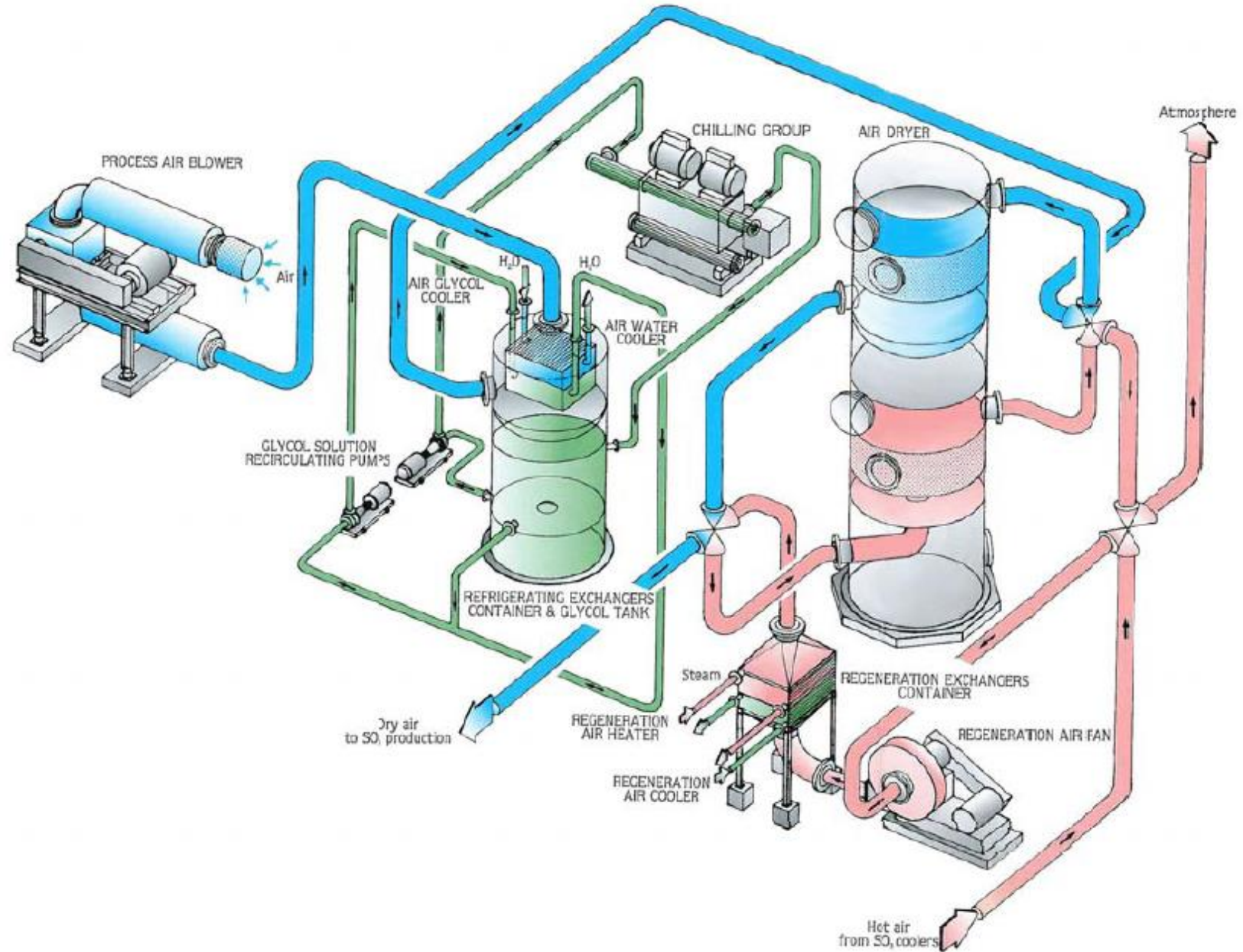
**FLUXOGRAMA DA PLANTA DESMET BALLESTRA**



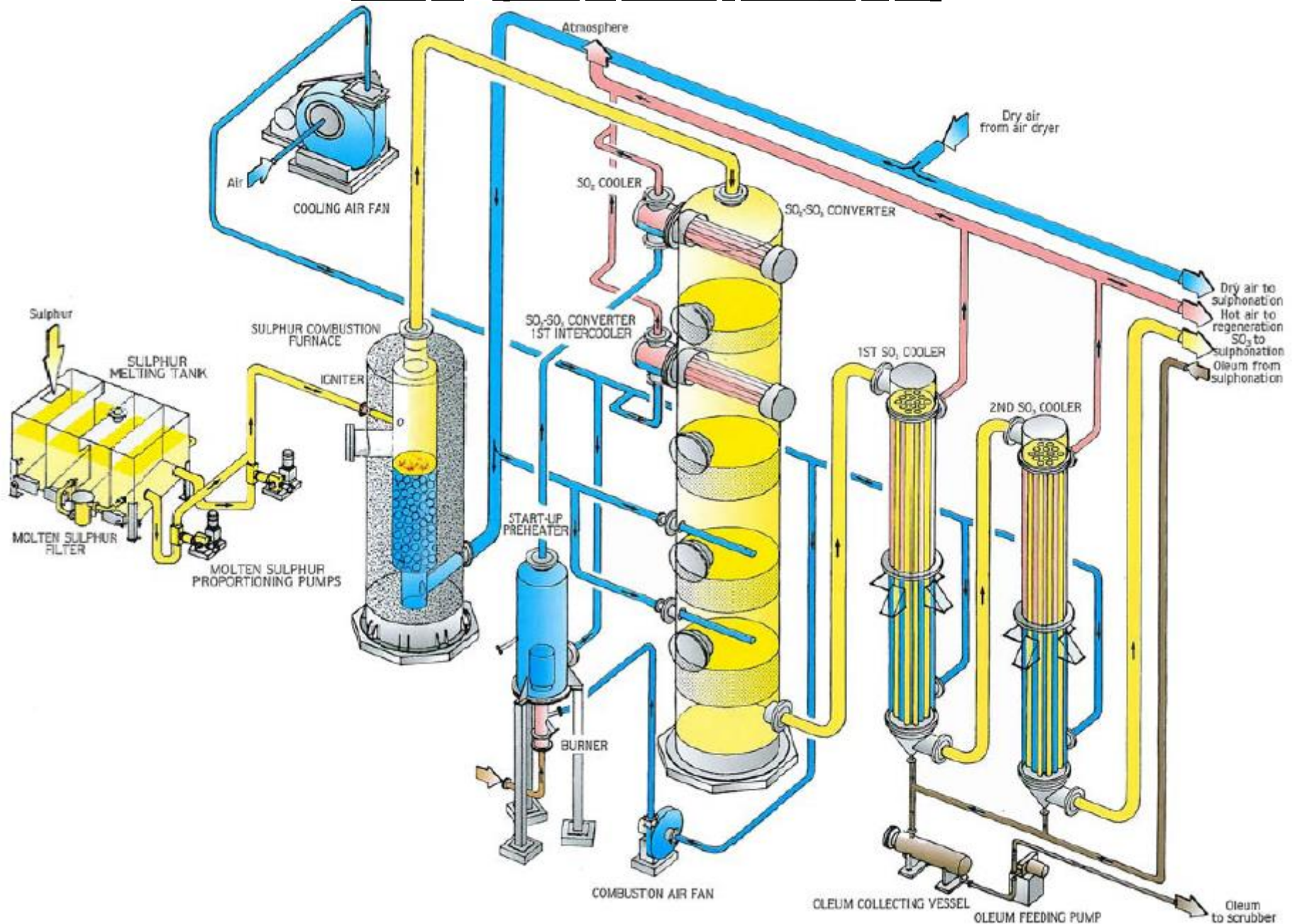




# ANEXO 01 – SECAGEM DO AR

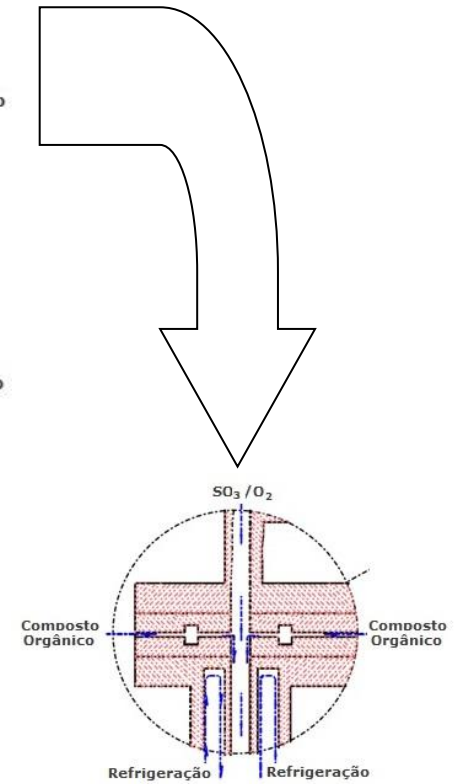
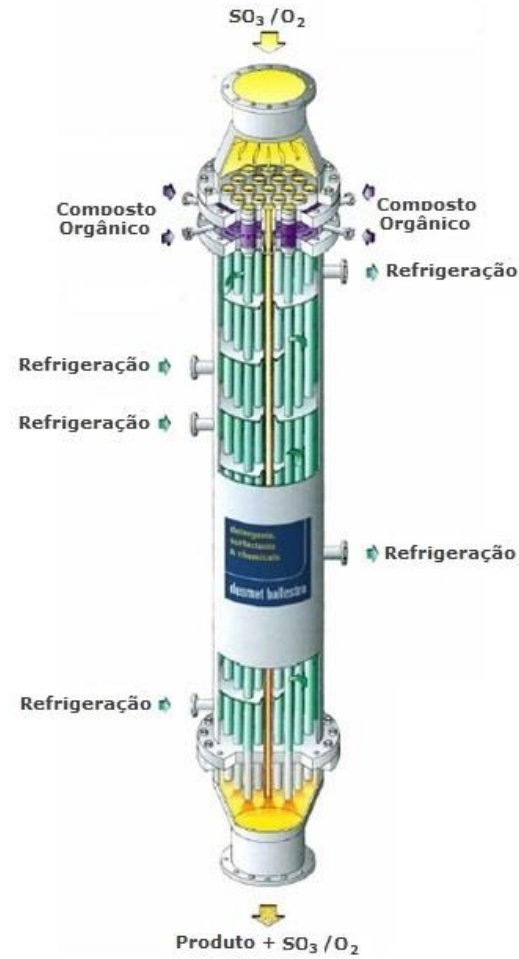
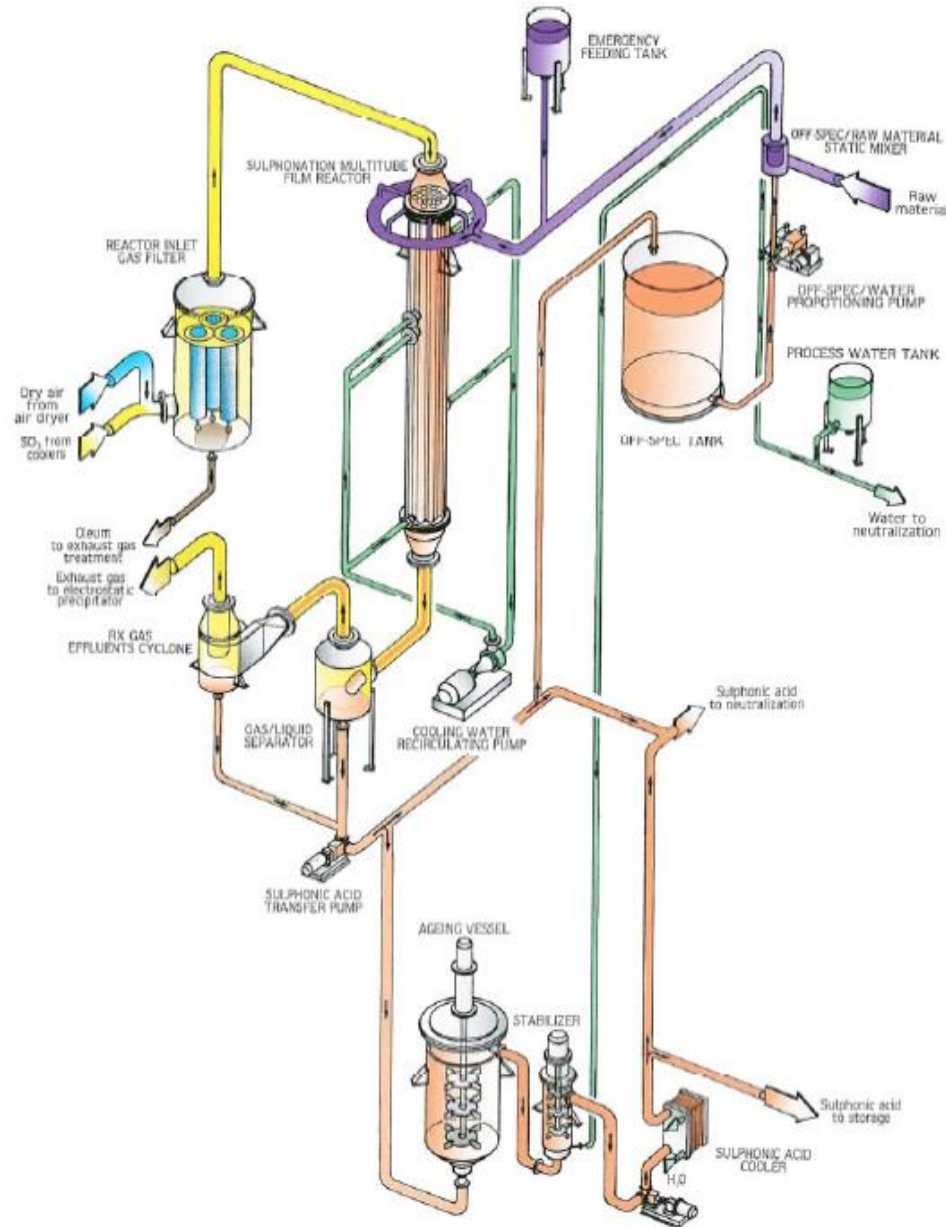


## ANEXO 02 – QUEIMA DO ENXOFRE E PRODUÇÃO DE SO<sub>3</sub>

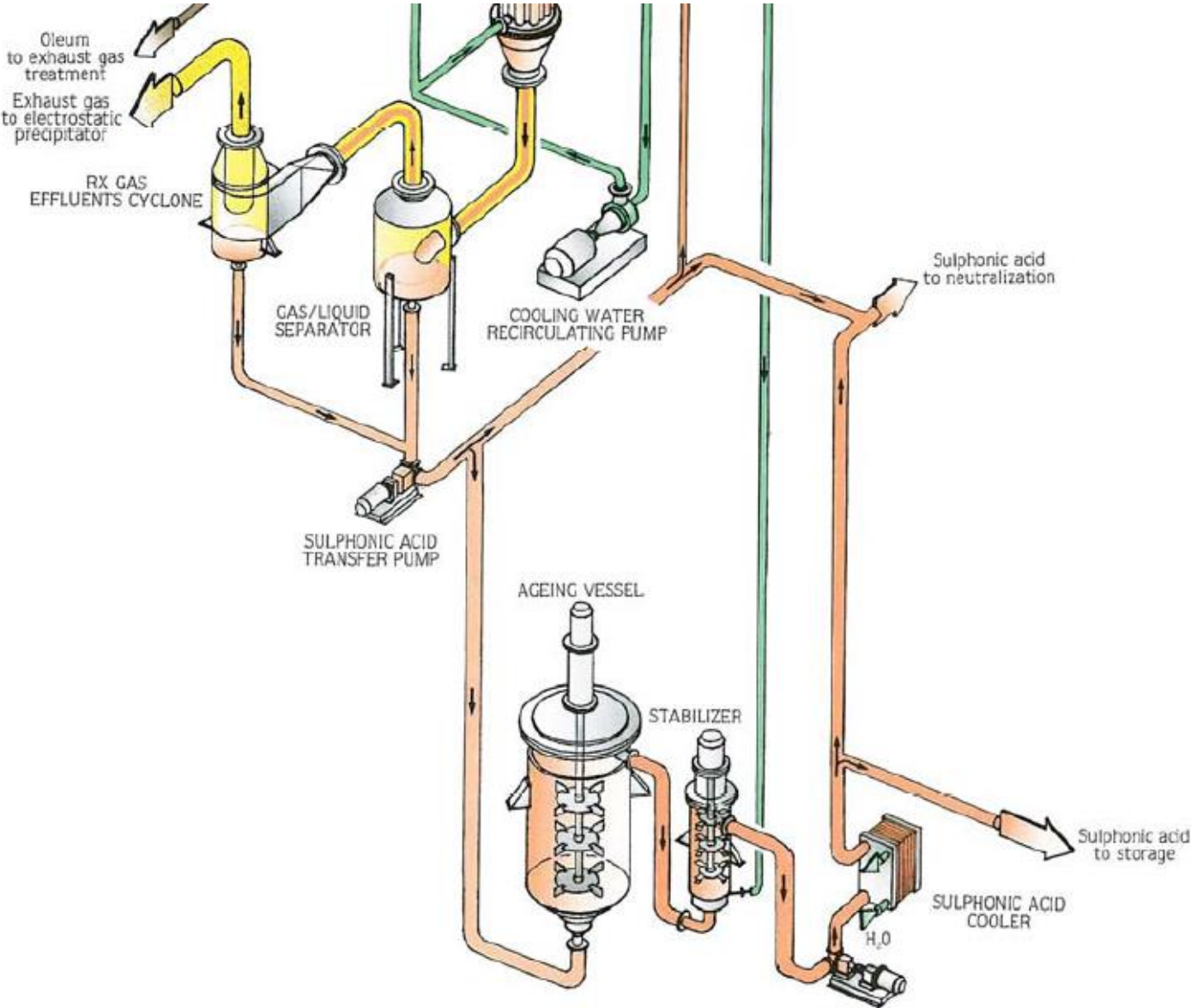




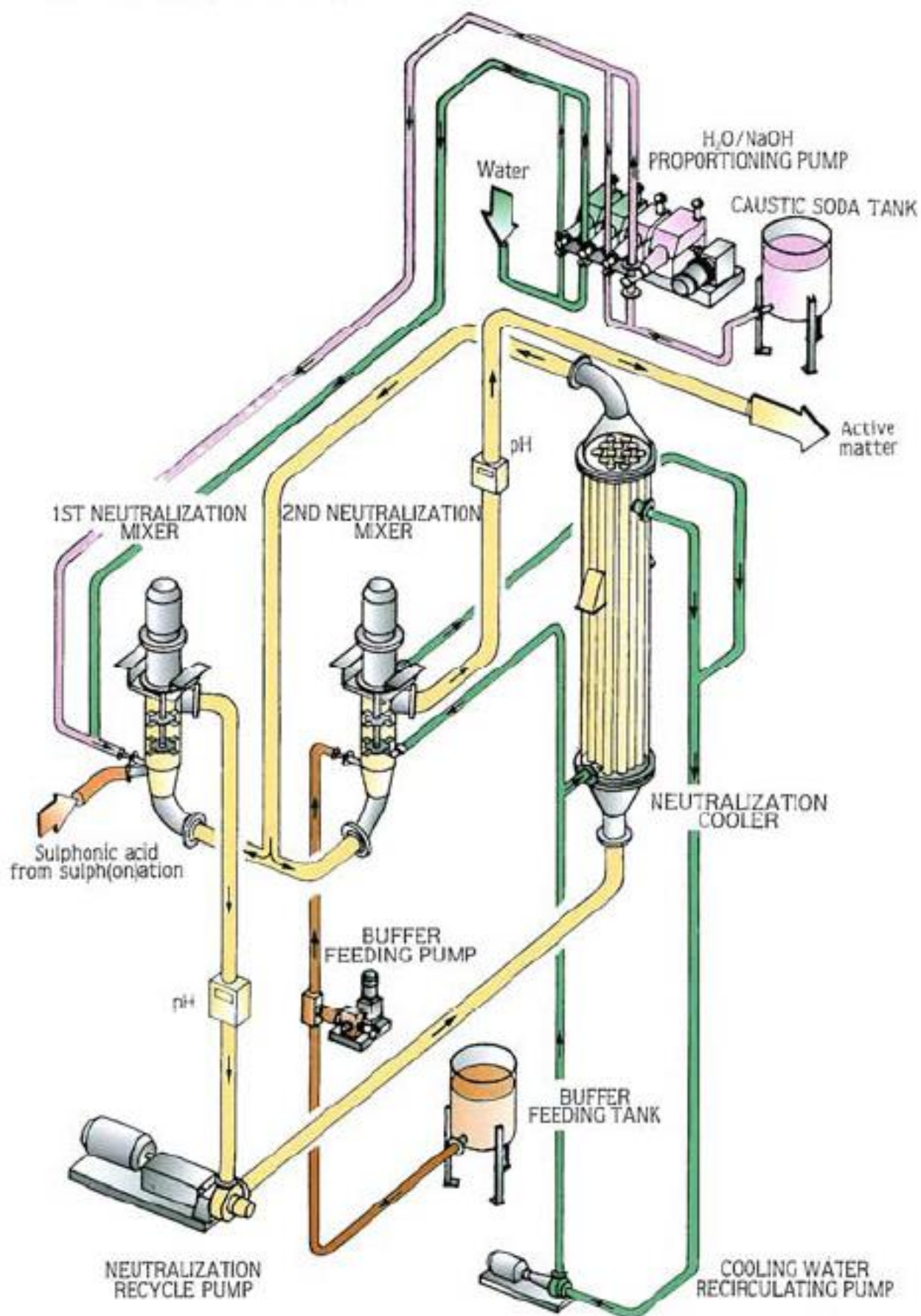
# ANEXO 03 – SULFONAÇÃO/SULFATAÇÃO



**ANEXO 04 – MATURACÃO E HIDRÓLISE**

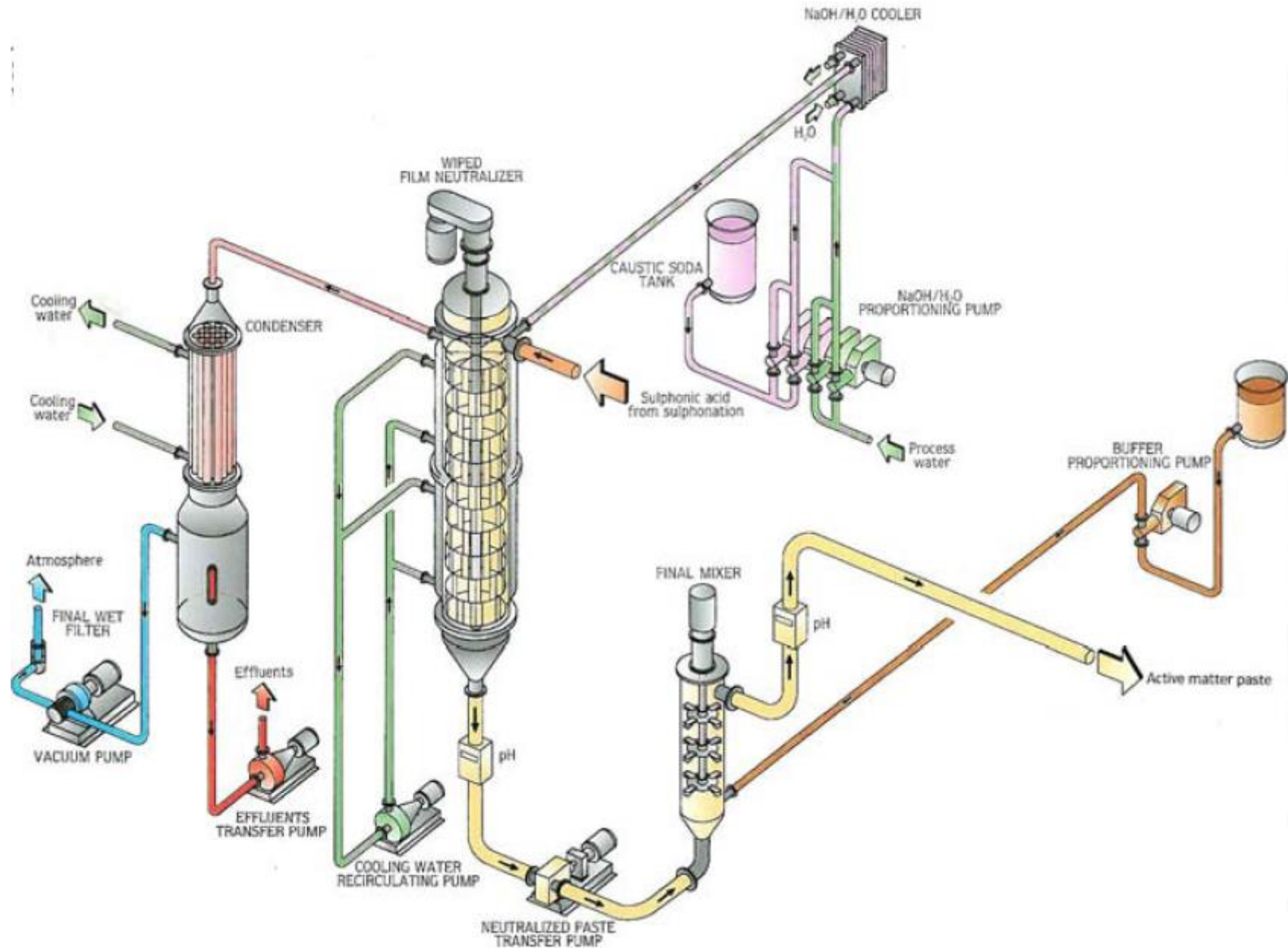


## ANEXO 05A - NEUTRALIZAÇÃO NORMAL





## ANEXO 05B - NEUTRALIZAÇÃO À VÁCUO



## ANEXO 06 – TRATAMIENTO DE EFLUENTES GASOSOS

