



ESTUDO DA SISTEMATIZAÇÃO DO MÉTODO DE PRODUÇÃO DO PHOSPHITE168, COM O CONTROLE DA EXOTERMIA DA REAÇÃO

LOURIVAL DOS ANJOS FERREIRA NETO

FACULDADE SENAI/CIMATEC

LOURIVALFERREIRA@LIVE.COM

RESUMO

O trabalho busca estudar a sistematização do método de produção do Phosphite168, importante antioxidante para indústria química e petroquímica, estando enquadrado como organofosfito obtido pela reação do 2,4 terciobutilfenol e o tricloreto de fósforo, sendo ele um grande divisor de águas, na resistência à oxidação de polímeros industrializados. A indústria em questão teve como desafio, criar um método de produção nacional, que atendesse as especificações técnicas do antioxidante referenciado, e aperfeiçoasse o seu tempo de produção vindo alavancar a sua fabricação. Entretanto, foi primordial o desenvolvimento de uma técnica produtiva que atentasse para o controle da temperatura. Pois, a reação de produção do organofosfito é extremamente exotérmica, o que torna muito desafiador produzir tal substância dentro dos parâmetros de especificação, atingindo assim uma produção com tempo reduzido e evitando acidentes, devido a sua exotermia. Esta produção dará subsídios para compreender a importância de controlar a temperatura em uma reação química, bem como, conscientizar o universo industrial quanto à necessidade da busca de soluções de engenharia para aperfeiçoar este controle. É constante o desafio em aproximar-se ao máximo da temperatura desejada, em um tempo determinado, tornando mais criteriosa uma variação de temperatura em uma reação química, exigindo, assim, aplicação de técnicas, softwares e equipamentos específicos com o objetivo incessante de aumentar a eficiência de uma determinada reação, maximizar a produção com um menor custo de energia, insumos, bem como, minimizar os resíduos e melhorar as condições de segurança do trabalho. Iremos mostrar o método de produção do referido antioxidante, suas etapas e conclusões das melhores ações para se atingir as especificações técnicas do produto, justificando a escolha da produção no reator em batelada.

Palavras-chave: Antioxidantes, Phosphite168; Confiabilidade; Otimização; Reatores Químicos Batelada.

1. INTRODUÇÃO

Responsável por projetar, construir e operar plantas industriais, o engenheiro químico é peça chave na busca incessante no desenvolvimento, dimensionamento, melhoramento e aplicação dos processos e dos seus produtos. Assim, o controle de



processo, análise e registro de dados são ferramentas cotidianas e rotineiras na indústria. O controle de temperatura de um reator é sempre um grande desafio e elemento crítico na operação de uma planta petroquímica. A temperatura é um fator de extrema relevância a ser controlada, não só por medidas de rendimento, mas também no que diz respeito à segurança.

Faz-se necessário, o controle, tendo em vista que um aumento demasiado na temperatura pode causar um aumento da velocidade de reação e ocasionando em cadeia também um aumento da pressão interna do reator, que pode não ser suportado, vindo a explodir. Outro fator a ser observado é que com um aumento descontrolado de temperatura, reações podem ocorrer antes mesmo de todos os insumos serem totalmente adicionados.

[1] Estudaram o desempenho de antioxidantes da linha iganox, em polímeros, ao qual foram observados com ensaios cromatográficos, em cromatógrafos líquidos, análises específicas com iganox 1010 e 1076.

[2] Estudaram os efeitos degradativos do polímero polietileno, que sofre degradação normal do meio ambiente devido a ação oxidativa do oxigênio, mostrando a importância dos antioxidantes que agem como substâncias sacrificantes, sequestrando o oxigênio e se degradando, preservando assim a estrutura do plástico em questão, ficando claro, que substâncias antioxidantes são produtos de importância considerável para a vida contemporânea, sendo de fundamental a continuidade dos estudos para o amplo desenvolvimento desses químicos.

[3] Realizaram estudos sobre o desempenho de reatores em batelada de forma sequenciada, com o objetivo de tratamento de esgoto doméstico, demonstrando a eficiência desses equipamentos para uma operação com controle de temperatura e interligação do sistema.

[4] desenvolveu um trabalho sobre o controle de temperatura para reatores que trabalham com reações que geram condensados. Essas reações são compostas por substâncias voláteis, e a sua retirada se faz necessário para o crescimento de cadeias poliméricas. Essa operação, que geralmente ocorre em reatores batelada, deve-se ter um controle ótimo de temperatura para a sua eficiente subtração do sistema, justificando o estudo de otimização do processo de controle de temperatura.

[5] estudaram os reatores esféricos e tubulares de fluxo radial, usando um modelo de uma dimensão e temperatura variáveis, para reação de primeira ordem, e concluíram que a influência do fluxo centrífugo ou centrípeto sobre a conversão final é negligenciável. Estes autores constataram que reatores comerciais (n^o Pleclet elevado) a multiplicidade de soluções é improvável de ocorrer, eliminando a possibilidade de elevados pontos de temperatura. Foi constatado inclusive, que a forma da geometria de projeto, esférica ou cilíndrica é de importância pouco relevante.

[6] desenvolveu um modelo em estado estacionário de células de única dimensão e regime transiente para estudar os reatores de fluxo radial e adiabático, com reação exotérmica, irreversível de ordem primária, e com resistência a transferência de massa e de energia. Concluindo que, para reações de uma única solução esse tipo de reator é o mais adequado.



Neste trabalho foi escolhido como caso para estudo o processo de obtenção do Phosphite168, de baixa volatilidade e de particular resistência à hidrólise, produto este utilizado para proteger polímeros orgânicos que são susceptíveis a oxidação, especialmente durante o processo de fabricação. Geralmente os reatores das indústrias químicas e petroquímicas são do tipo contínuo, isso se deve á característica do produto a ser produzido e as suas particularidades reativas, reações químicas essas que por suas individualidades, pode ser mais indicado a reação em reatores químicos do tipo batelada, esses equipamentos são submetidos a grandes variações de temperatura e pressão, o que exige uma atenção em especial desde a fase de projeto até a sua operação.

2. METODOLOGIA

No desenvolvimento desse trabalho foram realizadas pesquisas em diversas fontes teóricas, no universo de processos químicos e petroquímicos, dando um enfoque a reações orgânicas exotérmicas, reatores químicos batelada, processos autossustentáveis, polímeros suas estruturas e reações de obtenção, bem como os antioxidantes que é o tema principal do estudo em questão. Para obter a sistematização de produção e se chegar a um método seguro de produção deste organofosfito com equilíbrio do fator tempo e dentro dos parâmetros de especificação que atendam ao exigente mercado de produção de polímeros e seus derivados, foram feitos vários ensaios em laboratórios, durando um período de desenvolvimento de aproximadamente 24 meses, com análises qualitativas e quantitativas das características da reação, variação da temperatura do sistema, comportamento da curva de temperatura e pressão mediante adição da massa reativa e o catalisador. Esses dados foram utilizados como fonte principal para produzir indicadores de processo que puderam servir de norte para serem comparados com os parâmetros do produto fabricado na empresa matriz no exterior.

A obtenção do referido organofosfito se realiza, em um reator de batelada encamisado, com a adição de 2,4 terciobutilfenol e xilol e posterior acionamento do agitador, já nesta etapa do processo, se faz necessário que a temperatura inicial seja mantida em 51°C, teremos então a adição da dimetilformamida, bem como a adição do tricloreto de fósforo que deverá ocorrer em 2,5 horas. Vale ressaltar que o limite de tempo deve ser respeitado por ser nesta etapa, que ocorrerá a formação do referido organofosfito e que se o mesmo for adicionado rapidamente, ocasionará aumento da temperatura e pressurização do reator. Assim, a temperatura da reação deverá ser mantida entre 45° e 50° por 30 minutos. A partir deste momento, elevar a temperatura para 153°C, com uma variação máxima de 70°C, para então isolar o sistema de refluxo, destilando xilol ácido até 40mbar. Durante a destilação observar para evitar arraste do produto. Após o vácuo atingir os 40mbar, posicionar para refluxo, continuando refluxo até atingir 172°C e manter por 2 horas desde o início do vácuo, na fase seguinte quebrar vácuo com nitrogênio e fechar aquecimento,/resfriamento acrescentando mais xilol na reação, observando que a temperatura não deverá cair abaixo dos 130°C, acrescentar a dibutilamina com o objetivo de controlar a acidez, em seguida manter por 20 minutos em refluxo, para só então posicionar o sistema para destilação e destilar uma mistura de dibutilamina e xilol e em seguida resfriar a 140°C em refluxo e com vácuo, para neste momento pressurizar com nitrogênio o reator, transferindo o produto para o cristalizador. A Figura 1 mostra o esquema da reação química da produção do Organofosfito:

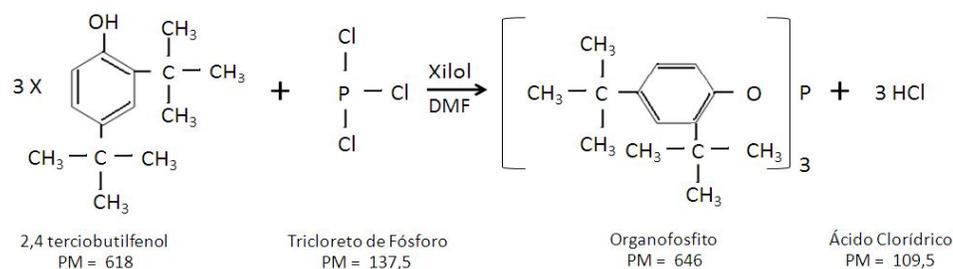


Figura 1 – Esquema da reação química da produção do Organofosfito

2.1 ETAPAS ESSENCIAS DO PROCESSO DE PRODUÇÃO

As etapas essenciais de obtenção do produto são reação, cristalização, filtração e secagem. Sendo a reação à etapa primordial, pois, é ela quem origina a molécula de Phosphite168 e por sequência a cristalização, já que é ela que formatará a estrutura dos cristais que irá impactar diretamente na qualidade final do produto. As outras duas etapas são de especificações finais, retirada de solvente e secagem total.

2.2 DADOS TÉCNICOS DO REATOR

Na Tabela a seguir segue alguns dados técnicos do reator utilizado:

Volume	4.000 m ³	X
Material de Construção	Aço Inox AISI 316	X
Agitador	Impeller	RPM : 47 / 94
Variador de Agitação	Não	X
Monitor do Agitador	Não	X
Medida da Temperatura	Sim	T(camisa) : Sim °C
Números de Termômetros	01	T(camisa) : 01 °C
Limite de Temperatura : Sim	de : 25 (°C) até : 205 (°C)	X
Alarme de Temperatura; Sim	máx. : 210 (°C)	X
Nível min da Medida da Temperatura	0,5 (m ³)	X
Alarme de Temperatura	Sim	máx. : 210 (°C)
Nível min da Medida da Temperatura	0,5 (m ³)	X
Nível min. de Aquecimento (vapor) : 0,5 (m ³)	0,5 (m ³)	X
Area de troca de calor	7,4 (m ²)	X
Temperatura máx. do fluido de aquecimento	200 (°C)	X
Temperatura min. do fluido de refrigeração	25 (°C)	X
Fluido de aquecimento	Vapor (D5 e D16)	X
Fluido de refrigeração	(WK)	X
Diferença máx. de temperatura	180 (°C)	X
Faixa de pressão (bar)	0 Até 1,8	X
Limite de pressão	180 bar	X

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A degradação dos polímeros é um problema constante e reverter isso é um verdadeiro desafio, já que com o desenvolvimento social, e suas tecnologias nas diversas áreas, há um crescente crescimento populacional e com isso a necessidade constante de se desenvolver produtos resistentes e de produção prática, como o caso dos plásticos que vem substituindo a cada dia os metais. Os chamados plásticos de engenharia tem sido uma solução nos dias atuais. Produzindo desde peças automotivas até roupas. Sendo assim, a busca por soluções de durabilidade, vem sendo uma questão de prioridade, assim, os antioxidantes vem se tornando o carro chefe nesse comando de reversão do desgaste de plásticos. Estes produtos aditivados aos polímeros reagem com o oxigênio, não deixando que esse poderoso oxidante degrade o polímero em questão. Portanto, foi o ponto de partida para a durabilidade de excelência, o desenvolvimento de aditivos que se combinassem com o oxigênio preservando os produtos da vida moderna, a questão então passou a ser o desenvolvimento de aditivos mais poderosos e, que atendessem os critérios de qualidade cada vez mais competitivos de uma sociedade crescente e exigente. Abaixo as Figura 2 e Figura 3 esquematizam um cenário de exposição do polietileno a oxigênio sem a adição do antioxidante e com a adição do organofosfito respectivamente.

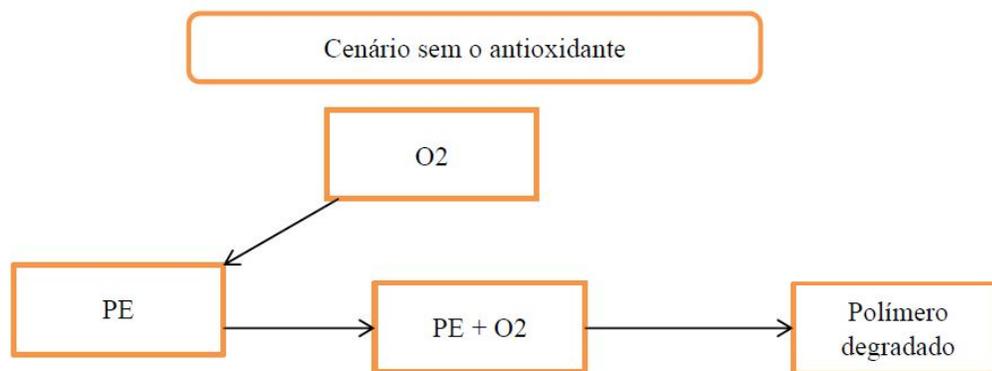


Figura 2 – Cenário de exposição do PE ao oxigênio sem a adição do antioxidante

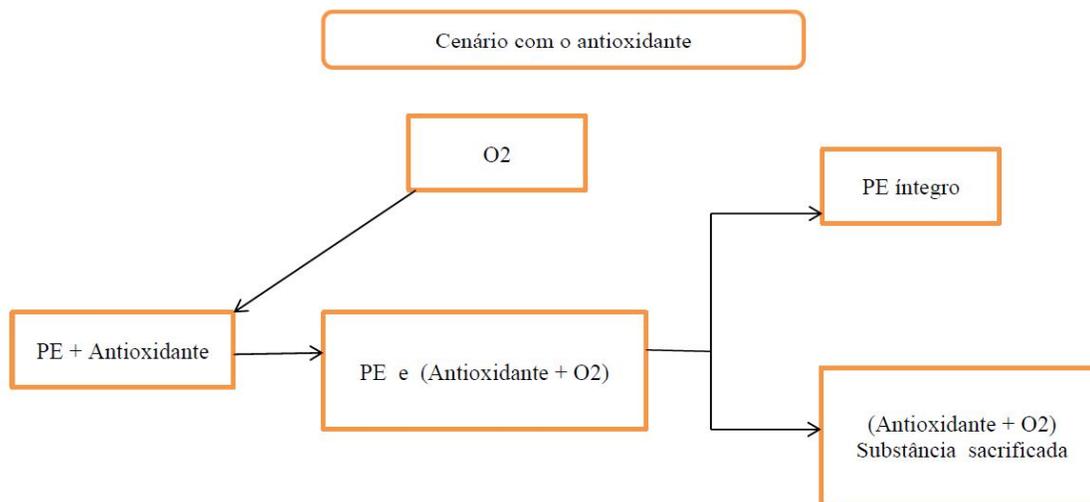


Figura 3- Cenário de exposição do PE ao oxigênio com a adição do antioxidante

O antioxidante tratado neste estudo foi uma meta alcançada por essa indústria química, que já o produzia em outro país, porém, importá-lo seria muito dispendioso, não sendo técnica e economicamente viável esse investimento, portanto, produzi-lo aqui no Brasil era uma questão de competitividade e sobrevivência. Mas o desafio era grande, pois, o know how de produção era para reatores e equipamentos distintos do daqui, então produzir o organofosfito teria que ser fruto de um exaustivo estudo técnico e adaptativo a nossa realidade, pois, o reator aqui em questão, é um reator em batelada ao qual teria que se adaptar uma coluna de absorção, a reação por sua vez, sendo altamente exotérmica, exigiria uma operação de produção com critérios muito rigorosos para que não se colocasse em risco a vida das pessoas envolvidas e nem o patrimônio da empresa, conseguindo dessa maneira produzir o antioxidante dentro dos parâmetros exigidos.

O desafio dessa nova escalada deveria começar com um ensaio em laboratório, para depois, se estender para a escala industrial, portanto, foi providenciada uma planta piloto em escala de laboratório, em que nela continha os seguintes equipamentos:

- ✓ Reator vitrificado com resfriamento externo a água gelada, aquecimento também externo via vapor e sistema de vácuo.
- ✓ Cristalizador com resfriamento a água gelada e sistema de vácuo.
- ✓ Filtro com sistema de filtração a vácuo e absorção de vapores.
- ✓ Secador com sistema de captação de vapores para reaproveitamento de solventes.

Com amostras padrão, pode-se fazer análise como de estabilidade a hidrólise, o que se mostra como norte, que o referido organofosfito possuía ótima estabilidade a hidrólise, o que foi constatado nos dois ensaios:

Ensaio	Estabilidade
01	Ok
02	Ok

Abaixo, segue Figura 4 que compara com análise gráfica de estabilidade hidrolítica e absorção de água, o antioxidante em questão com dois antioxidantes produzidos aqui no Brasil.

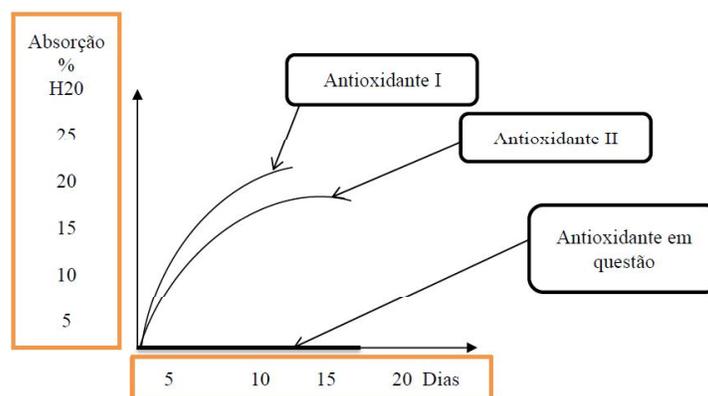


Figura 4 - análise gráfica de estabilidade hidrolítica e absorção de água

Outro parâmetro de fundamental importância está na granulometria dos cristais, pois, esta possui grande influência nos resultados, para os ensaios 12 a 22 foram realizados testes com cristais pulverizados e macro cristais, o que resultou depois de 20 horas uma tendência à fusão dos macros cristais, enquanto os pulverizados encontravam-se bem soltos.

Na filtração será utilizado um determinado solvente, o que será necessário possuir uma estabilidade evitando a sua precipitação a temperatura de 5°C, foram feitos ensaios de 1ª, 2ª e 3ª lavagens, incluindo a lavagem mãe e a mistura de todas elas, mostrando-se estável a essa temperatura, ou seja, não houve nenhum caso de precipitado a essa temperatura. Abaixo segue tabela com o cálculo de rendimento de cada ensaio em porcentagem.

Ensaio nº	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Cálculo rendimento em % após lavagem	14,0	54,1	90,5	63,1	90,1	89,0	87,8	82,0	88,8	80,7	80,8

3.1 Processo de reação

No processo de projeto para uma escala industrial foram feitos ensaios na escala piloto, no laboratório industrial, e foi observado que nos 10 minutos iniciais da adição de PCl_3 , constata-se um aumento leve na temperatura, em torno de 4°C na escala piloto, com um acompanhamento da elevação de pressão do sistema. A coloração inicial da mistura de 2,4 DTBF + Xilol é amarelada e límpida, após a adição do tricloreto de fósforo, a coloração do sistema passa para levemente castanho, isso levou a certa preocupação, devido à possibilidade de diminuir as condições de especificações finais do produto, principalmente no que tange ao quesito cor, entretanto, dando prosseguimento a adição do sal orgânico, constatou-se que a cor do produto era restabelecida com a adição de 85% do tricloreto de fósforo.

Apesar do aumento de pressão do sistema, não detectamos problemas com o surgimento desse fenômeno, e este se deve pelo surgimento de HCl que é sub-produto de reação. A formação de ácido clorídrico é verificada pelo surgimento de espuma na parede do reator. Nos primeiros ensaios foram mantidos a adição de PCl_3 de maneira linear, fugindo apenas nos dois últimos ensaios, com o objetivo de se otimizar o tempo, entretanto, constatou-se um desvio de especificação na qualidade do produto, devido a adição acelerada de tricloreto de fósforo, isso pode ser explicado pela necessidade de interação intermolecular que é fator dependente do tempo, concluído de forma experimental que 1h 30min é o tempo mínimo que se deve adicionar o reagente, afim de se manter os aspectos de especificação técnica. Na destilação de xilol ácido, foi constatada uma tendência de arraste de massa reacional, portanto, essa operação deve ser realizada com muito cuidado para se evitar esse fenômeno. Um fator importante foi a constatação que a produção do ácido em questão é acelerada na faixa de temperatura de (50°C a 150°C), então nesta faixa não se percebeu em nenhum momento pressão negativa. A neutralização do DMF com DBA provoca uma névoa branca no sistema e com a adição de xilol no reator a 170°C, ocorre uma queda de temperatura na faixa 30°C.

3.2 Cristalização

O sistema ao atingir 150°C e 40 mbar, deve ser isolado e adicionado o isopropanol, o vácuo não foi sustentado após ser isolado, na adição de isopropanol deve ser seguido rigorosamente na velocidade e quantidade detectada no processo piloto, pois, o tempo de adição influenciará na formação dos cristais ao qual terá uma ligação direta com a entropia do sistema, que por sua vez, ao aumentar, gera vapores no sistema aumentando assim a pressão do mesmo, se o tempo de adição do isopropanol não for respeitado, o mesmo aumentará a pressão do sistema gerando espuma e a mesma ao tocar nas paredes do reator cristaliza-se. O produto irá cristalizar-se com uma temperatura em torno de 80°C, e após iniciar-se a energia de solvatação o mesmo cristaliza-se por completo, o que pode obstruir o sistema caso o mesmo decante, devendo-se assim, atentar para a agitação.

3.3 Filtração

Nesta operação deve-se retirar o isopropanol mãe e logo em seguida efetuar mais três lavagens com isopropanol. Não foi detectada nenhuma anormalidade na filtração, pelo contrário, o produto filtra muito bem, inclusive sem vácuo (por gravidade), isso se deve pelo formato dos cristais, sua geometria particular propicia pleno escoamento, caso a sua formação na cristalização se dê de forma uniforme e instantânea, facilidade de filtração essa que não é comum nos outros antioxidantes, saturando sempre a manta do filtro depois de uma campanha operacional, variando assim a vida útil da manta do filtro, o que vai depender da qualidade do antioxidante em questão, portanto, o organofosfito reforça a sua importância nesse cenário altamente competitivo.

3.4 Secagem

A boa secagem é sinônima de boa filtração, como não se teve problemas na filtração devido a estrutura intermolecular dos cristais, a massa filtrada terá uma retirada líquida bastante significativa, ficando com pouca humidade na substância a ser secada. Com pouca humidade residual na massa, a secagem se dará de forma uniforme, caso utilizado secador rotativo, e pelas características dos cristais, livres e soltos, não terá tendência a formação de aglomerados e nem pelotas, obtendo-se assim, uma massa com ótimo poder de escoamento. As condições ótimas de secagem se dão com temperatura em torno de 90°C e vácuo no sistema de 50mbar, mantendo-se essas condições operacionais por um período de 10horas ininterruptos. Na etapa final, deve-se resfriar o produto por 1 hora, logo após seguir com a despressurização do sistema.

4. CONCLUSÃO

Quanto ao tipo de reator, fica claro que a melhor opção da produção do organofosfito se dá pela reação em batelada, ao invés do uso de reatores contínuos, seja de leito fixo ou flutuante, fluxo longitudinal ou radial. As características de reação para produção do organofosfito exigem que sejam feitas em regime de confinamento, para que as interações intermoleculares ocorram gradativamente, tanto que a reação seja concluída num tempo de 10horas, o que inviabiliza por completo a utilização de reatores de fluxo dinâmico. Em relação ao tempo de adição de PCl_3 , o tempo total de reação ocorre em 10horas, a adição do tricloreto de fósforo deve ser adicionado em 2,5horas, para



otimizar a produção e liberar o reator para maiores números de bateladas nas campanhas de produção, pode-se adicionar o reagente em questão em um tempo mínimo de 1 hora e 30 min, não podendo ser abaixo disso, sob pena de comprometer a especificação de qualidade técnica do produto. Com referência a pressão e temperatura x produção de HCl, não foram observadas variações de pressão e temperatura comprometedoras na produção do subproduto ácido, desde que respeite-se o tempo de adição do PCl_3 , pois, caso este seja adicionado fora do padrão estabelecido, o aumento de pressão e temperatura tenderão a formar uma espuma de HCl. Para o controle de temperatura do reator a reação de formação do antioxidante em estudo é altamente exotérmica, entretanto, respeitando-se o tempo de adição de PCl_3 e acompanhando o aumento de temperatura, injetando-se imediatamente água de resfriamento no costado do reator, consegue-se um controle eficiente e seguro. Caso ocorra um descontrole da reação, com um aumento brusco de temperatura, acompanhado de pressurização do sistema, pode vir a ocorrer um colapso, uma explosão do sistema, isso é plenamente controlável com software de processos com modelos matemáticos de controle apropriado, é indicado para esses tipos de reatores os programas de produção do tipo receita.

O Phosphite168 já era utilizado nos diversos processos industriais que fabricavam polímeros plásticos, entretanto, esta fabricação se dava na empresa matriz que se localiza fora do Brasil e, por questões de competitividade de mercado buscando transformar a linha produtiva do antioxidante em uma linha mais técnica e economicamente viável, procurou-se obter melhores preços para o produto atendendo melhor os clientes da América Latina, nacionalizando a produção, diferenciando-a do processo de obtenção da matriz principalmente pelo tipo de planta de processo utilizado aqui no Brasil, pois, essa teve que sofrer adaptações para a nova produção.

REFERÊNCIAS

³Arnaldo Sarti; Marcelo Zaiat; Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 26, n. 2, p. 113-124, jul./dez. 2005

⁶Calo, J. M. Cell Model Studies of Radial Flow, Fixed Bed Reactors, ACS Symposium Series, Washington, D. C. , pg 550-561, 1978.

⁵Hlavacek, ;Kubicek, M. Modeling of Chemical Reactors – XXV. Cylindrical and Spherical Reactors with Radial Flow. Chemical Engineering Science. Vol.27, pg. 177-186. Londres, 1972.

¹J. F. Schabron" and L. E. Fenska, Anal. Chem. 1980, 52, 1411-1415

²Kevin Fouyer, Olivier Lavastre, and David Rondeau* ,Anal. Chem. 2012.

⁴Teixeira, Reinaldo Aparecido, Estudo experimental do controle de temperatura de um reator policondensação/ R.A .Teixeira. – ed.rev.- São Paulo 2008. 128 p