



NOVA

NOVA SCHOOL OF
SCIENCE & TECHNOLOGY

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

SOFIA ISABEL RIBEIRO RAMADA

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE MMAA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA E BIOQUÍMICA

Universidade NOVA de Lisboa

setembro, 2022



SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE MMAA

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA
QUÍMICA E BIOQUÍMICA

SOFIA ISABEL RIBEIRO RAMADA

Licenciada em Ciências de Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Mestre Dinis Miguel Zabumba Relvas,
Engenheiro de Processo
SGL Composities S.A.

Coorientador: Professor Mário Fernando José Eusébio,
Professor Auxiliar
NOVA School of Science and Technology | FCT NOVA

Júri:

Presidente: Doutora Maria Filomena Andrade de Freitas,
Professora Auxiliar, FCT NOVA

Arguente: Doutora Isabel Alexandra de Almeida Canento Esteves
Esperança,
Professora Auxiliar, FCT NOVA

Orientador: Mestre Dinis Miguel Zabumba Relvas,
Engenheiro de Processo, SGL Composities, S.A.

Simulação e Otimização do Processo de Remoção de MMAA

Copyright © Sofia Isabel Ribeiro Ramada, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

*Reparar atempadamente em pequenas mudanças
faz com que te prepares para as grandes mudanças vindouras.*

Spencer Johnson (1938-2017)

Agradecimentos

Com o culminar desta etapa, é fundamental deixar o meu reconhecimento e prestar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que sempre me apoiaram numa das fases mais importantes e exigentes para a conclusão da minha formação académica no curso de Engenharia Química e Bioquímica.

Em primeiro lugar, um agradecimento ao meu orientador de estágio, Engenheiro Dinis Relvas, por todas as orientações prestadas para que pudesse sempre melhorar o meu trabalho e, sobretudo, pela disponibilidade constante e pelos conhecimentos transmitidos ao longo dos últimos seis meses em que decorreu o estágio.

Um agradecimento muito especial à empresa, SGL Composites, S.A., pela oportunidade de realização deste estágio e por me ter recebido e acolhido nas suas instalações, que me possibilitou ter tido o privilégio de contactar de perto com a indústria química e com as funções que os engenheiros e os técnicos de laboratório desempenham, em contexto real. Foi uma experiência bastante enriquecedora e compensadora.

Aos membros de toda a equipa do Laboratório sempre muito prestáveis e prontos a ajudar, em especial, aos Mestres Luís Vale e Ricardo Santos, por toda a sua simpatia e disponibilidade aquando da realização dos ensaios experimentais. Às minhas colegas estagiárias, que partilhámos todas as preocupações e dificuldades, sempre com espírito de entreajuda.

Ao meu coorientador, Professor Mário Eusébio, um sentido obrigado por todas as reuniões de orientação ao longo deste período, o seu acompanhamento e os seus conhecimentos foram indispensáveis para a realização deste trabalho. Agradecimento este que se estende também a todo o corpo docente da FCT NOVA, mais concretamente, do Departamento de Química, foi um privilégio estudar nesta instituição de ensino.

É imprescindível agradecer também aos meus colegas de curso e, sobretudo, aos meus amigos, por todos os momentos e memórias que partilhámos e pela constante união e entreajuda que demonstraram e que foram fundamentais ao longo destes cinco anos.

Por último, mas não menos importante, agradecer à minha família, especialmente aos meus pais, por todo o apoio e motivação que sempre me deram ao longo da minha vida académica e por terem estado sempre ao meu lado, nos bons e nos maus momentos.

A todos, o meu mais sincero OBRIGADO!

Resumo

O trabalho realizado nesta dissertação foi desenvolvido no âmbito de um estágio curricular de seis meses realizado na SGL Composities, S.A..

Devido ao elevado custo dos solventes utilizados ao nível da indústria de fibras sintéticas, a sua recuperação revela ser uma parte fundamental e integrante do processo de fabrico. Desta forma, a presente dissertação tem por objetivo simular e otimizar o processo de remoção do solvente monometilacetamida, bem como o estudo económico das perdas associadas ao composto N,N-dimetilacetamida, por forma a poder reutilizá-lo no processo de produção de fibra acrílica.

Primeiramente, com recurso à técnica de cromatografia gasosa para a obtenção dos dados, determinaram-se as curvas de equilíbrio líquido/vapor dos sistemas DMAC + H₂O, DMAC + MMAA e DMAC + MMAA + AC. Desta forma, provou-se, através dos ensaios, a não existência de um ponto azeotrópico na mistura multicomponente que é alimentada ao processo.

A simulação foi realizada com recurso ao simulador *Aspen Plus 11.1*, na qual foram inicialmente utilizadas as condições de operação da unidade fabril, tendo sido seguidamente, validada com os dados do processo de produção.

Posteriormente, otimizando as condições na simulação por forma a atingir a separação pretendida, foi possível chegar a uma redução de perdas associadas ao composto N,N-dimetilacetamida de cerca de 20%, que equivalem a uma poupança de cerca de 10 000€ por ano.

Neste sentido, com vista a obter os resultados supramencionados, foi ainda realizado, um dimensionamento para uma coluna de destilação com enchimento, similar à implementada atualmente na unidade fabril. A simulação desta coluna caracteriza-se por 10 pratos teóricos, alimentação no prato 9 e razão de refluxo de 4. Desta forma, se a coluna operar com estas características, é possível atingir a poupança referida.

Palavras-chave: remoção do solvente, estudo económico das perdas, N,N-dimetilacetamida, simulador *Aspen Plus 11.1*, coluna de destilação

Abstract

The work carried out in this dissertation was developed within the scope of a six-month curricular internship held at SGL Composites, S.A..

Due to the high cost of solvents used in the synthetic fiber industry, their recovery proves to be a fundamental and integral part of the manufacturing process. In this way, the present dissertation aims to simulate and optimize the process of removing the monomethylacetamide solvent, as well as the economic study of the losses associated with the compound N,N-dimethylacetamide, in order to be able to reuse it in the acrylic fiber production process.

First, using the gas chromatography technique to obtain the data, the liquid/vapor equilibrium curves of the DMAC + H₂O, DMAC + MMAA and DMAC + MMAA + AC systems were determined. In this way, it was proved, through the laboratory tests, the non-existence of an azeotropic point in the multicomponent mixture that is fed to the process.

The simulation was performed using the Aspen Plus 11.1 simulator, in which the operating conditions of the manufacturing unit were initially used, and then validated with the production process data.

Subsequently, optimizing the conditions in the simulation in order to achieve the desired separation, made it possible to reach a reduction of losses associated with the compound N,N-dimethylacetamide of about 20%, which is equivalent to a saving of about €10,000 per year.

In this sense, in order to obtain the aforementioned results, a dimensioning for a packed distillation column was carried out, similar to the one currently implemented in the factory. The simulation of this column is characterized by 10 theoretical plates, feeding in plate 9 and reflux ratio of 4. In this way, if the column operates with these characteristics, it is possible to achieve the mentioned savings.

Keywords: solvent removal, economic loss study, N,N-dimethylacetamide, *Aspen Plus 11.1* simulator, distillation column

Índice de Matérias

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Motivação	1
1.1.1	Organização da Dissertação	2
1.2	A SGL Compositives, S.A.....	3
1.2.1	Tecnologia de Fabrico.....	4
2	Enquadramento Teórico	7
2.1	Método de Calibração.....	7
2.1.1	Aplicabilidade para os Compostos em Estudo	11
2.2	Validação da Metodologia Analítica	11
2.3	Recuperação do Solvente.....	12
2.3.1	O Solvente – N,N-dimetilacetamida (DMAC).....	12
2.3.2	Separação por Destilação	13
2.3.3	Equilíbrio Líquido-Vapor.....	14
2.3.4	Andares de Equilíbrio.....	15
2.4	Simulação de Processos Químicos	16
2.5	Projeto de uma Nova Coluna de Enchimento.....	18
2.5.1	Bases do Projeto	19
2.5.2	Dimensionamento da Coluna	22
3	Materiais e Métodos	25
3.1	Ensaio Laboratoriais de Cromatografia Gasosa	25
3.2	Validação do Método Experimental	27
3.2.1	Curvas de Calibração.....	27
3.2.2	Gama de Trabalho	27
3.2.3	Linearidade.....	28
3.2.4	Limites Analíticos	29
3.3	Ensaio Laboratoriais de Destilação	30
3.3.1	Número de Andares de Equilíbrio.....	32

3.4	Simulação do Revaporizador de MMAA do Processo SM.....	34
3.4.1	Dados e Condições Operatórias para a Simulação	34
3.4.2	Validação dos Resultados da Simulação	36
3.5	Dimensionamento de uma Coluna de Enchimento	36
4	Apresentação e Discussão de Resultados	43
4.1	Retas de Calibração e Validação de Método	43
4.2	Curvas de Equilíbrio	50
4.3	Resultados da Simulação do Revaporizador de MMAA	53
4.3.1	Validação dos Resultados da Simulação	57
4.4	Novo Dimensionamento do Revaporizador de MMAA	59
5	Conclusões e Trabalho Futuro.....	63
	Referências Bibliográficas	65
	Apêndice A – Gráficos do Método de McCabe Thiele	71
	Anexo I – Tipo de Enchimentos.....	73
	Anexo II – Escolha do Melhor Modelo Termodinâmico	76
	Anexo III – Auxiliares Referentes às Retas de Calibração	78
	Anexo IV – Auxiliares Referentes às Curvas de Equilíbrio.....	81
	Anexo V – Representações Gráficas de Auxílio ao Dimensionamento de uma Coluna de Enchimento	84
	Anexo VI – Revaporizador de MMAA da Unidade Fabril	88

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama da Instalação Fabril na SGL Composites, S.A.	4
Figura 2.1 - Diagrama Exemplificativo da Técnica de Cromatografia Gasosa [7]	7
Figura 2.2 - Diagrama de Van Deemter para os Três Gases de Arraste [6]	9
Figura 2.3 - Diagrama Esquemático de um Detetor FID [5]	11
Figura 2.4 - Estrutura Molecular da N,N-dimetilacetamida [22]	12
Figura 2.5 - Esquema de uma Coluna de Destilação [25]	16
Figura 3.1 - Esquema de Montagem da Destilação Laboratorial	31
Figura 3.2 - Esquema do Revaporizador de MMAA no Aspen Plus 11.1	34
Figura 4.1 - Reta de Calibração do Composto AC	43
Figura 4.2 - Reta de Calibração do Composto MMAA	44
Figura 4.3 - Reta de Calibração do Composto DMAC	44
Figura 4.4 - Teste de RIKILT para o Composto AC	46
Figura 4.5 - Teste de RIKILT para o Composto DMAC	47
Figura 4.6 - Teste de RIKILT para o Composto MMAA	48
Figura 4.7 - Nova Reta de Calibração do Composto AC	50
Figura 4.8 - Curva de Equilíbrio do Ensaio DMAC + H ₂ O	51
Figura 4.9 - Curva de Equilíbrio do Ensaio DMAC + MMAA	51
Figura 4.10 - Curva de Equilíbrio do Ensaio DMAC + AC + MMAA	52
Figura 4.11 - Curva de Equilíbrio do Ensaio da Amostra Analisada	53
Figura 4.12 - Perdas de DMAC em função do Caudal de Purga	56
Figura 4.13 - Comparação dos Valores de Temperatura da Instalação no dia 16 de abril de 2022 com os da Simulação	58
Figura 4.14 - Comparação dos Valores de Temperatura da Instalação no dia 20 de julho de 2022 com os da Simulação	58
Figura A.2 - Método Gráfico de McCabe Thiele aplicado ao Sistema em Estudo	71
Figura A.1 - Ilustração do Método de McCabe Thiele [25]	71
Figura I.1 - Enchimentos Aleatórios. (a) Anéis de Raschig; (b) Anéis de Pall; (c) Selas de Berl em cerâmica; (d) Selas de Intalox em cerâmica; (e) Hypac Metálico; (f) Super Intalox em cerâmica [36]	73
Figura I.2 – Enchimentos Estruturados. (a) Vários; (b) BX; (c) Mellapack [47]	74
Figura I.3 – Relação entre Diâmetro da Coluna e Tipo de Enchimento [49]	74
Figura II.1 - Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte I. [48]	76

Figura II.2 - Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte II. [48]	76
Figura III.1 - Exemplo de Cromatograma referente à Amostra do Revaporizador de MMAA com Identificação dos Compostos em Estudo	79
Figura IV.1 - Equilíbrio Líquido-Vapor da Literatura para DMAC+H ₂ O [50].....	82
Figura V.1 - Correlação Gráfica para o Parâmetro de Fluxo Ψ de acordo com as Quedas de Pressão [25]	84
Figura V.2 - Correlação Gráfica para o Parâmetro de Fluxo Ψ e Cálculo de C_G [25]....	85
Figura V.3 - Correlação para Curvas de Perda de Carga [44]	85
Figura V.4 - Fator para H_G para Selas de Berl [44].....	86
Figura V.5 - Fator para H_L para Selas de Berl [44].....	86
Figura V.6 - Fator de Correção para a Percentagem de Inundação [44]	86
Figura VI.1 - Folha de Especificação do Revaporizador de MMAA (fornecida pela empresa)	88
Figura VI.2 – Dimensões do Revaporizador de MMAA.....	89

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Propriedades da DMAC [22].....	13
Tabela 3.1 - Padrões Preparados para Cromatografia Gasosa.....	26
Tabela 3.2 - Condições Operatórias Atuais da Coluna de Destilação	35
Tabela 3.3 - Características da Corrente de Entrada	36
Tabela 3.4 - Dados Operacionais do Vapor 20S	36
Tabela 3.5 - Características do Enchimento Aleatório Selas de Berl	37
Tabela 4.1 - Valores dos Coeficientes de Determinação (r^2)	45
Tabela 4.2 - Valores do Teste de RIKILT para o Composto AC	45
Tabela 4.3 - Valores do Teste de RIKILT para o Composto DMAC.....	46
Tabela 4.4 - Valores do Teste de RIKILT para o Composto MMAA.....	47
Tabela 4.5 - Divisão das Retas de Calibração	48
Tabela 4.6 - Análise do Ajuste da Gama de Trabalho.....	49
Tabela 4.7 - Valores Obtidos para os Limiares Analíticos.....	49
Tabela 4.8 - Balanço de Massa à Coluna de Destilação pelo Aspen Plus (1)	54
Tabela 4.9 - Balanço de Massa à Coluna de Destilação pelo Aspen Plus (2)	54
Tabela 4.10 - Comparação das Perdas em DMAC entre a Simulação Atual e as Amostras Analisadas	55
Tabela 4.11 - Balanço de Massa à Coluna de Destilação pelo Aspen Plus (Simulação Otimizada).....	56
Tabela 4.12 - Comparação das Perdas em DMAC entre a Simulação Atual e a Otimizada	57
Tabela 4.13 - Resultados do Dimensionamento do Novo Revaporizador.....	59
Tabela 4.14 - Resultados do Dimensionamento do Revaporizador para 100kg/h.....	59
Tabela 4.15 - Resultados do Dimensionamento do Revaporizador para 500kg/h.....	60
Tabela 4.16 - Dimensões do Revaporizador Atual.....	60
Tabela III.1 - Dados para a Reta de Calibração do AC	78
Tabela III.2 - Dados para a Reta de Calibração da DMAC.....	78
Tabela III.3 - Dados para a Reta de Calibração da MMAA	79
Tabela IV.1 - Resultados do Ensaio DMAC+MMAA	81
Tabela IV.2 - Resultados do Ensaio DMAC+AC+MMAA	81
Tabela IV.3 - Resultados do Ensaio com Amostra da Fábrica.....	82

Lista de Abreviaturas e Siglas

- AC – Ácido Acético
- AN – Acrilonitrilo
- AR – Ar Comprimido
- AV – Acetato de Vinilo
- CB – Área de Corte de Embalagem
- CP – Área de Polimerização Contínua
- CR – Solvente N,N-dimetilacetamida
- CW – Água Gelada
- DIW – Água Desionizada
- DMA – Dimetilamina
- DMAC – N,N-Dimetilacetamida
- DP – Área de Preparação de Xarope
- IG – Azoto
- ITA – Ácido Itacónio
- MMA – Monometilamina
- MMAA – Monometilacetamida
- NIST – *National Institute of Standards and Technology*
- NRTL – *Non-Random Two-Liquid*
- PEN-ROB – *Peng Ronbison*
- ppm – Partes por Milhão
- PS – Parque de Silos
- RK-SOAVE – *Redlich-Kwong Soave*
- SM – Produção de Solvente
- SP – Área de *Spinning*
- SR – Área de Recuperação de Solvente
- TF – Área de Tanques
- TTT – Área de Conversão de Cabo (*Tow-to-Top*)

TW – Água da Torre de Refrigeração

UNIFAC – *Universal Functional Activity Coefficient*

UNIQUAQ – *Universal Quasichemical Activity Coefficient*

UT – Área de Utilidades

VOC – *Volatile and Organic Compounds*

VLE – *Vapor/Liquid Equilibrium*

W – Água Industrial

Lista de Símbolos

Ψ – Parâmetro de fluxo

ε – Porosidade das partículas de enchimento

ρ – Massa específica do fluído, (Kg/m³)

ρ_G – Massa específica do gás, (Kg/m³)

ρ_L – Massa específica do líquido, (Kg/m³)

ρ_w – Massa específica da água, (Kg/m³)

μ_G – Viscosidade dinâmica do gás, (Pa.s)

μ_L – Viscosidade dinâmica do líquido, (N.s/m²)

μ_w – Viscosidade dinâmica da água, (N.s/m²)

σ_c – Tensão superficial do material das partículas de enchimento, (N/m)

σ_L – Tensão superficial do líquido, (N/m)

σ_w – Tensão superficial da água, (N/m)

φ_h – Fator H_G para as Selas de *Berl*

Φ_h – Fator H_L para as Selas de *Berl*

A – Área da secção reta da coluna, (m²)

A_c – Área da secção reta do tubo, (m²)

a_e – Área interfacial específica, (m²/m³)

a_p – Área específica superficial do enchimento, (m²/m³)

C_A – concentração da solução padrão de partida (ppm)

C_B – concentração que se pretende obter (ppm)

C_f – Capacidade máxima, (m/s)

D – Composição do destilado

d – Diâmetro equivalente do enchimento, (m)

d_c – Diâmetro da coluna, (m)

d_p – Tamanho das partículas de enchimento, (m)

F – Distribuição de *Fisher*

F_p – Fator de enchimento, (m^{-1})
 f_1 – Fator de correção em relação à viscosidade
 f_2 – Fator de correção em relação à massa específica
 f_3 – Fator de correção em relação à tensão superficial
 G – Caudal mássico de gás, (Kg/s)
 G' – Fluxo mássico de gás, (Kg/m².s)
 G'_f – Fluxo mássico de gás, (Kg/m².s)
 G_m – Fluxo molar de gás, (mol/s)
 G'_{op} – Fluxo operatório mássico de gás, (Kg/m².s)
 $HETP$ – Altura do enchimento da coluna, (m)
 H_L – Unidade individual de transferência do líquido, (m)
 H_G – Unidade individual de transferência do gás, (m)
 H_{OG} – Altura total equivalente a uma unidade de transferência do gás, (m)
 H_w – *Liquid Hold-Up*, (m³ líquido/m³ coluna)
 K_3 – Fator de correção
 K_4 – Constante associada à queda de pressão
 K_{4f} – Constante associada à percentagem de inundação
 L – Composição do líquido
 L' – Fluxo mássico de líquido, (Kg/m².s)
 L_m – Fluxo molar de líquido, (mol/s)
 L_w^* – Fluxo de líquido por unidade de área, (Kg/m².s)
 M – Massa molar, (Kg/Kmol)
 m – Declive da linha de equilíbrio
 N – Número de leituras dos padrões
 NOG – Número de unidades de transferência do gás
 q – Estado térmico da corrente de alimentação
 R – Razão de refluxo
 s_i^2 – Variância

Sc_v – Número de *Schmidt* para o gás

Sc_l – Número de *Schmidt* para o líquido

$S_{y/x}$ – Desvio padrão residual

T – Temperatura, (°C)

V – Composição do Vapor

V_A – volume da solução padrão de partida (mL)

V_B – volume final da solução (mL)

v_f – Velocidade de inundação, (m/s)

X_i – Concentração da solução, (ppm)

x_D – Fração do produto no destilado

Y_i – Sinal instrumental da solução, (mV.s)

\bar{y}_i – Média dos sinais instrumentais, (mV.s)

$y_{i,j}$ – Sinal instrumental do padrão i com o número de repetição j

Z – Altura da coluna, (m)

x_F – Fração do produto na alimentação à coluna

x_w – Fração do produto no resíduo

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Motivação

O mercado de sistemas de recuperação de solventes pode vir a ter um crescimento substancial durante o período de previsão de 2020-2030, devido à crescente necessidade de reciclagem e reutilização de solventes, como parte crucial de qualquer setor industrial. Os benefícios associados a estes sistemas de recuperação, principalmente a relação custo-benefício, levam a amplas oportunidades de crescimento deste mercado [1]. Além disso, ao fazer a reutilização de um dado solvente numa indústria, há uma conseqüente diminuição dos gastos associados à compra do mesmo, bem como da quantidade de resíduos libertados, associados a este. [2]

A SGL Carbon, sendo uma empresa que aposta no mercado de precursor de fibra de carbono (PFC), procura aumentar o teor de pureza dos seus solventes intermediários, para que estes possam ser reutilizados no processo de produção desta fibra. Como tal, e com o intuito de manter a capacidade de produção da empresa, surge a necessidade de encontrar uma solução para a recuperação do solvente dimetilacetamida (DMAC), integrado na área de Recuperação de Solvente (SR), que neste momento, tem associado cerca de 10% das perdas totais no processo, que, a nível quantitativo, resulta em cerca de 30 a 50 toneladas por ano. Na pequena parte de um dos processos inserido nesta área, e que será abordado adiante, a empresa aferiu que se consegue purificar o solvente mencionado até cerca de 70% atualmente.

Face a esta necessidade, surge a oportunidade de realização de um estágio curricular na Área de Recuperação de Solvente, em conjunto com o laboratório da SGL Composites, S.A., com o propósito de simular e otimizar o revaporizador de monometilacetamida (MMAA), inserido no processo de remoção de MMAA, encontrando uma solução para purificar a corrente deste solvente, através de processos de destilação. Além disso, pretende-se avaliar, em termos quantitativos e monetários, as perdas de DMAC ao longo deste processo. O estágio curricular mencionado, com a duração de seis meses e início em fevereiro de 2022, teve como término a realização da dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, para efeito de conclusão de curso.

Para a realização do presente trabalho foram delineados os seguintes objetivos:

- I. Construção de retas de calibração e validação de método, por cromatografia gasosa;
- II. Construção de curvas de equilíbrio, através da realização de ensaios experimentais de destilação a diferentes temperaturas e pressões em laboratório;

III. Estudo de uma solução de purificação do solvente intermediário dimetilacetamida e respetiva simulação do processo no programa *AspenPlus*.

1.1.1 Organização da Dissertação

A presente dissertação encontra-se organizada nos seguintes capítulos principais:

❖ Capítulo 1 – Introdução

É o presente capítulo e tem por finalidade apresentar os objetivos principais da dissertação, bem como realizar uma pequena introdução relativamente à história da SGL Composities, S.A., empresa na qual decorre o estágio. Além disso, enumeram-se as diferentes áreas da unidade fabril, com base nos manuais da empresa, responsáveis pelo processo de produção de fibra acrílica, seguidas de uma explicação sucinta acerca de cada uma delas.

❖ Capítulo 2 – Enquadramento Teórico

Este capítulo inclui o enquadramento teórico dos temas necessários, tendo em vista o contexto dos objetivos desta dissertação. É apresentada uma descrição detalhada da cromatografia gasosa, que inclui a apresentação e comparação de todos os componentes inseridos num cromatógrafo, face àquilo que está implementado no cromatógrafo do laboratório da empresa. A importância da validação deste método experimental também é abordada neste capítulo. Por outro lado, é apresentado um breve resumo da área de recuperação de solvente, bem como uma descrição mais detalhada das características do solvente predominante neste estudo e que se pretende recuperar. Aqui, faz-se também uma explicação acerca do processo de destilação, enumerando algumas das suas características. Além disso, a importância da simulação de processos no contexto da indústria química também é analisada neste capítulo. Por fim, são descritos os passos principais que são necessários ter em conta para o projeto de uma coluna de enchimento.

❖ Capítulo 3 – Materiais e Métodos

O terceiro capítulo tem como objetivo enumerar os passos e dados necessários para a realização da componente prática desta dissertação. Encontra-se dividido em cinco subcapítulos: os dois primeiros são referentes aos ensaios e respetiva validação da cromatografia gasosa e o terceiro engloba os ensaios laboratoriais de destilação. Os últimos dois dizem respeito à simulação do processo e dimensionamento de uma coluna de destilação com enchimento, respetivamente.

❖ Capítulo 4 – Apresentação e Discussão de Resultados

Neste capítulo procede-se à demonstração e interpretação dos resultados obtidos, tanto no que diz respeito aos diferentes gráficos obtidos nos ensaios, como aos resultados da simulação e do dimensionamento, tendo em conta as características definidas anteriormente.

❖ Capítulo 5 – Conclusões e Trabalho Futuro

De acordo com os objetivos definidos, aqui apresentam-se as considerações finais sobre o trabalho realizado, bem como algumas sugestões para possíveis desenvolvimentos futuros.

1.2 A SGL Composities, S.A.

A SGL Carbon Composities, S.A. é uma empresa produtora de fibras, situada no Barreiro, em Portugal. Esta é uma empresa orientada maioritariamente para a exportação, onde cerca de 99% da sua produção total é para o estrangeiro, possuindo cerca de 290 clientes em 40 países [3].

A empresa, designada anteriormente por FISIPE – Fibras Sintéticas e Portugal, S.A. foi fundada no ano de 1973, pela associação da Companhia União Fabril (CUF), de capital maioritário (60%), com duas empresas do grupo Mitsubishi (MC e MRC), para a implantação, em Portugal, de uma fábrica de fibras acrílicas localizada no Barreiro. Esta unidade de produção forneceria a indústria têxtil nacional, maioritariamente exportadora e teria uma capacidade inicial de 12500 ton/ano [3,4].

No final de 1973 aconteceu a primeira crise do petróleo, consequência da instabilidade política no Médio Oriente, e no ano de 1974 iniciou-se a Revolução dos Cravos em Portugal, que criou um período de grande instabilidade social e política, caracterizado por um clima fortemente contrário ao âmbito empresarial, até finais de 1975. Estes acontecimentos provocaram um adiamento no arranque da nova fábrica em Portugal, que só viria a iniciar a sua produção em 1976. Ao longo dos anos seguintes, devido ao início de produção de tipos especiais de fibra acrílica, a FISIPE sofreu ampliações sucessivas da sua capacidade de produção, atingindo um máximo de 45000 ton/ano, permitindo, assim, abranger a competitividade internacional [4].

Na segunda metade da década de oitenta a empresa iniciou a sua cotação na Bolsa de Valores de Lisboa, reservando uma quota importante do seu capital para os colaboradores em condições particularmente vantajosas. No entanto, em 1986, as fronteiras da Europa começaram a ser abolidas no que se refere aos produtos têxteis, e a indústria entrou numa nova crise [4].

Decorria o ano de 2000 e a CUF, detentora de uma posição maioritária no capital da FISIPE, decidia que o negócio das fibras sintéticas deixava de se enquadrar na estratégia do grupo e, como tal, foi necessário reanalisar o negócio das fibras acrílicas. Assim, procedeu-se à aquisição de uma nova fábrica em Barcelona, com o objetivo de projetar o negócio para uma dimensão equivalente à dos grandes concorrentes internacionais. [4] Contudo, esta acaba por fechar poucos anos mais tarde, devido à subida do preço da energia, fator muito sensível nos custos de processo desta fábrica.

Entretanto, a FISIPE decide apostar em oportunidades que potenciam um maior crescimento para o negócio das fibras acrílicas, particularmente as fibras de alta tenacidade, onde se destaca o precursor de fibra de carbono (PFC). Assim, no ano de 2012, o Grupo SGL, o maior produtor europeu de fibra de carbono, adquire a FISIPE na sua totalidade, que acabou por que reforçar a sua rede de produção e de matéria-prima para fibras de carbono [3,4].

1.2.1 Tecnologia de Fabrico

A empresa produz fibra acrílica crua, fibra pigmentada, fibras técnicas e fibra tinta *gel dyed*, que têm diversas aplicações nas indústrias têxtil, construção civil e componentes automóveis. Além disso, também é produzida fibra precursora (de fibra oxidada e de carbono).

Tendo em vista a fibra acrílica, a sua comercialização é feita de três formas distintas: cabo (fibra em filamento contínuo), rama (fibra cortada) e top (cabo convertido).

O processo de produção de fibra acrílica utiliza a tecnologia *Wet Spun*, de origem japonesa, de elevada flexibilidade e que visa a extrusão do polímero, com recurso a um solvente, neste caso a N.N-dimetilacetamida (DMAC). Este processo de produção na SGL Carbon requer diversas operações, estando, por isso, organizada em áreas fabris distintas, como está representado na Figura 1.1. É importante referir que a sequência de etapas abordada abaixo resulta num processo de produção contínuo, ou seja, a falha de uma das etapas compromete a produção de fibra como um todo.

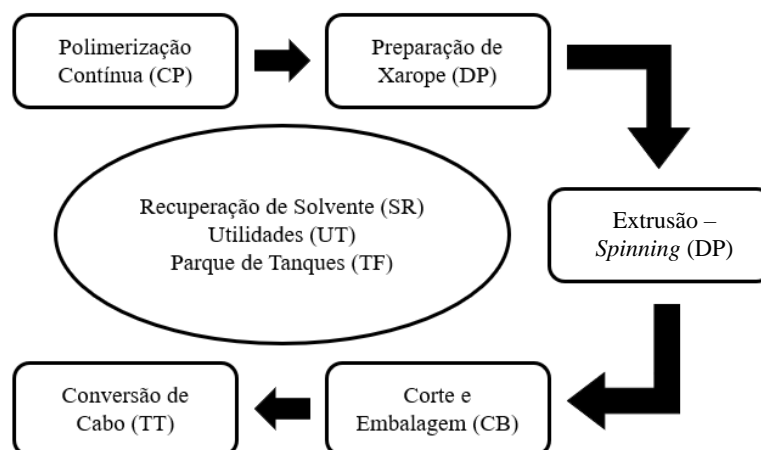


Figura 1.1 - Diagrama da Instalação Fabril na SGL Composites, S.A.

Primeiramente surge o parque de tanques (**Área TF**), no qual são armazenadas as matérias-primas líquidas necessárias à produção de polímero, bem como à produção de solvente. Noutros tanques são também armazenados temporariamente produtos líquidos intermédios, nomeadamente água recuperada (RW), DMAC e outras misturas.

Para o funcionamento de uma instalação fabril é necessária uma área abastecedora de utilidades, que são consumidas ao longo do processo. A área de utilidades (**Área UT**) é então composta por água industrial (W), água de refrigeração (TW), água gelada (CW), água desionizada (DIW, sendo que na fábrica existem dois tipos: DIW1 e DIW2), ar comprimido (AR), azoto (IG) e energia elétrica.

Na área de recuperação de solvente (**Área SR**), que visa à reciclagem de solvente, são realizados dois processos distintos: o processo SR, responsável pela separação de líquidos, por forma a recuperar o solvente dimetilacetamida (DMAC) e o processo SM, no qual se produz solvente DMAC “bruto”, a partir de dois compostos: a dimetilamina (DMA) e o ácido acético. De realçar que é na área SR que se foca o estudo desta tese, mais concretamente na parte do processo SM.

A área de polimerização contínua (**Área CP**) é a responsável pela produção de polímero, através da reação de polimerização, em emulsão aquosa, do acrilonitrilo (AN) e acetato de vinilo (AV), para produção de fibra acrílica têxtil e que dá origem a um polímero designado por Poli (Acrilonitrilo-co-Acetato de Vinilo) ou P (AN-co-VAc). Por sua vez, no caso do precursor de fibra de carbono, a reação que ocorre é entre o acetato de vinilo e o ácido itacónico (ITA). O polímero produzido é posteriormente armazenado na área de silos (**Área PS**). Ainda nesta área ocorrem várias operações unitárias como a filtração, secagem, moagem, transporte e armazenamento do polímero, bem como a preparação de soluções e recuperação dos monómeros não convertidos.

O parque de silos (**Área PS**) é constituído por três silos, dos quais dois se destinam a armazenar polímero dentro de especificação e um para polímero que apresente parâmetros fora dos limites de especificação.

A área de preparação de xarope (**Área DP**) é responsável por todas as operações unitárias a que é submetido o polímero proveniente da Área CP (na forma de pó) para dar origem ao xarope. Nesta área, que corresponde a uma área intermédia, é, assim, formado o xarope que irá sofrer a extrusão, na Área DP, para a produção de fibra. O xarope pode ser fornecido à área de extrusão sob a forma de xarope brilhante ou como xarope mate, que se forma depois da adição de uma suspensão de dióxido de titânio (TiO₂). Além disso, também é possível produzir fibra têxtil pigmentada, através da adição de uma dispersão de negro de fumo e pigmento ao xarope brilhante mencionado anteriormente. Torna-se importante referir que, nesta área, por forma a minimizar o efeito de amarelecimento deste xarope em contacto com o ar, todos os tanques operam sob atmosfera inerte.

Na área de extrusão, também designada por área de *spinning* (**Área SP**), ocorrem operações de extrusão, lavagem, tingimento, acabamento, estiramento, secagem e, por fim,

frisagem. No *spinning*, tal como foi referido anteriormente, podem ser produzidos dois tipos distintos de fibra: fibra têxtil (crua, pigmentada ou *gel-dyed*) e precursores de fibra de carbono.

A área de corte e embalagem (**Área CB**) tem como função, no processo, trabalhar a fibra proveniente da área anterior, através da realização de operações unitárias, por forma a melhorar as características físico-químicas da fibra final. Assim, a fibra tratada dá origem a dois tipos de produto: cabo têxtil e rama. O cabo pode ser embalado em fardos ou seguir em contentores para a Área TT. Por sua vez, a rama é sujeita a frisagem, arrefecimento, corte e embalagem.

Por fim, a área de conversão de cabo – *tow-to-top* (**Área TTT**) é alimentada com o cabo proveniente da Área CB, sendo submetido a diversas etapas, nomeadamente, estiramento, com vista ao seu rebentamento, de modo a se poder obter o produto final. Consoante as condições de operação a que o cabo foi sujeito, é possível obter três produtos distintos: Top Normal (N), Top Alto Volume (AV) ou Top 100% Retrátil (R). No caso de a fibra ter como finalidade rama, é ainda submetida a um processo de refrisagem, arrefecimento e posterior corte e embalagem. Por sua vez, caso se pretenda rama retrátil esta é ainda sujeita a um estiramento antes da etapa de refrisagem.

Os produtos supramencionados, resultantes deste processo de produção, são posteriormente embalados, etiquetados e colocados em armazém, onde aguardam a decisão do controlo de qualidade. Depois de realizados os testes de qualidade, a fibra é disponibilizada para venda aos clientes.

Além das áreas fabris referidas acima, a SGL Carbon do Lavradio é ainda constituída por um laboratório em funcionamento contínuo (apoiado pelos laboratórios que se encontram na área fabril) e duas instalações piloto, uma destinada ao desenvolvimento de técnicas inovadoras de produção de fibra e outra direcionada à produção de fibra de carbono. Estas áreas encontram-se ainda apoiadas por armazéns destinados aos produtos acabados e peças de reserva, três áreas de manutenção, uma elétrica, uma de instrumentação e outra de mecânica.

2 Enquadramento Teórico

Este capítulo torna-se essencial para enunciar os conhecimentos teóricos prévios e necessários, relativamente aos processos, simulações e características de cromatografia gasosa e destilação, por forma a alcançar os objetivos finais desta dissertação, mencionados no Capítulo 1.

2.1 Método de Calibração

A cromatografia engloba uma vasta gama de técnicas, que têm em comum a separação dos componentes de uma mistura, através de uma série de operações de equilíbrio. Estas resultam na separação das entidades, como resultado da sua partição em duas fases diferentes: uma fase estacionária, com grande superfície, e uma fase móvel, que está em contacto com a primeira [5].

Nesta dissertação, de entre as diferentes técnicas de cromatografia, o foco inicial do trabalho é a cromatografia gasosa. O princípio básico de funcionamento da cromatografia gasosa envolve a volatilização da amostra numa entrada aquecida ou em um injetor do cromatógrafo gasoso, seguido da separação dos componentes de uma mistura numa coluna própria [6]. É importante referir que, apenas compostos que possam ser vaporizados, sem sofrer decomposição, são adequados para a técnica de cromatografia gasosa, que é o caso dos três compostos em estudo, como se verá mais em diante. Esta técnica tem algumas vantagens, nomeadamente, o facto de ser uma análise rápida, eficiente (fornecendo alta resolução), sensível (facilmente deteta partes por milhão, ppm), requer pequenas amostras e é relativamente barata [7]. Para a realização da mesma são necessários alguns componentes, nomeadamente um cromatógrafo, uma coluna, um injetor, um detetor e um gás de arraste, como se apresenta na Figura 2.1.

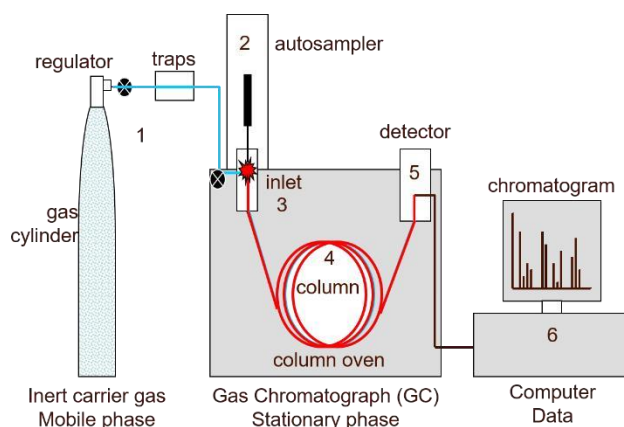


Figura 2.1 - Diagrama Exemplificativo da Técnica de Cromatografia Gasosa [7]

A coluna de cromatografia gasosa pode ser considerada o elemento central nesta técnica. Assim, existem essencialmente dois tipos de colunas, que podem ser utilizadas em cromatografia gasosa: coluna de enchimento (*packed column*) e coluna capilar. A coluna de enchimento, que é

utilizada desde os primórdios da cromatografia gasosa, é uma coluna de tamanho reduzido e espessura elevada, que produzem no cromatógrafo picos amplos e têm baixa eficiência de separação. Não obstante, apresenta um caminho de fluxo aberto, tolera elevados volumes de amostra e não é suscetível a contaminações e, como tal, é ainda utilizada hoje em dia para análises de gás, separações simples ou separações em que a alta resolução não é necessária [7, 8]. Este tipo de coluna é composto por três componentes básicos: a tubulação, na qual o material é colocado, os retentores, inseridos nas extremidades da tubulação para manter o empacotamento no sítio correto e, em terceiro lugar, o próprio material de empacotamento. Relativamente a este último, está sobretudo dependente da natureza e reatividade da amostra, no entanto o vidro, embora seja frágil, é o mais inerte e, por isso, é o material mais utilizado para a maioria das aplicações, neste tipo de coluna. Quanto ao interior da coluna, esta tem partículas, que podem ser de um material adsorvente ou de um material de suporte revestido ou impregnado com uma fase sólida [8]. Por fim, torna-se importante referir que antes de ser utilizada, a coluna deve ser condicionada, aquecendo-a a uma temperatura do forno abaixo do limite superior da fase estacionária, a um caudal normal de gás de arraste. Este condicionamento tem como objetivo a remoção de compostos voláteis residuais ou espécies de baixo ponto de ebulição, presentes na fase estacionária, que provocariam instabilidade na linha base do cromatógrafo [5].

Em relação à coluna capilar, também designada de coluna tubular aberta devido ao caminho de fluxo aberto, oferece algumas vantagens relativamente à anterior, nomeadamente separações melhoradas e com maior resolução (são detetados e separados mais picos e os picos mais pequenos conseguem ser lidos), tempo de análise reduzido, requisitos de tamanhos de amostra menores e, muitas vezes, sensibilidades mais elevadas [5]. Uma desvantagem evidente da coluna capilar, no entanto, é a sua capacidade de amostra limitada, o que requer sistemas de entrada específicos para introduzir pequenas quantidades de amostra, proporcionais a uma pequena quantidade de fase estacionária [5, 7]. Assim, uma coluna capilar é normalmente feita de sílica fundida, uma vez que, assim, pode ser fabricada a partir de um material com uma flexibilidade idêntica ao aço inoxidável, mas com uma textura de superfície interna mais inerte do que se fosse vidro [5].

No trabalho de laboratório realizado para esta dissertação, a coluna utilizada foi do tipo capilar, da marca *Restek MXT-Wax*, à qual corresponde uma fase estacionária de *Carbowax*, que é essencialmente polietilenoglicol, que é um polímero derivado do petróleo [9].

A eficiência de uma coluna capilar está dependente do gás de arraste utilizado. Este, também designado por fase móvel, é utilizado para transportar a amostra do injetor automático, através da coluna no interior do cromatógrafo, para o detetor. Ao escolher o gás de arraste mais apropriado a utilizar é importante ter em conta não só a qualidade e a velocidade da análise, mas

também os custos. Assim, os gases de arraste mais utilizados atualmente na cromatografia gasosa são o hidrogénio, hélio, azoto e árgon [5]. O hélio é um dos elementos mais comuns, sendo produzido como um subproduto a partir da extração de gás natural. Devido à crescente procura por parte das grandes economias mundiais, nem todos os mercados podem ser cobertos. Infelizmente, isso leva à escassez de hélio, o que, conseqüentemente, provoca um aumento dos preços. Além disso, o impacto ambiental também deve ser considerado: este produto não pode ser reutilizado, o que significa que, a cada uso, acentua-se a diminuição dos recursos mundiais de hélio [10]. Por outro lado, o hidrogénio é considerado a escolha mais ideal para esta técnica, uma vez que combina separações de alta eficiência com curtos tempos de análise [5, 10]. O maior problema ao utilizar este gás é o risco de segurança, uma vez que, por exemplo, uma concentração de cerca de 4% no ar pode levar a uma explosão [10].

Por sua vez, o azoto, embora tenha um tempo de análise superior e, conseqüentemente, uma velocidade linear mais baixa, este é o gás com a mais elevada eficiência de entre os três supramencionados, como se pode comprovar pelo diagrama de *Van Deemter* apresentado na Figura 2.2 [5,6]. Nele, é possível aferir que no ponto mínimo de cada uma das curvas, a eficiência da coluna é a maior, ponto que corresponde à velocidade linear ótima. Todavia, se houver um aumento do caudal de gás do azoto, a eficiência da coluna diminui, o que não ocorre no caso dos outros dois gases, visto que as curvas são menos acentuadas [6].

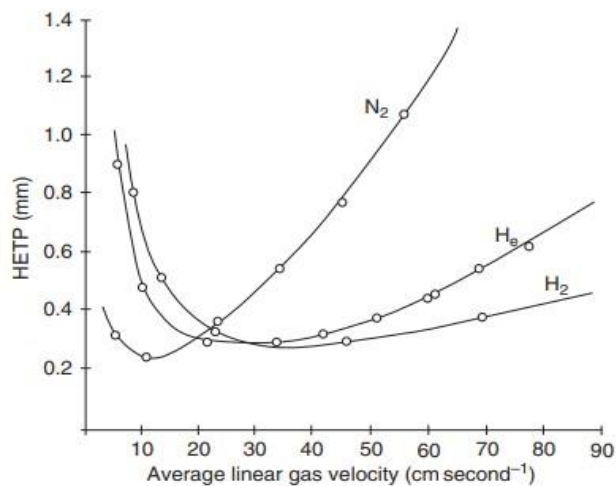


Figura 2.2 - Diagrama de Van Deemter para os Três Gases de Arraste [6]

Por sua vez, a equação de *Van Deemter* simplificada, da qual deriva o diagrama apresentado anteriormente, também é utilizada para analisar a eficiência de uma coluna, sendo dada por:

$$HETP = A + \frac{B}{u_x} + Cu_x \quad (2.1)$$

Nesta equação existem três parâmetros distintos: A , que representa a Difusão de Eddy e que diz respeito à difusão turbulenta, B/u_x que corresponde à difusão longitudinal e, por fim, Cu_x que representa a resistência à transferência de massa [13]. De realçar que para colunas capilares, o primeiro termo toma o valor de zero [14]. Daqui é possível averiguar que, quanto menor for a altura do prato, maior é o número de pratos da coluna e, conseqüentemente, melhor é a resolução obtida no cromatógrafo. Assim, mais uma vez se conclui que, o azoto é o gás que atinge a menor altura de prato, sendo, por isso, o que permite obter a melhor resolução.

Além disso, duas grandes vantagens do azoto residem no facto de ele poder ser gerado diretamente a partir do ar, o que significa que está prontamente disponível e no facto de ter custos associados mais baixos, quando comparado com o hidrogénio ou o hélio [10]. Assim, realça-se que o azoto é o gás de arraste utilizado no laboratório.

Por fim, torna-se relevante abordar a escolha do detetor a utilizar. O sistema de deteção na cromatografia gasosa fornece o sinal de resposta para os compostos químicos que foram anteriormente separados pela coluna cromatográfica. Um fluxo de quantidades finitas de entidades químicas, em fase gasosa, chega ao detetor sob a forma de bandas discretas. Estas bandas têm um tempo de residência relativamente curto no detetor e, portanto, este deve responder rapidamente à presença do composto [5]. Para a cromatografia gasosa, os detetores mais utilizados são: Detetor de Condutividade Térmica (TCD), Detetor de Ionização de Chama (FID), Detetor de Fósforo-Azoto (NPD), Detetor de Chama Fotométrica (FPD) e Detetor de Captura de Eletrões (ECD) [6].

No estudo realizado no laboratório da SGL Carbon, para esta dissertação, foi utilizado o detetor FID, que é o mais utilizado nesta técnica de cromatografia, devido a alguns fatores, nomeadamente, devido ao facto de não se deixar afetar por pequenas alterações no caudal, pressão ou temperatura e de dar pouco ou nenhum sinal a impurezas comuns presentes no gás de arraste, como dióxido de carbono e água, na sua operação normal [5, 11]. Este detetor é utilizado quando se trata de compostos com ligações carbono-hidrogénio e requer ar e hidrogénio, que funcionam como gases de suporte. Neste, os gases são misturados e queimam acima de um jato de chama, no qual é aplicada uma tensão de polarização negativa entre este e um eléctrodo. Assim, à medida que os analitos eluem da coluna, passam pela chama e queimam, produzindo iões. Por sua vez, os eletrões formados na chama fazem com que uma corrente flua no espaço entre a ponta da chama e o eléctrodo e, ao amplificar este fluxo de corrente, um sinal é produzido [6]. De seguida, na Figura 2.3, é apresentado um diagrama esquemático deste tipo de detetor.

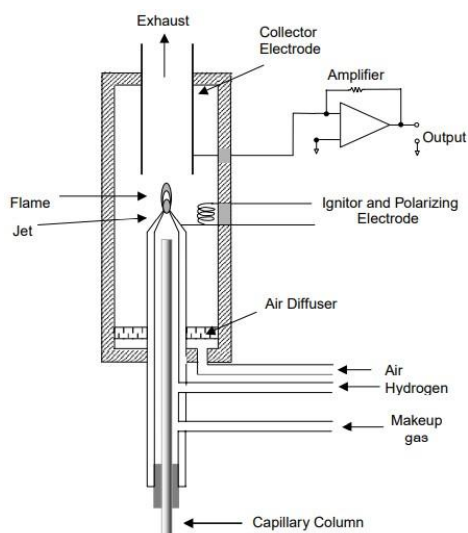


Figura 2.3 - Diagrama Esquemático de um Detetor FID [5]

As vantagens de um detetor FID incluem a sua simplicidade, confiabilidade, versatilidade e facilidade de operação. No entanto, este detetor tem algumas limitações, como por exemplo, o facto de indicar a presença de compostos orgânicos voláteis (VOCs), mas não identifica o seu tipo e de poder ser usado em áreas onde há possibilidade de ocorrência de explosões. Além disto, em ambientes com elevada humidade, a sua chama apaga-se e, por consequência, não consegue inflamar a mistura de gases proveniente da coluna [11, 12].

2.1.1 Aplicabilidade para os Compostos em Estudo

Tendo em vista toda a teoria exposta acima, referente à técnica de cromatografia gasosa, torna-se também importante recorrer à literatura para entender o que é mais utilizado para os três compostos presentes no estudo desta dissertação: ácido acético (AC), N,N-dimetilacetamida (DMAC) e monometilacetamida (MMAA).

Neste sentido, destaca-se que, relativamente ao tipo de coluna, para DMAC e MMAA a que mais se utiliza é a coluna polar e capilar, já que proporciona menores tempos de retenção, otimizando a resposta do cromatógrafo, sob a forma de picos [55, 56]. Por outro lado, no que concerne ao AC, é mais comum utilizar-se uma coluna capilar em ácido inoxidável, já que se trata de um composto ácido corrosivo [57].

Relativamente ao tipo de detetor mais adequado, para DMAC e MMAA, é comum utilizar o FID, já que permite a deteção de todas as moléculas com ligações C – H [58].

2.2 Validação da Metodologia Analítica

Um método de ensaio é um processo que envolve manipulações suscetíveis de acumular erros (que podem ser sistemáticos e/ou aleatórios) que, em determinadas situações,

podem alterar de forma significativa o valor do resultado final. Para proceder a uma correta validação do método de ensaio, é imprescindível que os Laboratórios disponham das condições necessárias para a obtenção de resultados com a qualidade pretendida, através de meios e critérios objetivos [15].

No que diz respeito ao presente trabalho, foi necessário realizar a validação do método de cromatografia gasosa, método já existente no Laboratório, por forma a garantir a sua correta utilização. Neste sentido, os parâmetros mínimos necessários à validação do método serão avaliados no Capítulo 3.

2.3 Recuperação do Solvente

A área de recuperação de solvente tem como objetivo primordial separar o solvente DMAC (no contexto da empresa designado por CR) da água e dos restantes componentes dissolvidos, de modo que seja alcançada a pureza máxima do mesmo. Particularmente, no processo SM ocorre a produção do CR “bruto” através de uma reação entre a dimetilamina (DMA) e o ácido acético (AC), bem como a remoção de impurezas deste solvente. Além desta reação principal, ocorre uma reação secundária entre a monometilamina (MMA) e o ácido acético, que origina monometilacetamida.

2.3.1 O Solvente – N,N-dimetilacetamida (DMAC)

O solvente N,N-dimetilacetamida (DMAC) é muito importante no processo de produção de fibra acrílica da SGL Composites, S.A., uma vez que o mesmo é utilizado para a formação de xarope, na área DP, que posteriormente sofrerá alguns tratamentos até ao resultado final. No geral, este composto é utilizado para a dissolução de polímeros na indústria de produção de fibras.

Este solvente está integrado na classe das acetamidas, que resultam da ligação entre o átomo de azoto e os hidrogénios, que foram substituídos por dois grupos metil, respetivamente. A Figura 2.4 apresenta a estrutura molecular deste composto.

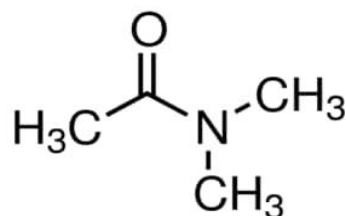


Figura 2.4 - Estrutura Molecular da N,N-dimetilacetamida [22]

A DMAC é um solvente e/ou reagente dipolar aprótico, que surge como um líquido incolor, claro e com um leve odor semelhante à amónia [22]. Este é também um composto orgânico líquido, totalmente miscível em água, e com um ponto de ebulição elevado. As perdas

para o meio ambiente deste solvente surgem sob perdas líquidas (que serão águas residuais tratadas), resíduos sólidos (encaminhados para incineração), perdas gasosas (emitidas através de ventilação) e como resíduo nas fibras acrílicas brutas, correspondendo a uma percentagem inferior a 0,5%, em peso [23]. As principais propriedades químicas e físicas deste composto em estudo estão enumeradas na Tabela 2.1 apresentada a seguir.

Tabela 2.1 - Propriedades da DMAC [22]

Propriedade	Valor da Propriedade
Fórmula Molecular	C ₄ H ₉ NO
Massa Molecular (g/mol)	87,12
Massa Específica a 20°C (g/cm ³)	0,945
Temperatura de Ebulição (°C)	165
Viscosidade a 25°C (cP)	0,92

No processo de produção de fibra acrílica, a reação que promove a formação de DMAC é entre o composto dimetilamina (DMA) e o ácido acético (AC), e que tem como subproduto a água, dada pela equação abaixo. Na presença deste ácido, a DMAC atua como uma base, ao exibir uma forte atração sobre o ácido acético [40].



Tendo em vista o trabalho a ser desenvolvido nesta dissertação, esta é a reação mais relevante presente na área de recuperação de solvente da fábrica, uma vez que é este composto que se pretende recuperar o máximo possível, diminuindo os custos de compra do mesmo.

2.3.2 Separação por Destilação

Os processos de separação são considerados processos fundamentais na área da engenharia química, sendo relevante realçar que a maioria dos processos químicos envolve separações [16]. Neste sentido, a destilação é um dos principais processos de separação utilizado, a nível industrial, para a correta separação de uma dada mistura de líquidos. Tal ocorre, uma vez que é um processo com alta versatilidade e capacidade de adaptação, quando aplicado a produções de larga escala [16, 17].

De um modo geral, a destilação pode ser descrita como uma separação de componentes de uma dada mistura devido às suas diferentes partições entre as fases líquida e de vapor [18]. A principal vantagem deste processo reside no facto de não ser necessário adicionar outro componente (ou solvente) à mistura para que ocorra a separação. Por outro lado, apresenta também algumas desvantagens, nomeadamente os elevados custos energéticos e o facto de alguns compostos poderem ser degradados a elevadas temperaturas [18].

Assim, o processo de destilação baseia-se nas diferenças de volatilidade e no princípio de equilíbrio entre as fases líquida e vapor. Isto significa que, a cada instante, o líquido e o vapor a serem produzidos estão em equilíbrio, à temperatura de saturação [24]. Segundo este princípio, ao aquecer uma mistura de líquidos, o vapor gerado vai ser mais concentrado nos compostos mais voláteis (menor ponto de ebulição) e o líquido remanescente vai ter maior concentração nos compostos mais pesados.

A cada unidade onde existe contacto entre a corrente líquida e a corrente de vapor, de modo a formar duas novas correntes, dá-se o nome de andar em equilíbrio e este contacto é promovido através de pratos ou de enchimento [24]. Estes múltiplos contactos entre ambas as fases permitem retificá-las, ou seja, promove-se um enriquecimento progressivo da fase de vapor, no componente mais volátil, e da fase líquida, no componente menos volátil [25]. De realçar que, quanto maior for o número de andares de equilíbrio, mais facilitada e eficaz será a separação.

2.3.3 Equilíbrio Líquido-Vapor

O equilíbrio vapor-líquido (VLE) é fundamental em aplicações de engenharia, sendo um fator crítico em processos comuns na indústria química, como a destilação. Este equilíbrio representa um estado no qual um componente puro, ou uma mistura, existe nas fases líquida e de vapor, com equilíbrio mecânico e térmico e sem a ocorrência de transferência de massa líquida entre ambas as fases. Estas duas fases podem ser separadas por gravidade ou através da transferência de calor.

Quando se trata de um sistema multicomponente, no qual tanto a fase líquida como a de vapor consistem em mais do que um composto, descrever um estado de equilíbrio pode ser mais complexo. Para todos os compostos i presentes no sistema, o estado de equilíbrio entre duas fases pode ser descrito pelas equações apresentadas de seguida [36].

$$T_{\text{líquido}} = T_{\text{vapor}} \quad ; \quad p_{\text{líquido}} = p_{\text{vapor}} \quad ; \quad G_{\text{líquido}} = G_{\text{vapor}}$$

Nas equações acima, P e T representam a pressão e a temperatura, respetivamente, para cada fase e G é a energia livre de *Gibbs*, também designada por potencial químico, quando a pressão é constante. Para haver equilíbrio entre duas (ou mais fases), é necessário que sejam verificadas as condições de equilíbrio dos três tipos, apresentadas acima: térmico, mecânico e termodinâmico [25]. Além disso, na condição de equilíbrio químico, a soma de todos os potenciais é zero e a energia livre de *Gibbs*, G , está no mínimo, isto é, $\Delta G_r^0 = 0$.

Neste sentido, havendo equilíbrio térmico, não existem fluxos de calor entre as fases e, por isso, as temperaturas das duas fases são iguais. Por sua vez, se houve equilíbrio mecânico, então existe um balanço de forças entre o líquido e o vapor, o que determina a igualdade de pressões entre as duas fases mencionadas. Havendo equilíbrio termodinâmico entre a fase líquida

e a fase de vapor, a quantidade do componente i que é vaporizada, por unidade de tempo, é igual à quantidade que condensa. Isto implica que não existe variação na composição dos componentes da mistura em ambas as fases, que estão à mesma pressão e à mesma temperatura [20, 25].

Para cada componente numa mistura é possível proceder à elaboração de um diagrama de equilíbrio líquido-vapor. Esse gráfico pretende representar a fração molar de líquido, X , no eixo horizontal e a fração molar de gás, Y , no eixo vertical. Como exemplo para o estudo desta dissertação, tem-se, na Figura IV.1 do Anexo IV, um diagrama VLE correspondente ao sistema DMAC/H₂O, que será abordado no Capítulo 3 [50].

2.3.4 Andares de Equilíbrio

Os andares de equilíbrio devem assegurar um contacto íntimo entre ambas as fases (líquida e vapor), por forma a proporcionar uma grande interface entre as mesmas, promovendo assim uma eficiente transferência de massa.

Os cálculos de uma destilação em andares de equilíbrio envolvem a resolução simultânea das equações dos balanços de massa e de energia, bem como das relações de equilíbrio [24].

Nas primeiras abordagens deste tipo de cálculo, desenvolvidas por *Sorel*, as equações eram resolvidas por tentativas, o que fazia com que estes métodos fossem lentos e muito trabalhosos. Mais tarde, *Ponchon* e *Savarit*, desenvolveram um método gráfico a partir da análise de *Sorel* [25]. Posteriormente, *Lewis* verificou que as entalpias de vaporização eram aproximadamente constantes e, como tal, era razoável admitir que os caudais de vapor e de líquido eram constantes, ou seja, cada um dos caudais que abandonava cada andar de equilíbrio respetivo, eram iguais [25].

A partir desta simplificação, *McCabe* e *Thiele* desenvolveram um novo método gráfico que, pela sua facilidade de execução e simplicidade, revolucionou os cálculos associados às colunas de destilação, nomeadamente no que concerne ao cálculo do número de andares de equilíbrio. Este método baseia-se, então, na resolução gráfica das equações dos balanços às secções de retificação (secção da coluna que fica acima da alimentação, também designada por zona de enriquecimento), de esgotamento (secção da coluna que fica abaixo da alimentação, também designada por zona de empobrecimento) e de alimentação, obtidas anteriormente por *Lewis*, usando para tal um diagrama $y-x$, e no qual estas linhas operatórias são retas [21, 22]. A Figura 2.5 exemplifica as secções de uma coluna de destilação [19].

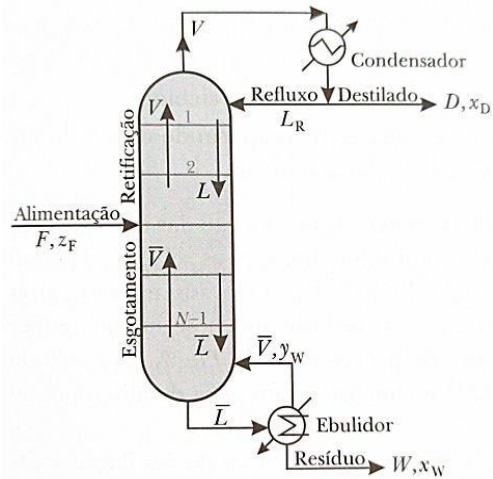


Figura 2.5 - Esquema de uma Coluna de Destilação [25]

Relativamente ao estudo da presente dissertação, a mistura é constituída por três compostos: dimetilacetamida, ácido acético e monometilacetamida. Neste sentido, teoricamente este método gráfico não se pode aplicar a misturas não binárias. No entanto, segundo *Coulson*, este método pode ser aplicado tendo por base dois conceitos: o conceito de composto de chave leve e o de composto de chave pesada [25, 36].

Neste sentido, como se trata de uma mistura multicomponente (dois ou mais compostos), devem ser escolhidos os dois compostos chave entre os quais é desejado que seja feita a principal separação. Assim, o componente leve deve ser aquele que se pretende manter fora do produto obtido no fundo da coluna, enquanto o componente pesado é aquele que se pretende manter fora do produto obtido no topo da coluna. Por sua vez, os componentes não-chave que possam surgir tanto no topo, como no fundo da coluna são designados por componentes não distribuídos, isto é, dizem respeito àqueles que não estão presentes, de forma significativa na mistura de líquidos [36].

2.4 Simulação de Processos Químicos

O conceito de simulação tem apresentado alguma evolução ao longo do tempo. Inicialmente, *Silva* e *Muntz* consideravam-na uma simples implementação de uma descrição detalhada e, posteriormente, *Thome* acrescenta a esta noção, que a simulação pode ser utilizada para se obter informações sobre um dado sistema em estudo. Por outro lado, no âmbito da engenharia química, em 1973, *Perry* e *Chilton* definiram que este termo se referia à criação de um modelo abstrato, que pudesse representar um processo químico, já existente ou totalmente novo [24]. Este deveria ser capaz de fornecer as respostas do processo real, permitindo também verificar o seu comportamento face à alteração de diversas variáveis e, conseqüentemente, avaliar eventuais melhorias processuais.

Os simuladores de processos químicos constituem uma ferramenta tecnológica essencial, baseada em modelos termodinâmicos, através da qual é possível o design e desenvolvimento, bem como a determinação da operabilidade de equipamentos que integram a generalidade das indústrias na área da química.

Desta forma, os *softwares* de simulação de processos químicos são de extrema importância, na medida em que permitem otimizar processos a nível industrial (melhorando a produção, reduzindo custos de operação e impacto ambiental, etc.), mais concretamente, em relação à destilação, permite a elaboração eficaz e rigorosa de um projeto de estruturas de destilação, a fim de promover as separações de misturas químicas [30].

Para a simulação do processo químico desta dissertação utiliza-se o simulador *Aspen Plus 11.1*, especificamente direcionado para as indústrias de refinação e petroquímica. Este software é um simulador de processos amplamente utilizado na indústria química por apresentar grande aplicabilidade, uma vez que possibilita o desenvolvimento do estudo de conceção, a sua otimização e posterior acompanhamento [31]. Além disso, tem a capacidade de lidar com processos nos estados sólido, líquido e gasoso e utiliza os melhores modelos termodinâmicos, de acordo com as propriedades físicas do processo em estudo. De acordo com a *AspenTech* (2014), este programa pode ser utilizado nomeadamente para melhorar a produtividade e reduzir custos, reduzir o consumo de energia e a emissão de gases do efeito de estufa, melhorar o rendimento e qualidade dos produtos finais, otimizar as operações, entre outros [31].

Para executar uma simulação no simulador *Aspen Plus 11.1* é necessário especificar os componentes químicos do processo (que pode ser efetuado através do seu banco de dados – *U.S. National Institute of Standards and Technology* – NIST), escolher os modelos termodinâmicos apropriados que permitam representar as propriedades dos compostos puros e das suas respetivas misturas, definir a configuração de um diagrama de operações e especificar caudais, bem como condições operatórias e termodinâmicas das mesmas [32].

A escolha do modelo termodinâmico apropriado a ser implementado é fundamental para garantir a fiabilidade dos resultados obtidos. É de notar que existem modelos termodinâmicos que utilizam, de acordo com o sistema em estudo, equações de estado ou métodos baseados em coeficientes de atividade, sendo que estes últimos apresentam usualmente bons desempenhos. Assim, como exemplos, têm-se o *Non-Random-Two-Liquid* (NRTL), o *Universal Functional Activity Coefficient* (UNIFAC) e o *Universal Quasichemical Activity Coefficient* (UNIQUAC). De realçar que estes são os mais indicados para sistemas químicos não ideais [26]. Por outro lado, em relação aos métodos que utilizam equações de estado e que são indicados para sistemas a altas pressões, têm-se *Peng Robinson* (PEN-ROB), *Redlich-Kwong Soave* (RK-SOAVE), entre outros [33, 35].

Tendo em vista todos estes métodos e por forma a facilitar a escolha do modelo termodinâmico mais apropriado para o caso em estudo, pode recorrer-se ao diagrama apresentado nas Figuras II.1 e II.2 do Anexo II. Estes diagramas incluem as principais etapas de decisão [48].

Quando se trata de sistemas não ideais, que é o caso de estudo desta dissertação, as equações de estado possuem determinadas limitações e, por isso, nestes casos, aconselha-se a utilização dos modelos UNIFAC, WILSON ou NRTL. O método UNIFAC é um sistema semi-empírico para a previsão do coeficiente de atividade não eletrolítica, em misturas não ideais, quando não se tem conhecimento dos parâmetros binários. A equação de Wilson, por sua vez, consegue, de uma forma consistente, prever o comportamento de sistemas multicomponentes, a partir dos respetivos parâmetros binários [34, 35].

Por outro lado, o modelo NRTL tem a capacidade de representar sistemas de equilíbrio líquido-líquido, líquido-vapor e líquido-líquido-vapor, para líquidos totalmente ou parcialmente miscíveis. Por esta razão, tornou-se o modelo mais utilizado atualmente, uma vez que é facilmente adaptado a sistemas não ideais [34, 35].

A simulação de parte Processo SM (integrado na área de recuperação de solvente, como anteriormente referido) tem como objetivo aumentar a pureza e posterior recuperação do composto DMAC, compreendendo o comportamento da coluna de destilação, que representa o revaporizador de MMAA na fábrica, de acordo com algumas variações que podem ocorrer ao longo do processo produtivo.

2.5 Projeto de uma Nova Coluna de Enchimento

O projeto de uma nova coluna de enchimento deve ser feito com o máximo rigor, por forma a garantir que este equipamento de contacto gás-líquido assegura um bom contacto entre as duas fases. Isto, para promover eficientemente a transferência de massa ou, se for o caso, a transferência simultânea de calor e de massa, para obter o grau de separação desejado.

No caso concreto deste estudo, o projeto para uma nova coluna de enchimento pretende representar uma coluna de destilação que, por sua vez, diz respeito à coluna de remoção de MMAA instalada na unidade fabril. Assim, um dos pontos de partida para o projeto de uma nova coluna de destilação passa por saber a especificação do produto de topo e/ou de fundo (nomeadamente pureza necessária e/ou recuperação pretendida) para uma determinada mistura de alimentação, com composição conhecida. Além disso, é necessário saber o caudal de entrada e o estado térmico a uma determinada pressão e temperatura [27].

Todavia, antes de perceber o procedimento acima é necessário definir as bases para este projeto, que passam pela definição do tipo de coluna e do tipo de enchimento.

2.5.1 Bases do Projeto

Tipo de Coluna

O primeiro passo requer a escolha do tipo de equipamento. Existe uma vasta variedade de colunas, destacando-se, de entre as mais frequentes, as de pratos, de bolhas, de agitação mecânica, de pares molhadas e de enchimento [22]. Na maior parte dos casos, e sempre que possível, a escolha é feita entre colunas de pratos e colunas de enchimento.

Numa coluna de pratos, o vapor ascendente e o líquido descendente estão em contacto através de estágios, isto é, através do constante contacto entre duas fases em contracorrente, em condições de corrente cruzada. Tendo em vista que o vapor e o líquido colocados em contacto abandonam o prato antes de atingir o equilíbrio, o número de pratos reais deve preferencialmente exceder o número de estágios de equilíbrio ou de pratos teóricos necessários, por forma a alcançar uma dada separação especificada [27]. Desta forma, a altura resultante para uma coluna deste tipo vai depender do espaçamento entre o número de pratos reais colocados na coluna, que pode diferir tendo em conta a secação da coluna.

Por sua vez, as colunas de enchimento são amplamente utilizadas na indústria química e petrolífera, quando se trata de operações de destilação [28]. Numa coluna de enchimento, a transferência de massa ocorre continuamente através de um fluxo em contracorrente do líquido e do vapor, sendo que a eficiência é geralmente expressa como a altura do leito que gera alteração na composição e que é equivalente à altura do prato teórico (HETP) [27].

Uma coluna de enchimento consiste tipicamente numa coluna cilíndrica preenchida com uma secção de enchimento específico (como partículas ou um conjunto estruturado). O objetivo deste enchimento é manter duas fases distintas em contato (por exemplo, um gás e um líquido). Normalmente, o líquido molha o enchimento e forma um filme na superfície do enchimento. O gás, por sua vez, passa pelo espaço livre restante [26].

Neste tipo de coluna, a variação de composição é contínua ao longo de todo o comprimento da coluna, não existindo andares de equilíbrio discretos [25]. Uma grande vantagem da coluna de enchimento em relação à coluna de pratos passa pela redução da pressão ao longo da coluna, bem como a queda de pressão que também é inferior [29]. Além disso, a acumulação de líquido numa coluna de enchimento é inferior, o que pode ser um detalhe importante se a coluna contiver compostos que se degradam facilmente a tempos de residência elevados [29].

Tendo em conta estas características, esta coluna torna-se a mais indicada para compostos orgânicos (como a DMAC) e para compostos corrosivos (como o AC), uma vez que permitem alcançar menores perdas de cargas e diâmetros mais reduzidos, sendo, por isso, mais rentáveis

[36]. Neste sentido e, no caso do trabalho em estudo, a coluna atualmente instalada é de enchimento e, por isso, este primeiro passo está já definido.

Tipo de Enchimento

O objetivo de colocar enchimento no interior de uma coluna passa por proporcionar um contacto mais íntimo entre as duas fases, aumentando, dessa forma, a área superficial de transferência de massa. Simultaneamente, o enchimento escolhido deve assegurar uma boa drenagem do líquido e apresentar uma perda de carga para o vapor, tão baixa quanto possível, para garantir o correto funcionamento [36].

Além do que foi mencionado no parágrafo acima, há outros fatores que podem ser tidos em conta aquando da escolha do enchimento. A Equação 2.1 apresenta o cálculo, em m^{-1} , da superfície específica do enchimento, S_B , onde S representa a superfície específica da partícula e e é a fração de vazio [26].

$$S_B = (1 - e) \times S \quad (2.1)$$

Onde S , em m^{-1} , representa a superfície de uma esfera, pelo que é dado por $S = 6/d$, na qual d diz respeito ao diâmetro do enchimento [26]. Não obstante, também pode ser tido em conta o fator de empacotamento, F , do enchimento, em m^{-1} , e que vem dado pela Equação 2.2.

$$F = \frac{S_B}{e^3} \quad (2.2)$$

O coeficiente de permeabilidade, B , pode também ser avaliado, sendo que é feito através da lei de Darcy, dada pela Equação 2.3 [26].

$$u = \frac{B}{\mu} \times \frac{(-\Delta P)}{l} \quad (2.3)$$

Onde u representa a velocidade média do fluido em m/s, μ é a viscosidade do fluido em cP, $(-\Delta P)$ diz respeito à queda de pressão em atm e l a espessura do leito em cm. O coeficiente de permeabilidade vem dado pela Equação 2.4, em que K'' é uma constante adimensional e que depende da estrutura do leito [26].

$$B = \frac{1}{K''} \times \frac{e^3}{S_B^2} \quad (2.4)$$

Daqui é possível aferir que quanto maior for o espaço vazio, e , e menor for a superfície específica do enchimento, S_B , maior é o coeficiente de permeabilidade, isto é, maior é a capacidade do enchimento para suportar o líquido no interior da coluna.

Neste sentido, o enchimento escolhido pode ser constituído por pequenas peças de diferentes formas, dispostas aleatoriamente na coluna (a que se dá o nome de enchimento

aleatório) ou por blocos compactos com uma estrutura bem definida, podendo ser plásticos, metálicos ou cerâmicos (a que se dá o nome de enchimento estruturado). As colunas com enchimentos aleatórios ou estruturados geram uma área de transferência de massa no seu interior, que é possível através da grande área superficial na qual o líquido pode transferir calor e massa para o vapor [29].

O enchimento estruturado tem uma origem mais recente e está disponível sob várias formas e dimensões, sendo que é dobrado e disposto de uma forma regular, permitindo a fornecer uma distribuição gás-líquido mais uniforme. Este tipo de enchimento, apesar de apresentar perdas de carga menores, quando comparado com os enchimentos aleatórios, tem custos superiores associados [25]. Além disso, apresentam menor resistência à corrosão, o que neste caso é um ponto crítico, já que um dos compostos em estudo é o ácido acético [29].

Por sua vez, o enchimento aleatório tem vindo a sofrer modificações e melhoramentos, existindo já uma grande variedade de formas, dimensões e materiais. Assim, identificam-se atualmente três gerações de enchimento. As peças das primeira e segunda gerações, são as mais comuns e tradicionais e incluem os anéis de *Raschig*, as selas de *Berl* e os anéis de *Pall*, representadas na Figura I.1 do Anexo I [36]. Por outro lado, a terceira geração de enchimentos produziu uma grande variedade de formas e materiais e que têm vindo a substituir as peças tradicionais, já que apresentam maiores áreas específicas e, conseqüentemente, maiores áreas de transferência de massa [25].

Os materiais de qualquer tipo de enchimento devem ser escolhidos, tendo por base a aplicação final a que se destinam. Desta forma, se o vapor ou o líquido forem misturas corrosivas, deve optar-se por um enchimento em aço inoxidável, tendo, no entanto, em vista que este material é cinco a seis vezes mais caro que o aço carbono [25]. Além disso, os enchimentos em metal são os que apresentam maior eficiência de separação [39].

Em alternativa, pode-se usar um material cerâmico, já que apresenta uma excelente resistência à corrosão face a compostos orgânicos e inorgânicos, suporta temperaturas até cerca de 1800°C e é muito menos dispendioso [39]. Porém este tipo de enchimento tem o inconveniente de ser mecanicamente frágil e muito pesado [25].

Mais recentemente, o plástico começou também a ser utilizado como material de enchimento. Todavia, apesar de ser eficiente e ter boa resistência à corrosão, o plástico pode ser danificado na presença de alguns compostos orgânicos e só pode ser utilizado até determinadas temperaturas, porque a elevadas temperaturas pode provocar perda de estabilidade e envelhecimento do mesmo [25, 39].

Por fim, relativamente à escolha das dimensões do enchimento, devem ser consideradas algumas possibilidades, tendo em vista o fator desempenho/preço. Assim, as dimensões dos enchimentos aleatórios situam-se entre 6 e 89 mm e a razão entre os diâmetros da coluna e do enchimento devem ser, sempre que possível, superiores a 15/1 [25].

2.5.2 Dimensionamento da Coluna

Após a escolha dos parâmetros acima mencionados, a etapa seguinte é o dimensionamento da coluna, ou seja, a determinação do diâmetro e altura necessários para efetuar a correta separação de compostos pretendida. Tal como referido anteriormente, numa coluna de enchimento, a transferência de massa ocorre entre o líquido e o vapor ao longo das zonas de enchimento da mesma. A eficiência deste processo depende de alguns fatores, nomeadamente a carga da coluna e a distribuição do líquido ao longo desta [25].

A quantidade de líquido presente no interior da coluna, a um determinado momento, é designada por retenção total (*hold-up*), sendo que é esta a quantidade efetivamente necessária para assegurar a circulação do líquido [25, 36]. Este *hold-up* total aumenta com o caudal de líquido, sendo independente do caudal de vapor até ao ponto de carga, que representa o ponto a partir do qual parte do líquido fica retido na coluna, diminuindo a operacionalidade da mesma [37].

Assim, por outras palavras, o ponto de carga diz respeito à velocidade superficial de vapor acima da qual o *hold-up* total aumenta drasticamente, à medida que os espaços vazios na coluna vão sendo preenchidos pelo líquido [25, 37]. Abaixo do ponto de carga, a fase de vapor é a fase contínua. Por sua vez, acima deste ponto inicia-se a acumulação de líquido na coluna, que substitui o vapor, provocando um aumento acentuado da queda de pressão no leito da coluna. Ao se atingir uma velocidade superficial de vapor para a qual os vazios da coluna estão totalmente preenchidos com líquido (fase de líquido é a fase contínua), esta passa a funcionar como uma coluna de borbulhamento, totalmente inundada e na qual é difícil operar com estabilidade, devido ao contínuo aumento da queda de pressão [25, 36].

Neste sentido, é importante e desejável manter a coluna com um elevado *hold-up*, sem, no entanto, ultrapassar o ponto de carga. Dessa forma, é possível garantir uma correta agitação da camada de líquido que cobre a superfície do enchimento, que se torna importante quando a fase líquida controla a transferência de massa, que é o caso em estudo. Para assegurar uma boa distribuição de líquido sobre o enchimento, o caudal de entrada deve ser relativamente alto e o diâmetro da coluna deve ter cerca de oito vezes a dimensão das peças de enchimento [25].

Assim, o diâmetro da coluna pode ser calculado com base no critério de inundação ou no critério de perda de carga aceitável [25]. Para tal, existem equações empíricas e representações gráficas que permitem correlacionar diferentes parâmetros até ser possível obter o diâmetro da

coluna, adequado aos caudais com os quais se pretende operar. Este tópico será abordado com mais detalhe no Capítulo 3 (Secção 3.5) desta dissertação.

Sendo as colunas de enchimento um equipamento de contacto diferencial contínuo, é importante referir que as mesmas não possuem andares fisicamente distintos como acontece com as colunas de pratos. No entanto, a análise às colunas de enchimento pode ser feita tendo por base o conceito de andar de equilíbrio, no qual se assume que a zona empacotada da coluna é hipoteticamente dividida num determinado número de segmentos com altura igual e que funcionam como andar de equilíbrio [25]. Esta abordagem não é uma descrição rigorosa e real do que acontece na coluna, pelo que deve ser utilizada apenas para obter valores indicativos da altura de enchimento, recorrendo ao conceito empírico de HETP.

A altura de cada segmento hipotético referido abordado acima e que atua com andar de equilíbrio designa-se por altura equivalente de um prato teórico, HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*) [25, 36]. Assim, a altura da coluna, z , é obtida multiplicando o valor de HETP pelo número de pratos (andares) de equilíbrio, que pode ser calculado pelo Método de McCabe Thiele [25].

Neste sentido, HETP diz respeito à altura de enchimento necessária para se conseguir a mesma variação de composição que se obtém num andar de equilíbrio [25]. Todavia, se não houver base teórica, o conceito de HETP só é útil para efetuar cálculos preliminares da altura das colunas de enchimento.

Tendo em vista o que foi referido acima, a abordagem alternativa ao cálculo da altura envolve equações dos conceitos de transferência de massa. Estes conceitos desempenham um papel de relevante importância em engenharia química, já que servem de base à maioria dos projetos de dimensionamento de equipamentos. Assim, a estimativa da altura de uma coluna usando o conceito de “Unidade de Transferência” é provavelmente o método mais sólido teoricamente e o que permite uma melhor interpretação do desempenho da mesma [38].

A grande maioria das correlações desenvolvidas e usadas para calcular os coeficientes de transferência de massa neste tipo de colunas baseia-se na teoria da penetração. É também importante referir que estas correlações podem surgir sob essa forma de coeficientes ou sob a forma de valores de H_y e H_x , como será abordado no Capítulo 3 [25].

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são enunciados os materiais utilizados na realização da parte prática do tema em estudo, disponíveis no laboratório da SGL Composites, S.A. Além disso, explicam-se os métodos e/ou procedimentos realizados no que concerne à validação do método experimental, ao *Aspen Plus* e cálculos relacionados.

3.1 Ensaios Laboratoriais de Cromatografia Gasosa

Antes de proceder aos ensaios de destilação e posterior simulação no software *AspenPlus 11.1*, que consiste na parte essencial da tese, foi necessário traçar as retas de calibração dos três compostos a serem utilizados: ácido acético, dimetilacetamida e monometilacetamida. As retas de calibração têm como objetivo poder verificar e quantificar os três compostos mencionados, nos ensaios de destilação que foram realizados posteriormente.

Na realização dos ensaios de cromatografia gasosa, foi necessário recorrer ao seguinte material disponibilizado pelo Laboratório:

- Balança analítica com precisão de 0,0001 g (*Mettler Toledo Classic Plus*);
- Balões volumétricos;
- Esguicho de água DIW2 (proveniente da fábrica);
- Pipetas graduadas e volumétricas;
- Pipetas descartáveis graduadas de 10mL;
- Suporte para *vials*;
- *Vials* de vidro transparente de 2mL

O equipamento para GC é constituído por várias partes, designadamente o gás de arraste (neste caso, utiliza-se azoto), um controlador de fluxo, um forno, uma coluna capilar *Restek MXTWax* (fase estacionária de *Carbowax*), um injetor automático, os detetores FID e um *software* de aquisição dos dados. Neste caso, para a aquisição de dados por este equipamento foi utilizado o *software* Clarity.

Para preparação das soluções e posterior análise cromatográfica, são utilizados os seguintes solventes/reagentes, disponíveis no Laboratório:

- Ácido Acético (Glacial) 100% (*EMSURE*, 99,8% de pureza)
- N,N-dimetilacetamida (*EMSURE*, 99,9% de pureza)
- Monometilacetamida (*EMSURE*, 99,9% de pureza)

Neste tipo de ensaios é importante ter uma amostra padrão, isto é, uma amostra de referência que contenha um dos analitos de interesse. Neste trabalho, foi utilizado o método do padrão externo, no qual se recorreu a um padrão de 20 ppm do composto DMAC (feito pelos analistas do Laboratório), por forma a corrigir erros sistemáticos e aleatórios. Este método tem por base a injeção separada da amostra e do padrão e a posterior identificação do composto desejado é feita através da comparação de uma determinada característica. Em cromatografia, por exemplo, o uso do padrão externo serve para certificar se realmente se estão a obter picos no tempo de retenção correto, ou até para se verificar problemas no detetor.

Assim, foram preparados padrões com diferentes concentrações, tendo partido de uma solução-mãe, com uma determinada concentração, para cada composto, como se apresenta na Tabela 3.1. Para se proceder ao cálculo das diluições, utiliza-se a equação abaixo indicada, de modo a calcular qual o volume a retirar da solução-mãe e obter a gama de concentrações.

$$C_A \times V_A = C_B \times V_B \quad (3.1)$$

Em que:

C_A – concentração da solução padrão de partida (ppm)

V_A – volume da solução padrão de partida (mL)

C_B – concentração que se pretende obter (ppm)

V_B – volume final da solução (mL)

Tabela 3.1 - Padrões Preparados para Cromatografia Gasosa

	Ácido Acético Glacial (ppm)	Dimetilacetamida (ppm)	Monometilacetamida (ppm)
Solução-Mãe	10 000	10 000	1000
Padrão 1	1	1	1
Padrão 2	2	2	2
Padrão 3	5	5	5
Padrão 4	10	10	10
Padrão 5	25	25	25
Padrão 6	50	50	50
Padrão 7	100	100	100
Padrão 8	150	250	250
Padrão 9	200	----	300
Padrão 10	250	----	400
Padrão 11	----	----	500

3.2 Validação do Método Experimental

A validação de um método experimental é imprescindível para garantir uma correta utilização do mesmo, sendo, por isso, necessário que o Laboratório disponha das condições necessárias para poder obter os resultados com a máxima qualidade.

Neste sentido, para o presente trabalho foram avaliados alguns parâmetros para garantir a validação do método de cromatografia gasosa. Assim, os parâmetros analisados, segundo o documento “Guia Relacre 13”, foram a Gama de Trabalho/Linearidade e os Limiares Analíticos (Detecção e Quantificação) [15]. Este documento tem como finalidade estabelecer as linhas de orientação a seguir pelos Laboratórios Químicos que pratiquem métodos internos de ensaio.

3.2.1 Curvas de Calibração

A calibração pretende mostrar a forma como uma resposta dum sistema de medida se relaciona com uma concentração ou quantidade de uma dada substância conhecida. Para a correta construção de uma curva de calibração, o analista deve preparar uma série de soluções padrão, nas quais a concentração do composto é conhecida e, posteriormente, analisá-las num equipamento analítico, nas mesmas condições das amostras a analisar [15].

De seguida, deve ser construído um gráfico de calibração que represente o sinal de resposta do equipamento em função da concentração do analito. No estudo em causa, efetuou-se uma regressão linear, na qual a variável dependente, y , representa a área do pico e a variável independente, x , representa a concentração dos diferentes padrões, para cada composto. Torna-se importante referir que, são recomendados pelo menos dez pontos de calibração, não devendo ser em número inferior a cinco. Além disso, os padrões de calibração devem distribuir-se equitativamente pela gama de trabalho e o modelo de regressão linear só é válido quando o valor do coeficiente de determinação linear é superior a 0,995 [15].

3.2.2 Gama de Trabalho

A gama de trabalho corresponde ao intervalo de concentrações, no qual é demonstrado que a concentração pode ser determinada com precisão, exatidão e linearidade. Nos casos em que se utiliza uma metodologia que envolve a concretização de uma curva de calibração, a gama de trabalho pode ser avaliada pelo teste da homogeneidade de variâncias [41].

Para tal, são determinadas as variâncias associadas ao primeiro e ao último padrão, respetivamente, recorrendo às fórmulas apresentadas a seguir:

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{N_i - 1} \quad (3.2)$$

Sendo,

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{N_i} \quad (3.3)$$

Aplicadas para $i = 1$ e $i = 10$ e sendo i o número do padrão, j o número de repetições efetuadas para cada padrão e n o número de leituras dos padrões.

Por sua vez, as variâncias são testadas, através do cálculo do teste F (Distribuição F de Fisher) para verificar se existem ou não diferenças significativas entre elas, nos limites da gama de trabalho. Para esse cálculo recorre-se às equações apresentadas de seguida.

$$F = \frac{s_{10}^2}{s_1^2}, \text{ se } s_{10}^2 > s_1^2 \quad \text{ou} \quad F = \frac{s_1^2}{s_{10}^2}, \text{ se } s_1^2 > s_{10}^2 \quad (3.4)$$

Após o cálculo do valor de F , compara-se este valor com o valor tabelado da Distribuição de Fisher, considerando $n - 1$ graus de liberdade e um nível de confiança de 95% ou 99%. Assim, se $F \leq F_{critico}$ tem-se que as diferenças de variância não são significativas e, por isso, a gama de trabalho em estudo encontra-se bem ajustada. Caso contrário, com $F > F_{critico}$, as diferenças são significativas e, como tal, a gama de trabalho deve ser reduzida [15, 41].

3.2.3 Linearidade

A linearidade pode ser definida como a capacidade que o método tem em fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração da substância em estudo, dentro de uma determinada gama.

Para avaliar este parâmetro, é comumente utilizada a representação gráfica da função, com a respetiva análise do coeficiente de determinação, r^2 . Todavia, o valor deste coeficiente apenas permite avaliar se a reta é apropriada como modelo matemático, ou seja, não indica a linearidade, mas somente indica se existe, ou não, uma boa correlação entre os pontos experimentais [15, 41].

Assim, por forma a proceder a uma boa análise da linearidade, podem ser realizados testes paralelamente à análise do coeficiente de correlação, nomeadamente o Teste de RIKILT. Este permite a análise da linearidade de cada ponto experimental utilizado na reta de calibração. Para a aplicação deste teste, é determinada a razão entre cada sinal instrumental (Y_i , que no estudo representa a área de cada pico) e a respetiva concentração (X_i), bem como o valor médio dessa razão. A equação é apresentada de seguida. Torna-se importante realçar que o valor médio da razão é considerado 100%, quando se trata de uma linearidade perfeita [42].

$$\frac{Y_i/X_i}{\text{Valor Médio } (Y_i/X_i)} \times 100 \quad (3.5)$$

Para poder assegurar a linearidade numa determinada gama de trabalho, definiu-se que os valores não devem apresentar um desvio superior a 10%, ou seja, os valores devem estar compreendidos entre 90% e 110%. No caso em que existam valores fora deste intervalo, os mesmos devem ser rejeitados e o teste de RIKILT novamente aplicado à gama reduzida [42].

3.2.4 Limiares Analíticos

Quando se trabalha com concentrações relativamente baixas (nomeadamente, na ordem dos ppm) torna-se relevante proceder ao cálculo dos limiares analíticos. Estes permitem identificar a concentração mínima a partir da qual é possível detetar ou quantificar o analito em estudo [15]. Existem diversas formas para proceder ao cálculo destes limites, no entanto, quando se trata de uma calibração linear, podem ser calculados através do declive da reta e do desvio padrão residual [41].

3.2.4.1. Limite de Detecção

O limiar de deteção corresponde ao teor mínimo medido, a partir do qual é possível detetar a presença do analito, com uma certeza estatística razoável. Por outras palavras, este corresponde à mais pequena quantidade de substância a analisar que pode ser detetada numa amostra, mas não necessariamente quantificada como valor exato [15].

No entanto, é importante referir que uma leitura inferior ao limite de deteção não significa a ausência do analito em estudo, apenas se pode afirmar que a concentração do componente em causa será inferior a um dado valor [15].

Como, no presente estudo, se trabalha com uma calibração linear, então o limite de deteção pode ser calculado com recurso à fórmula a seguir, que tem por base o desvio padrão residual, $S_{y/x}$.

$$L. D. = \frac{3,3 \times S_{y/x}}{b} \quad (3.6)$$

Sendo que o padrão residual é dado por:

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - (a + bx_i))^2}{N - 2}} \quad (3.7)$$

Onde a representa a ordenada na origem da reta de calibração, b representa o declive dessa reta, N o número de leituras dos padrões utilizados, x_i a concentração e y_i o sinal instrumental.

3.2.4.2. Limite de Quantificação

O limite de quantificação corresponde à menor concentração medida a partir da qual é possível quantificar o analito em estudo, com uma determinada exatidão e precisão [15].

Caso o estudo envolva a utilização de uma reta de calibração, este limite é determinado através de uma equação semelhante à anterior, havendo apenas diferença no valor de K , que passa a 10, pois segundo as recomendações da IUPAC, o coeficiente de variação (que corresponde ao quociente entre o desvio padrão e a média dos valores encontrados) para estes padrões não deve exceder 10%. Desta forma, o valor deste limite calcula-se através da equação seguinte [15, 42].

$$L.D. = \frac{10 \times S_{y/x}}{b} \quad (3.8)$$

3.3 Ensaios Laboratoriais de Destilação

Os ensaios de destilação realizados no Laboratório da empresa tiveram como objetivo simular o que ocorre no revaporizador de MMAA, instalado na Área SR da fábrica, que atua como uma coluna de destilação, que visa purificar o máximo possível composto DMAC. Além disso, pretendia-se verificar a existência, ou não, de pontos azeotrópicos na mistura que entra na coluna e que é constituída por DMAC, MMAA E AC, através da elaboração de curvas de equilíbrio.

Para tal, o material utilizado para a execução destes ensaios, disponibilizado mais uma vez pelo Laboratório, enumera-se de seguida:

- Alonga;
- Balão de destilação com três tubuladuras (suporta até 1L);
- Cabeça de destilação;
- Condensador de *Liebig* (constituído por um tubo externo e um tubo interno);
- *Erlenmeyers* de 50mL;
- Mangueiras de látex (destinadas à entrada e saída de água do condensador);
- Placa de aquecimento *ITA Instruments*;
- Suporte Universal (incluindo garra e noz);
- Suportes/adaptadores para termómetro;
- Termómetros (leitura possível até 250°C);

O esquema representativo desta montagem para realizar os ensaios encontra-se na Figura 3.1, apresentada de seguida. Aqui, é importante referir que, uma vez que se trabalha a temperaturas elevadas (algumas próximas dos 200°C) e com compostos com cheiros muito característicos, se deve realizar os ensaios numa *hotte*, garantindo que a ventilação se encontra sempre ligada. Além disso, deve-se verificar se a *hotte* tem disponível uma torneira de água onde se possam ligar as mangueiras, uma vez que o condensador precisa de entrada e respetiva saída de água para o seu correto funcionamento.



Figura 3.1 - Esquema de Montagem da Destilação Laboratorial

No que diz respeito às soluções preparadas para estes ensaios, é importante reforçar que se utilizaram os mesmos reagentes mencionados no subcapítulo referente à cromatografia. Além disso, destaca-se que os ensaios foram feitos em descontínuo, ou seja, após a recolha da primeira fração, para um *erlenmeyer*, foi necessário deixar arrefecer a mistura no interior do balão para se poder retirar a fração de líquido. Tal ocorreu, uma vez que a utilização de pipetas de vidro não é aconselhada a temperaturas muito elevadas, dado que afeta a sua calibração.

Tendo isto em conta, foram assim realizados 4 ensaios distintos:

- **DMAC + H₂O**: para o primeiro ensaio colocou-se no balão de destilação 500mL de água desionizada, do tipo DIW2, e deixou-se destilar 50mL da mistura para um *erlenmeyer* (que representa a fração de vapor) ; seguidamente ao arrefecimento da mistura, retirou-se também 50mL do balão (que representa a fração de líquido) e adicionou-se a este 100mL de DMAC, por forma a repor a quantidade total retirada, mantendo sempre o volume inicial dentro do balão ; o procedimento realizado foi igual até que a última fração de vapor atinga a temperatura de ebulição do composto menos volátil, neste caso, a DMAC;

- **DMAC + MMAA**: neste segundo ensaio, começou-se com 500mL de DMAC no balão de destilação e o procedimento foi idêntico ao descrito no ensaio anterior, sendo que se foi repondo com 100mL de MMAA ; neste caso, também a última fração a ser recolhida deverá corresponder à temperatura de ebulição da MMAA;

- **DMAC + AC + MMAA**: o terceiro ensaio efetuado iniciou-se com 90% de DMAC e 10% de AC, perfazendo o mesmo volume de 500mL e, tal como anteriormente, foi-se adicionando 100mL de MMAA, após cada fração recolhida até atingir o seu ponto de ebulição;

- **Amostra da Fábrica:** o último ensaio de destilação realizou-se a uma amostra de 500mL da fábrica, proveniente da cauda da coluna do revaporizador de MMAA, forma a poder comparar e validar com o ensaio anterior ; o procedimento efetuado foi idêntico aos anteriores.

Em todos os ensaios supramencionados foi necessário fazer diluições às várias frações de vapor e de líquido recolhidas, por forma a que as concentrações dos três compostos pudessem ser analisadas e lidas no cromatógrafo. Tal foi necessário para que não houvesse saturação da coluna capilar no interior do cromatógrafo, mas também para que as concentrações devolvidas no programa estivessem na gama de trabalho de cada uma das retas de calibração.

Posteriormente, para cada um dos ensaios foi necessário elaborar a respetiva curva de equilíbrio, em função do composto DMAC, visto ser este o composto de interesse em estudo na presente dissertação.

3.3.1 Número de Andares de Equilíbrio

O número de andares de equilíbrio da coluna de destilação instalada na unidade fabril foi calculado tendo por base o método gráfico de *McCabe Thiele*, enunciado no Capítulo 2. Tal como foi referido nesse capítulo, quando se trata de misturas multicomponentes, como é o caso de estudo, pode ser utilizado este método, no entanto utilizando uma abordagem diferente.

Assim, foram selecionados os dois compostos chave, entre os quais é desejado fazer a separação: o componente chave leve, que é a DMAC, e que corresponde ao composto que se deseja obter no topo da coluna, enquanto o componente chave pesada, que é a MMAA, diz respeito ao composto que se pretende obter no fundo da coluna [44]. Os componentes “não-chave” que podem aparecer no topo ou no fundo da coluna são designados por componentes não distribuídos, isto é, dizem respeito àqueles que não estão presentes, de forma significativa, como é o caso do ácido acético, neste estudo [36].

Tendo definido os compostos chave, pode-se proceder à aplicação deste método, que tem por base a resolução gráfica das equações de balanço às secções de retificação, de esgotamento e de alimentação, representadas no Capítulo 2.

Assim, começando pela **reta operatória de retificação**, esta relaciona a composição do líquido, L , de um prato desta secção com a composição do vapor, V , que vem do prato inferior, sendo possível fazer um balanço molar ao componente mais volátil:

$$y_{n+1}V = x_nL + x_D D \leftrightarrow y_{n+1} = \frac{L}{V}x_n + \frac{D}{V}x_D \quad (3.9)$$

Definindo a razão de refluxo como $R = L/D$, então obtém-se:

$$\frac{L}{\bar{V}} = \frac{L}{L + D} = \frac{R}{R + 1} \quad (3.10)$$

Desta forma, a reta operatória de retificação é definida pela Equação 3.11, onde x_D representa a composição no destilado, do componente representado na curva de equilíbrio. Esta, quando representada no diagrama y-x, obtém-se uma reta cujo declive é $R/(R + 1)$ [25].

$$y = \frac{R}{R + 1}x + \frac{x_D}{R + 1} \quad (3.11)$$

A **reta operatória de esgotamento**, por sua vez, relaciona a composição do líquido, \bar{L} , de um prato desta secção com a composição do vapor, \bar{V} , que chega do prato inferior, de onde resulta a seguinte equação de balanço:

$$x_m \bar{L} = y_{m+1} \bar{V} + x_W W \leftrightarrow y_{m+1} = \frac{\bar{L}}{\bar{V}} x_m - \frac{W}{\bar{V}} x_W \quad (3.12)$$

Assim, para qualquer andar na secção de esgotamento, a reta operatória de esgotamento é definida pela Equação 3.13, onde x_W representa a composição no resíduo, do componente representado na curva de equilíbrio. Tal como anteriormente, quando representada no diagrama y-x, obtém-se uma reta cujo declive é \bar{L}/\bar{V} [25].

$$y = \frac{\bar{L}}{\bar{V}}x - \frac{W}{\bar{V}}x_W \quad (3.13)$$

Simplificando, a reta operatória a esta secção resulta da intersecção entre a reta vertical que representa a composição do composto na alimentação, x_F , e a linha de retificação, com a reta vertical que x_W , como se apresenta na Figura A.1 do Apêndice A.

Por fim, a **reta operatória de alimentação** representa a intersecção entre os caudais das secções de retificação e esgotamento (e, por isso, os declives das respetivas retas), que depende do estado térmico da corrente de alimentação, q , que determina a sua entalpia [25]. Fazendo um balanço molar ao prato da alimentação obtém-se:

$$F + L + \bar{V} = V + \bar{L} \quad (3.14)$$

Assim, a variável q relaciona as diferenças entre os caudais de líquido e de vapor destas secções. Esta variável pode tomar diferentes valores, dependendo do estado da alimentação que se estiver a tratar. No caso em estudo, como se trata se um líquido saturado, tem-se $q = 1$, isto é, o caudal de vapor é constante ao longo da coluna e o caudal de líquido da secção de esgotamento excede o da secção de retificação exatamente pelo caudal da alimentação [25].

A equação desta reta é dada pela Equação 3.15, onde x_F representa a composição, na alimentação, do composto representado na curva de equilíbrio.

$$y = \frac{q}{q-1}x - \frac{x_F}{q-1} \quad (3.15)$$

3.4 Simulação do Revaporizador de MMAA do Processo SM

A simulação do revaporizador de MMAA do Processo SM, inserido na Área de Recuperação de Solvente, foi realizado com recurso ao simulador *Aspen Plus 11.1*. Aqui é importante referir que, na unidade fabril, esta parte é representada por um tanque com uma serpentina, aquecido com recurso a Vapor 20S, que está posteriormente ligado à coluna de MMAA, no qual se pretende purificar o composto DMAC, reduzindo ao máximo as suas perdas para a cauda deste equipamento. Assim, a situação ideal é ter o AC e a DMAC a sair na totalidade no topo da coluna e a MMAA na cauda da mesma.

Tendo isto em consideração, no programa *Aspen Plus 11.1*, optou-se por simular apenas uma coluna de destilação (designada na Figura 3.2), para representar estes dois equipamentos, sendo que o fornecimento de calor, na forma de Vapor 20S, é feito diretamente na coluna.

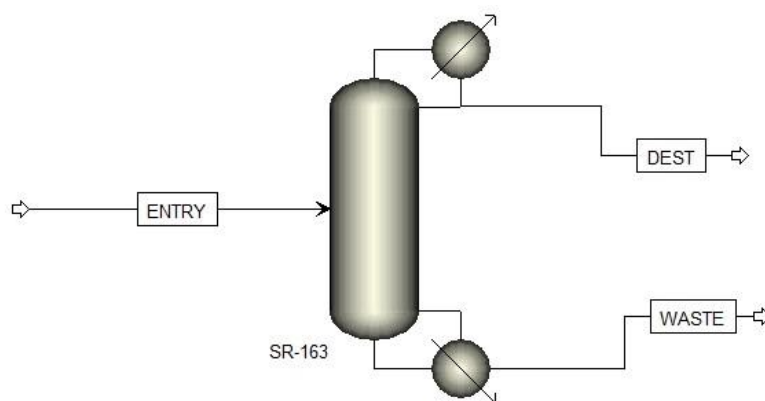


Figura 3.2 - Esquema do Revaporizador de MMAA no Aspen Plus 11.1

Segundo a base de dados deste simulador e, tendo por base a informação presente no Capítulo 2, no que diz respeito à simulação de processos, o modelo UNIFAC é o mais indicado para o sistema em estudo, já que os parâmetros de interação binária não estão disponíveis. Além disso, os componentes em estudo são polares, a pressão de operação é inferior a 10 bar (o revaporizador trabalha praticamente à pressão atmosférica) e existe interação líquido-líquido. Os diagramas de *Carlson*, de auxílio à escolha do método indicado, encontram-se no Anexo II.

3.4.1 Dados e Condições Operatórias para a Simulação

Após a seleção dos componentes em estudo e do modelo termodinâmico, torna-se possível simular a coluna de destilação mencionada acima.

Seguidamente, um dos passos cruciais de uma simulação passa por especificar um ou mais modelos que representem corretamente as operações unitárias em estudo. No separador da

simulação existem diferentes tipos de colunas (designadas por *Separators*), sendo que, neste caso se optou por simular a coluna de destilação recorrendo ao modelo *RadFrac*, já que representa um modelo rigoroso utilizado para simular todo o tipo de operações de separação gás-líquido [34].

A introdução das condições operatórias iniciais do equipamento a simular passa por especificar, nomeadamente, caudais de entrada, de saída, razão de refluxo, temperaturas, pressões, entre outros. No que diz respeito ao caudal de entrada na coluna, é importante referir que, junto à coluna, não existe qualquer caudalímetro e, como tal, o valor deste caudal resulta de uma estimativa, tendo por base aquilo que se obtém como produto final no processo. Assim, sabe-se que o caudal de entrada deverá estar compreendido entre 100 e 500 kg/h, sendo que é mais provável que se encontre próximo dos 100 kg/h.

Por esta razão, as simulações em *Aspen Plus* foram realizadas para os dois extremos. Neste sentido, a Tabela 3.2 apresenta as condições operatórias admitidas para o funcionamento da coluna de destilação e representativas da situação atual que ocorre na unidade fabril.

Tabela 3.2 - Condições Operatórias Atuais da Coluna de Destilação

Propriedade	Valor da Propriedade
Caudal de Entrada	100 ou 500 kg/h
Caudal de Destilado	50 ou 250 kg/h
Razão de Refluxo	4
Número de Pratos	5
Prato de Alimentação	4

Além das condições de operação da coluna, foi também necessário definir as características da corrente de entrada, como se apresenta na Tabela 3.3. Para obter uma estimativa das composições dos três compostos na corrente de entrada da coluna, foram analisadas, no cromatógrafo, amostras provenientes do reator que está ligado ao tanque aquecido, no Processo SM, da área SR. Estas análises foram feitas ao longo de um mês, sendo que os valores apresentados na tabela a seguir resultam de uma média de todos os valores recolhidos e analisados nesse intervalo de tempo.

Tabela 3.3 - Características da Corrente de Entrada

Propriedade	Valor da Propriedade
Temperatura de Entrada	180°C
Pressão de Entrada	1 bar
Composição Mássica	45% de MMAA
	30% de DMAC
	25% de AC

Por fim, na Tabela 3.4, definiram-se as características da utilidade utilizada na unidade fabril. Tal como referido, é utilizado o Vapor 20S, correspondente a um vapor de alta pressão, que atua como fluído de aquecimento. Assim, a Tabela 3.4 apresenta as características do vapor que foram necessárias introduzir no programa para o aquecimento da corrente de entrada. É importante referir que a temperatura de saída que se colocou no simulador diz respeito à temperatura de saturação do vapor sobreaquecido à pressão pretendida.

Tabela 3.4 - Dados Operacionais do Vapor 20S

Propriedade	Valor da Propriedade
Temperatura de Entrada	300°C
Temperatura de Saída	212,38°C
Pressão de Entrada	20,5 bar
Pressão de Saída	20,5 bar
Preço por Tonelada	82 \$

3.4.2 Validação dos Resultados da Simulação

Por forma a garantir a fiabilidade dos resultados obtidos através da simulação, tornou-se necessário proceder à sua validação, recorrendo à comparação desses mesmos resultados com os valores reais conhecidos para a instalação.

3.5 Dimensionamento de uma Coluna de Enchimento

Tendo em consideração a metodologia descrita no Capítulo 2, referente ao enquadramento teórico, foi feito o dimensionamento para uma nova coluna de destilação com enchimento (substituindo ou acrescentando à atual instalada na fábrica), tendo sido mantido o enchimento aleatório já instalado (Selas de *Berl*), cuja área específica superficial é de 465 m²/m³ [25, 43]. A Tabela 3.5 apresenta as características deste tipo de enchimento.

Tabela 3.5 - Características do Enchimento Aleatório Selas de Berl

Característica	Valor da Característica
Material	Cerâmico
Diâmetro do Enchimento	13 mm
Área Específica do Enchimento, a_p	465 m ² /m ³
Fator de Enchimento, F_p	790 m ⁻¹
Porosidade do Enchimento, ϵ	62%

De modo a calcular o diâmetro e a altura da coluna necessários para uma correta separação, é essencial estabelecer, em primeiro lugar, as características das correntes e da própria coluna, para que seja possível atingir a eficiência de separação desejada. Para isso, recorreu-se ao software *Aspen Plus 11.1*, como descrito no Subcapítulo 3.4.

Diâmetro da Coluna

O diâmetro da coluna foi calculado com base em dois critérios distintos: no critério de fixação de uma queda de pressão e no critério de fixação de uma percentagem de inundação.

Na literatura, existem diversas representações gráficas (como a da Figura V.2 do Anexo V) de curvas de perda de carga que relacionam o parâmetro de fluxo, Ψ , com um conjunto de variáveis, com o objetivo final de obter um valor para a área da secção reta da coluna e, dessa forma, determinar o seu respetivo diâmetro.

O parâmetro Ψ (ou F_{LV}) é definido pela Equação 3.16, na qual ρ_g e ρ_l representam as massas específicas do gás e do líquido, respetivamente, em kg/m³. Esta expressão engloba também a razão entre o fluxo de líquido e o fluxo de gás, que não são conhecidos, no entanto, é possível assumir que a razão entre os fluxos mássicos do líquido e do gás corresponde à razão entre os caudais mássicos do líquido e do gás, ou seja, $\left(\frac{L'}{G'}\right) = \left(\frac{L}{G}\right)$, uma vez que o valor da área da secção reta é o mesmo, tanto para o líquido, como para o gás [25].

$$\Psi = \frac{L'}{G'} \times \left(\frac{\rho_g}{\rho_l}\right)^{1/2} \quad (3.16)$$

Assim, começando pelo critério de **fixação de uma queda de pressão**, para colunas de enchimento aleatório, que é o caso, e que operam perto da pressão atmosférica, os valores de queda de pressão, $\Delta p/z$, situam-se, mais ou menos, entre 400 e 600 Pa/m [25]. Assumindo, então, um valor de queda de pressão de 400 Pa/m e sabendo o valor do parâmetro Ψ , a partir da Figura IV.1 do Anexo IV, é possível obter o valor do termo Y através da equação apresentada a seguir, onde G' representa o fluxo mássico de gás, em kg/m².s, F_p diz respeito ao fator de enchimento

(cujo valor depende do tamanho e do tipo de enchimento selecionado) e μ_l em N/s.m² é a viscosidade dinâmica referente ao líquido. De realçar que, após ter o valor de Y , é possível determinar o fluxo mássico de gás, G' , rearranjando esta mesma equação [25].

$$Y = \frac{G' \times F_p \times \mu_l^{0,1}}{\rho_g \times (\rho_l - \rho_g)} \quad (3.17)$$

O valor da área da secção reta da coluna, A em m², é obtido relacionando o valor do fluxo mássico do gás, G' , com o valor do caudal mássico do gás, G em kg/s, através da Equação 3.18.

$$A = \frac{G}{G'} \quad (3.18)$$

Por sua vez, tendo já determinado o valor da área e, tendo em conta que se trata de uma coluna vertical, é possível obter o diâmetro da coluna, d_c em metros.

$$A = \frac{\pi \times d_c^2}{4} \leftrightarrow d_c = \left(\frac{4 \times A}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3.19)$$

Relativamente ao critério de **fixação de uma percentagem de inundação**, o procedimento é praticamente idêntico diferindo, apenas em alguns pontos. Tal como descrito no critério anterior, procede-se ao cálculo do parâmetro Ψ e, recorrendo à Figura V.1 do Anexo V, na qual se utiliza a curva referente à inundação, retira-se o valor da ordenada Y_f . Assim, é possível determinar o fluxo mássico de gás, G'_f , rearranjando a seguinte equação [25].

$$Y_f = \frac{G'_f \times C_f \times \mu_l^{0,1}}{\rho_g \times (\rho_l - \rho_g)} \quad (3.20)$$

Este valor de fluxo de gás corresponde, assim, à situação de inundação, sendo que C_f representa o fator de capacidade máxima e o seu cálculo é explicado mais à frente. Seguidamente, deve-se calcular o fluxo operatório de gás, G'_{op} , que é uma percentagem (que varia entre 50% e 80%) do valor do fluxo de gás, que corresponde ao valor limite [25].

$$G'_{op} = (0,50 \text{ a } 0,80) \times G'_f \quad (3.21)$$

Finalmente, o diâmetro é calculado tendo por base a área da secção reta da coluna, tal como no critério supramencionado, através da equação apresentada.

$$d_c = \left(\frac{4 \times G}{\pi \times G'_{op}} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

Altura da Coluna

A altura de uma coluna de destilação (ou do enchimento), $HETP$ em metros, é dada pela Equação 3.23, na qual H_{OG} representa a altura equivalente a uma unidade de transferência de

massa, m corresponde ao declive da curva de equilíbrio do sistema em estudo e G_m e L_m são respetivamente os fluxos molares de gás e de líquido, por unidade de área de secção [44].

$$HETP = \frac{H_{OG} \times \ln\left(\frac{mG_m}{L_m}\right)}{\left(\frac{mG_m}{L_m} - 1\right)} \quad (3.23)$$

Por sua vez, o cálculo de H_{OG} é dado pela equação apresentada em seguida, onde H_G e H_L representam respetivamente as unidades individuais de transferência de gás e de líquido (que se baseiam na força motriz que atravessa o líquido) e G_m/L_m diz respeito ao declive da linha operatória [44]. Segundo *Coulborn*, o valor ótimo para o termo $m \times G_m/L_m$ da equação, situa-se no intervalo entre 0,7 e 0,8 [45].

$$H_{OG} = H_G + m \times \frac{G_m}{L_m} \times H_L \quad (3.24)$$

Neste sentido, é necessário proceder previamente ao cálculo das duas unidades individuais de transferência. Assim, H_G vem dada pela Equação 3.25, onde φ_h representa o fator H_G para sela de *Berl*, $(S_c)_v$ é o número de *Schmidt* para gás, respetivamente, d_c diz respeito ao diâmetro da coluna L_w^* é o caudal de líquido por unidade de área e f_1 , f_2 e f_3 representam fatores de correção [44].

$$H_G = \frac{0,011 \times \varphi_h \times (S_c)_v^{0,5} \times \left(\frac{d_c}{0,305}\right)^{1,11}}{(L_w^* f_1 f_2 f_3)^{0,5}} \quad (3.25)$$

É importante referir que, para obter o valor de φ_h recorre-se à Figura V.4 do Anexo V, mas é necessário previamente calcular a percentagem de inundação, que resulta do quociente entre os fatores K_4 (relacionado com a queda de pressão) e K_{4f} (relacionado com a inundação) [44].

$$\text{Percentagem de Inundação (\%)} = \left(\frac{K_4}{K_{4f}}\right)^{0,5} \quad (3.26)$$

Além disso, no que concerne aos três fatores de correção, os mesmos são dados respetivamente pelas equações apresentadas a seguir, onde μ_l e μ_w representam respetivamente as viscosidades dinâmicas do líquido e da água, ρ_w e ρ_l dizem respeito às massas específicas da água e do líquido e, por fim, σ_w e σ_l correspondem à tensão superficial da água e do líquido respetivamente [44]. Relativamente ao sufixo w , este representa as propriedades físicas da água a 20°C, enquanto as restantes propriedades são avaliadas de acordo com características da coluna.

$$f_1 = \left(\frac{\mu_l}{\mu_w}\right)^{0,6} \quad f_2 = \left(\frac{\rho_w}{\rho_l}\right)^{1,25} \quad f_3 = \left(\frac{\sigma_w}{\sigma_l}\right)^{0,8} \quad (3.27)$$

Seguidamente, procedeu-se ao cálculo de H_L que vem dado pela Equação 3.28, onde Φ_h representa o fator H_L para sela de *Berl*, $(S_c)_L$ é o número de *Schmidt* para o líquido e K_3 é um fator de correção, que vem da leitura da Figura V.5 do Anexo V [44].

$$H_L = 0,305 \times \Phi_h \times (S_c)_L^{0,5} \times K_3 \quad (3.28)$$

Por fim, é possível calcular a altura total de uma unidade de transferência, H_{OG} e, posteriormente o valor de *HETP* (pela Equação 3.23), que representa a altura equivalente a um prato teórico, obtendo assim a altura de enchimento da coluna a dimensionar.

Velocidade de Inundação da Coluna

Uma coluna não deve operar com velocidades excessivas, nem com velocidades insuficientes do líquido e do gás, por forma a se poder evitar problemas de funcionamento. Assim, a capacidade máxima de uma coluna de enchimento é, normalmente, limitada pelo início da inundação, que ocorre quando existe acumulação de líquido, provocada pelo aumento excessivo da velocidade do gás.

Desta forma, o cálculo da velocidade de inundação, v_f , é um parâmetro importante a ter em conta no projeto de uma coluna. O seu valor pode ser determinado a partir da correlação gráfica presente na Figura V.2 do Anexo V [25]. O gráfico relaciona o parâmetro de fluxo, Ψ , representado no eixo das abcissas, com a expressão $C_G F_p^{0,5} v^{0,05}$, representada no eixo das ordenadas, onde C_G representa o fator de capacidade do gás. Assim, como se pretende calcular o fator de capacidade máxima (que corresponde à condição de inundação pretendida), C_f , pode-se assumir que $C_f \equiv C_G$.

Assim, a velocidade de inundação, v_f em m/s, é calculada pela Equação 3.29, onde C_f é, como referido, a capacidade máxima e ρ_L e ρ_G , em kg/m³, representam as massas específicas do líquido e do gás, respetivamente [25].

$$C_f = v_f \times \left(\frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g} \right)^{0,5} \quad (3.29)$$

Liquid Hold-Up na Coluna

No que concerne a aplicações industriais de colunas de enchimento, é fundamental ter conhecimento da quantidade de líquido que está permanentemente no interior da coluna e que se designa por retenção (*hold-up*) total. Esta corresponde à quantidade que é necessária para assegurar a circulação do líquido por gravidade contra o caudal de gás [25].

Para sistemas gás-líquido, o *liquid hold-up*, H_w em m³ de líquido por m³ de coluna, vem dado pela Equação 3.30, onde L' , em kg/m².s, é o fluxo mássico de líquido e d é o diâmetro equivalente do enchimento, em metros [46].

$$H_w = 0,143 \times \left(\frac{L'}{d}\right)^{0,6} \quad (3.30)$$

O diâmetro equivalente do enchimento, d , corresponde ao diâmetro de uma esfera com o mesmo rácio volume/área de superfície das partículas do enchimento e é dado pela equação a seguir, onde ε é a porosidade do enchimento e a_p a sua área específica superficial do enchimento.

$$d = 6 \times \frac{(1 - \varepsilon)}{a_p} \quad (3.31)$$

Queda de Pressão da Coluna

A queda de pressão devida ao escoamento de um gás por um leito de partículas é definida pela Equação de *Ergun*, onde ε é a porosidade das partículas de enchimento, μ_g , em Pa/s, diz respeito à viscosidade dinâmica do gás, u_g , em m/s, corresponde à velocidade do gás, d é o diâmetro equivalente do enchimento, em metros, e ρ_g é a massa específica do gás, em kg/m³ [46].

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \left(\frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{\mu_g \times u_g}{d^2}\right) + 1,75 \left(\frac{(1 - \varepsilon)}{\varepsilon^3}\right) \left(\frac{\rho_g \times u_g^2}{d}\right) \quad (3.32)$$

4 Apresentação e Discussão de Resultados

4.1 Retas de Calibração e Validação de Método

Tendo em vista os padrões preparados e mencionados no capítulo anterior, torna-se relevante referir o porquê da escolha das concentrações apresentadas.

Ao analisar no cromatógrafo uma amostra proveniente do reator presente no Processo SM, inserido na Área SR da fábrica, foi possível verificar que a concentração de ácido acético não deverá ultrapassar os 35ppm e as concentrações de dimetilacetamida e monometilacetamida, por sua vez, ficarão sempre na gama alta de concentrações (superior a 25ppm). Por essa razão, a validação do método para a cromatografia gasosa, apenas foi realizada para algumas gamas de trabalho, tendo em conta o composto, como será explicado mais adiante.

Neste sentido, recorrendo à utilização do cromatógrafo, foi possível analisar as concentrações de cada padrão e fazer a reta de calibração para cada composto, respetivamente. Na Figura III.1 do Anexo III encontra-se um exemplo de um cromatograma com a representação dos três compostos em estudo.

As retas de calibração, apresentadas nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, foram feitas com recurso a um software instalado no computador do laboratório, tendo sido posteriormente replicadas em Excel. De realçar que estas retas foram feitas tendo em consideração todos os padrões preparados.

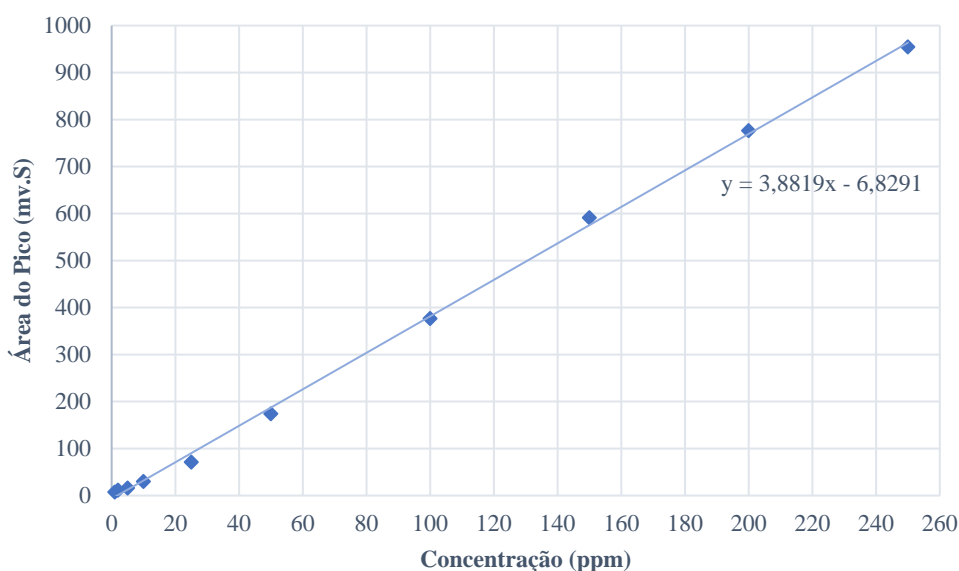


Figura 4.1 - Reta de Calibração do Composto AC

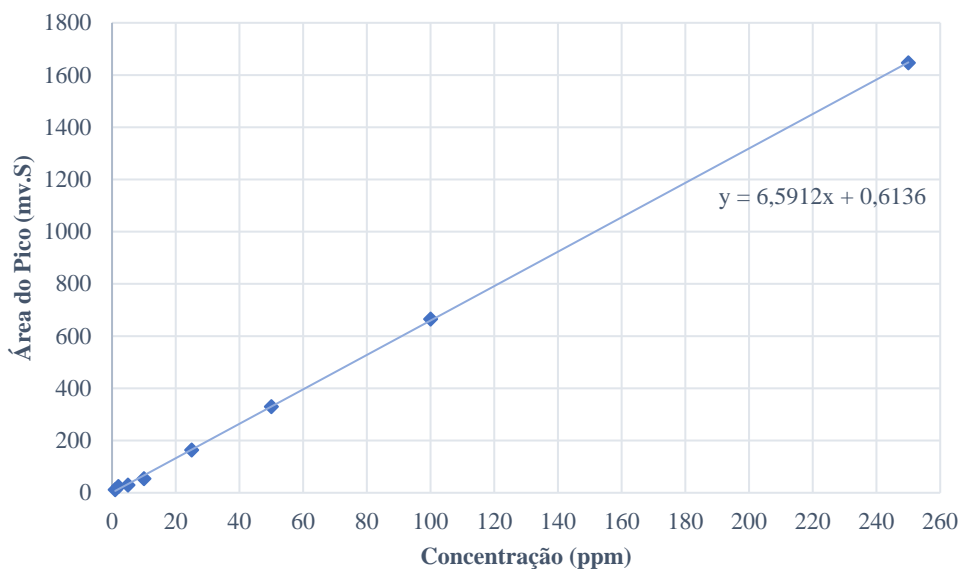


Figura 4.3 - Retas de Calibração do Composto DMAC

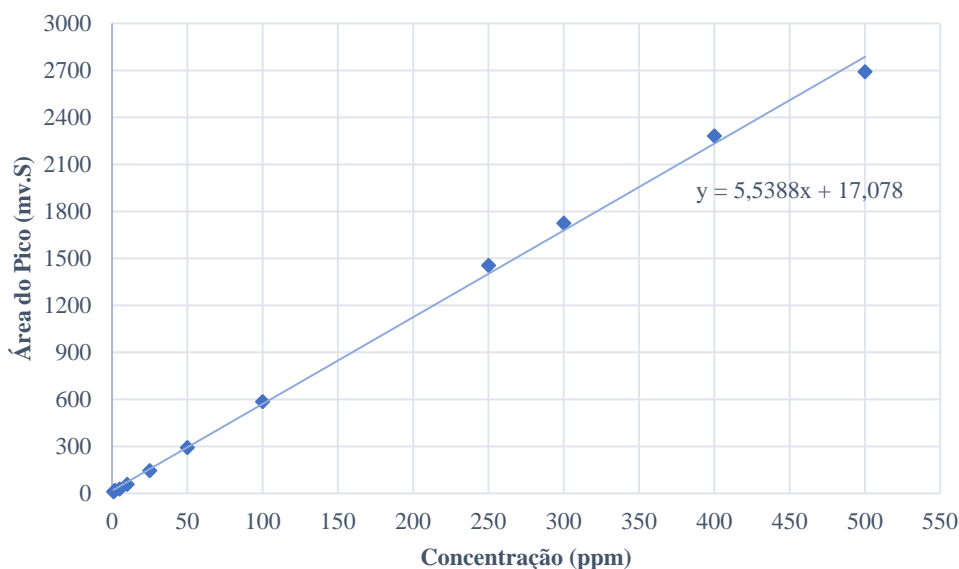


Figura 4.2 - Retas de Calibração do Composto MMAA

Após a elaboração das retas de calibração, procedeu-se à validação do método de cromatografia, através do cálculo de algumas propriedades, nomeadamente, a linearidade, a gama de trabalho e os limiares analíticos (limite de deteção e limite de quantificação).

A Tabela 4.1 apresenta os valores do coeficiente de determinação correspondentes a cada uma das retas de calibração supramencionadas.

Tabela 4.1 - Valores dos Coeficientes de Determinação (r^2)

Ácido Acético Glacial	Dimetilacetamida	Monometilacetamida
0,998	0,999	0,998

Apesar de as curvas estudadas inicialmente apresentarem um coeficiente de determinação aceitável, não é o suficiente para garantir linearidade para cada uma das gamas de trabalho.

Assim, realizou-se o Teste de RIKILT que permite avaliar a linearidade para cada gama de trabalho. Nas tabelas e respetivos gráficos apresentados de seguida encontram-se os resultados obtidos, tendo por base este método.

A Tabela 4.2 e a Figura 4.4 dizem respeito ao ácido acético. Pela sua análise conjunta é possível aferir que só é possível assegurar a linearidade para padrões que apresentem concentrações superiores a 100 ppm.

Tabela 4.2 - Valores do Teste de RIKILT para o Composto AC

Xi	Yi	Yi/Xi	Média de Yi/Xi	((Yi/Xi)/Valor Médio(Yi/Xi))×100
1	7,47	7,47	3,79	197
2	11,56	5,78		152
5	16,14	3,23		85
10	30,04	3,00		79
25	71,40	2,86		75
50	174,02	3,48		92
100	376,78	3,77		99
150	591,28	3,94		104
200	776,74	3,88		102
250	954,66	3,82		101

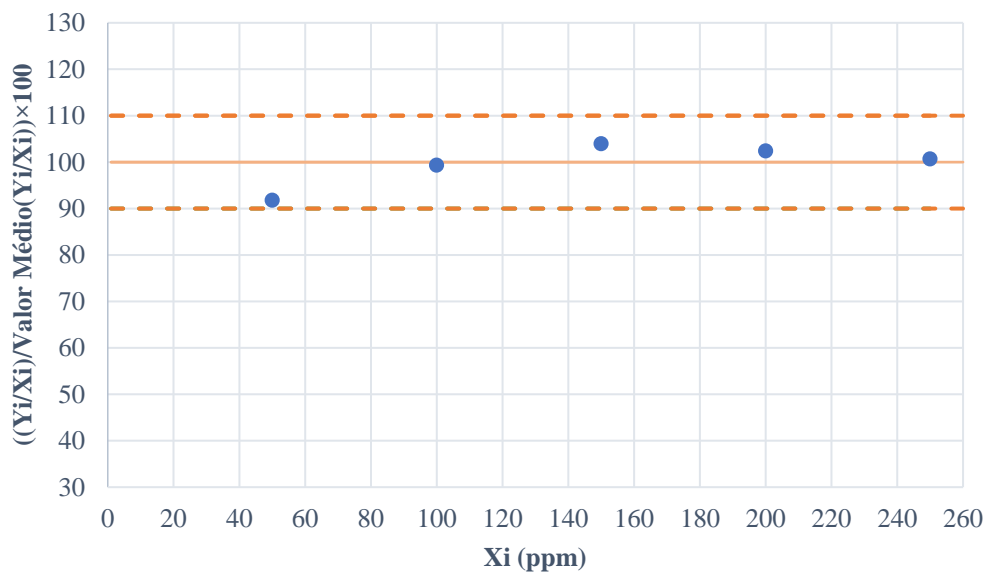


Figura 4.4 - Teste de RIKILT para o Composto AC

A Tabela 4.3 e a Figura 4.5 correspondem à análise para a dimetilacetamida. Pela sua análise conjunta é possível aferir que só é possível assegurar a linearidade para padrões que apresentem concentrações superiores a 25 ppm.

Tabela 4.3 - Valores do Teste de RIKILT para o Composto DMAC

Xi	Yi	Yi/Xi	Média de Yi/Xi	((Yi/Xi)/Valor Médio(Yi/Xi))x100
1	11,33	11,33	6,59	4
2	23,93	11,97		181
5	29,45	5,89		89
10	54,05	5,41		82
25	163,89	6,56		99
50	329,94	6,60		100
100	665,21	6,65		101
250	1646,90	6,59		100

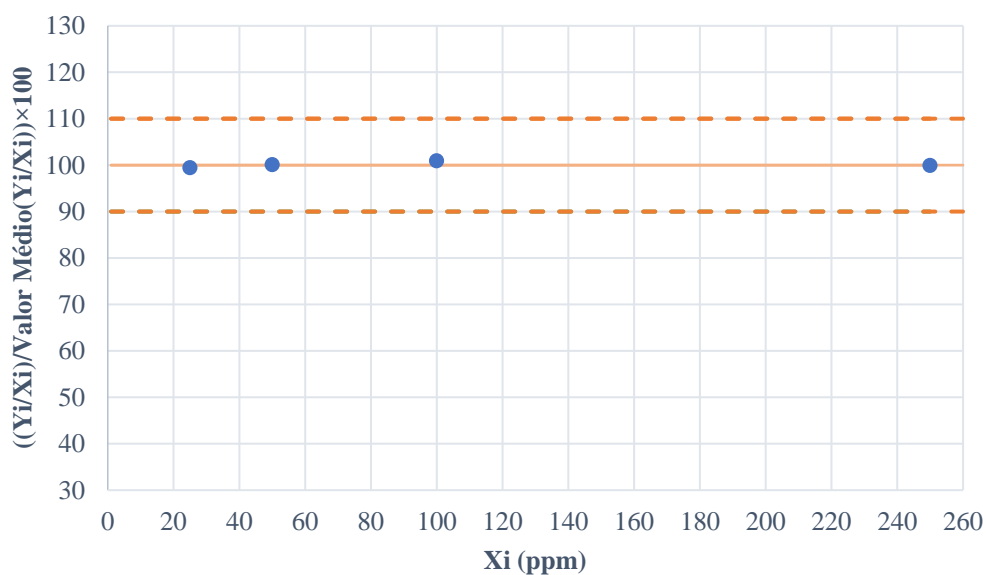


Figura 4.5 - Teste de RIKILT para o Composto DMAC

Por fim, a Tabela 4.4 e a Figura 4.6 correspondem à análise para a monometilacetamida. Pela sua análise conjunta é possível aferir que só é possível assegurar a linearidade para padrões que apresentem concentrações superiores a 10 ppm.

Tabela 4.4 - Valores do Teste de RIKILT para o Composto MMAA

Xi	Yi	Yi/Xi	Média de Yi/Xi	((Yi/Xi)/Valor Médio(Yi/Xi))x100
1	10,23	10,23		177
2	19,21	9,61		166
5	27,04	5,41		94
10	57,32	5,73		99
25	144,52	5,78		100
50	291,58	5,83	5,78	101
100	585,38	5,85		101
250	1454,87	5,82		101
300	1724,94	5,75		99
400	2281,47	5,70		99
500	2691,56	5,38		93

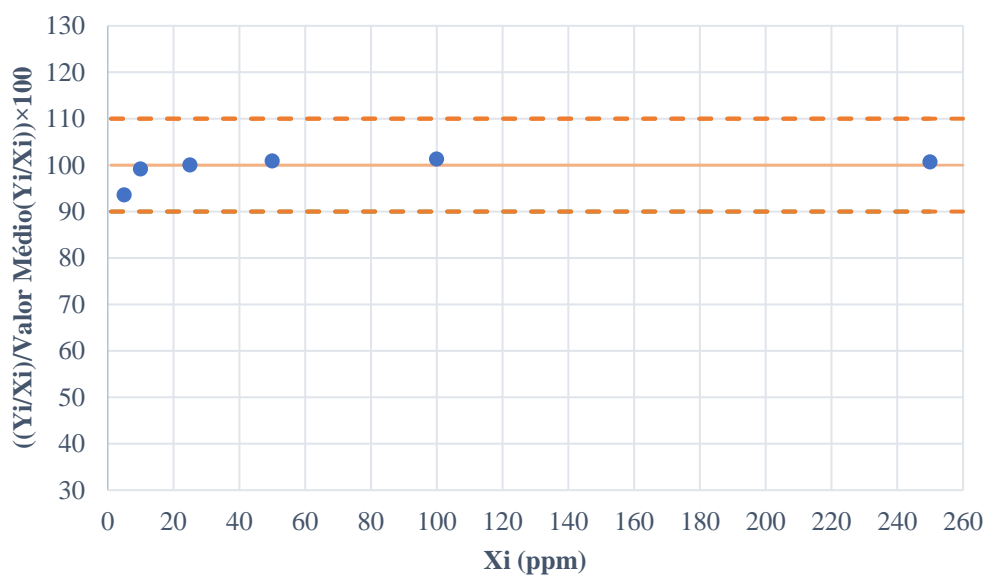


Figura 4.6 - Teste de RIKILT para o Composto MMAA

Em suma, tendo em vista os resultados obtidos acima para o Teste de RIKILT é possível aferir que, para os valores de concentração mais elevados, cada ponto da calibração situa-se entre os 90% e os 110%, para os três compostos em estudo, logo admite-se que existe linearidade do método nestas condições. Quando se trata de concentrações mais baixas, não é possível concluir a linearidade do método, o que faz sentido, na medida em que, concentrações mais baixas estão sujeitas a maior volatilidade do composto.

Por sua vez, para o cálculo da gama de trabalho, efetuado a partir da homogeneidade de variâncias, foi necessário dividir a reta de calibração em duas, para o ácido acético e em três para a dimetilacetamida e para a monometilacetamida. Tal foi feito, uma vez que a gama de trabalho, nos três casos, é muito vasta, o que impedia que houvesse homogeneidade. Assim, na Tabela 4.5, tem-se que:

Tabela 4.5 - Divisão das Retas de Calibração

	Ácido Acético Glacial	Dimetilacetamida	Monometilacetamida
Gama 1 (ppm)	1 a 25	1 a 25	1 a 25
Gama 2 (ppm)	25 a 250	25 a 250	25 a 250
Gama 3 (ppm)	---	---	250 a 500

Tendo em vista a tabela acima, torna-se relevante referir que a validação foi feita apenas para as gamas necessárias à segunda parte da tese, que diz respeito aos ensaios de destilação. Assim, para o ácido acético foi validada a gama mais baixa, para a dimetilacetamida foi validada a gama 2 e, por fim, para a monometilacetamida foram validadas as gamas 2 e 3.

Relativamente à gama de trabalho, esta foi avaliada pelo teste de homogeneidade de variâncias, recorrendo para tal, a um valor tabelado da distribuição F de Fisher, para o qual se assumiu um alfa de 99%. Além disso, é importante referir que só existe homogeneidade de variâncias se $PG < F$. De seguida, apresenta-se a Tabela 4.6 com os respetivos resultados.

Tabela 4.6 - Análise do Ajuste da Gama de Trabalho

	PG	F de Fisher	Conclusão
AC – Gama 1	25,92	34,12	há homogeneidade
DMAC – Gama 2	56,98	98,50	há homogeneidade
MMAA – Gama 2	72,55	98,50	há homogeneidade
MMAA – Gama 3	66,41	98,50	há homogeneidade

Pela análise da tabela acima, é possível concluir que as diferenças de variâncias não são significativas e, como tal, cada gama de trabalho está corretamente ajustada.

Por fim, procedeu-se ao cálculo dos limiares analíticos, que permitem estabelecer os limites mínimos a partir dos quais a gama de trabalho se torna válida. Desta forma, foram calculados os limites de deteção e quantificação, através do cálculo do desvio padrão residual e do coeficiente de variação respetivo, como explicado no capítulo anterior. Os resultados obtidos para os limites, referente a cada um dos compostos e respetiva gama em validação, apresenta-se na Tabela 4.7.

Tabela 4.7 - Valores Obtidos para os Limiares Analíticos

	AC – Gama 1	DMAC – Gama 2	MMAA – Gamas 2 e 3
Coefficiente de Variação	10,03	1,24	2,07 / 1,77
Limite de Deteção (ppm)	2,98	0,11	0,06 / 0,05
Limite de Quantificação (ppm)	9,05	0,32	0,18 / 0,15

Tendo em consideração a tabela acima, torna-se importante referir que é necessário traçar novamente as retas de calibração, a partir do valor do limite de quantificação, uma vez que é este que indica a concentração a partir da qual é possível quantificar.

Assim, analisando a tabela acima sabe-se que para a dimetilacetamida (DMAC) e para a monometilacetamida (MMAA) os valores dos limites são aproximadamente zero, pelo que não é necessário redesenhar a respetiva reta de calibração, visto que as retas se iniciam em 1 ppm. Por outro lado, no que concerne ao ácido acético, a gama de trabalho só se torna válida a partir de

9ppm, o que é coerente, dado que este composto é muito volátil e, como tal, ao se trabalhar com gamas muito baixas, a sua quantificação é praticamente impossível. A Figura 4.7 ilustra a nova reta de calibração do ácido acético.

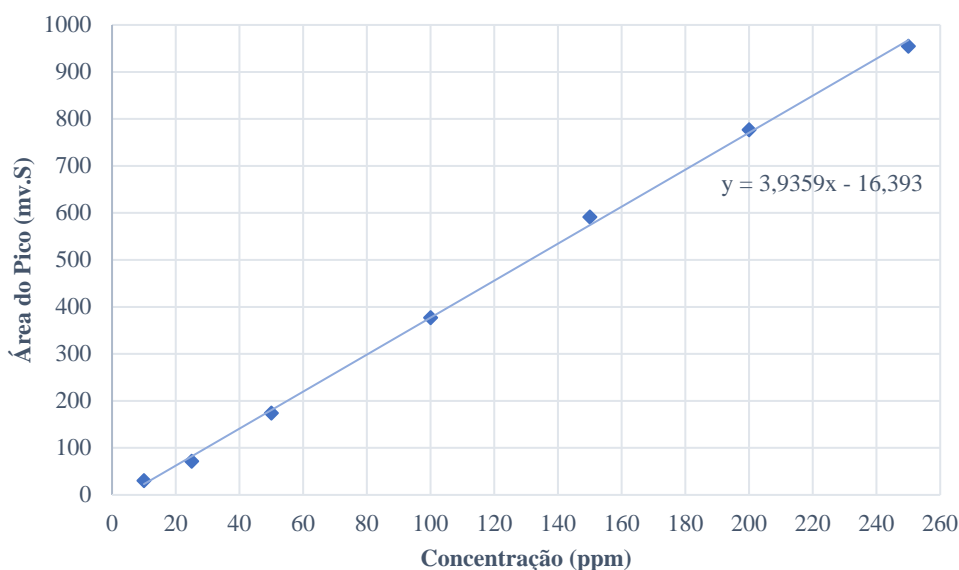


Figura 4.7 - Nova Reta de Calibração do Composto AC

4.2. Curvas de Equilíbrio

Após a aquisição dos dados de equilíbrio, através da realização dos ensaios laboratoriais mencionados no Capítulo 3, foi possível traçar as curvas de equilíbrio. Tal como referido anteriormente, foram todas elaboradas em função do composto DMAC.

Antes de proceder à colocação das curvas de equilíbrio referentes a cada um dos ensaios, é imprescindível referir que não foi possível determinar todos os pontos experimentalmente, uma vez que a placa de aquecimento utilizada não permitiu aquecer até ao respetivo ponto de ebulição.

Assim, em relação ao primeiro ensaio realizado com DMAC e água (DIW2 disponível no laboratório e fornecida pela unidade fabril), este teve como objetivo único a validação do método, garantindo, dessa forma, o correto funcionamento do material.

Na Figura 4.8 está representada a curva de equilíbrio correspondente a este ensaio.

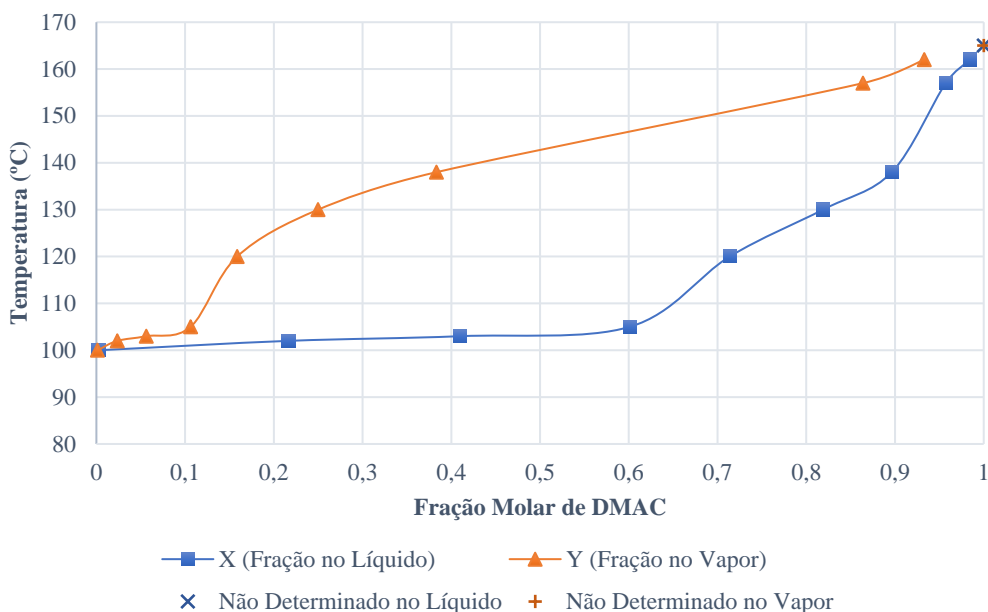


Figura 4.8 - Curva de Equilíbrio do Ensaio DMAC + H₂O

Por forma a garantir que a curva de equilíbrio apresentada é válida, recorreu-se à literatura e comparou-se com os dados obtidos. Através da Figura IV.1 do Anexo IV, em simultâneo com a análise da tabela também anexada, é possível aferir que a curva obtida é válida e, como tal, procedeu-se à realização dos ensaios efetivamente necessários.

Neste sentido, para o segundo ensaio executado (no qual se juntou DMAC e MMAA), a curva de equilíbrio obtida encontra-se apresentada na Figura 4.9. É importante referir que neste ensaio há um decréscimo da concentração de DMAC com o aumento da temperatura, uma vez que se está a adicionar MMAA ao longo do tempo, como referido no Capítulo 3.

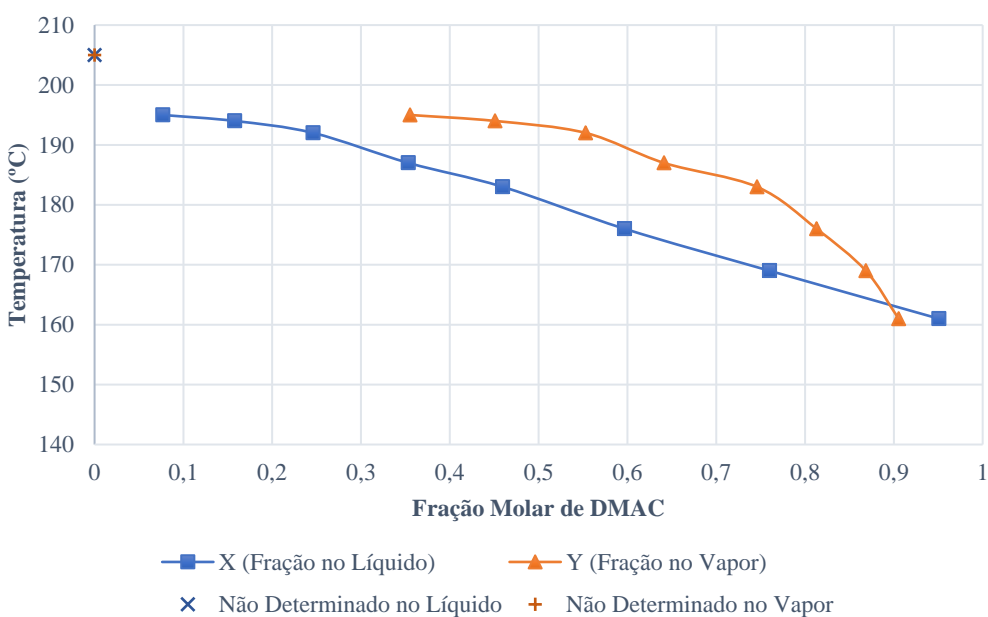


Figura 4.9 - Curva de Equilíbrio do Ensaio DMAC + MMAA

Relativamente ao terceiro ensaio realizado, este inclui a mistura dos três compostos que constituem a mistura na entrada do revaporizador de MMAA, instalado na fábrica, composta por DMAC, AC e MMAA. Este ensaio teve por objetivo primordial perceber se a mistura composta pelos produtos mencionados leva à formação de um azeótropo, que, em contexto fabril, pode impedir que se purifique mais a DMAC, levando maiores perdas desse composto.

Na Figura 4.10 está representada a curva de equilíbrio para este ensaio. Através da sua análise, é possível afirmar que não existe a formação de nenhum azeótropo, visto que as linhas de composição do líquido e do vapor não se interseçam em nenhum momento. Assim, é possível descartar esta hipótese ao nível da unidade fabril.

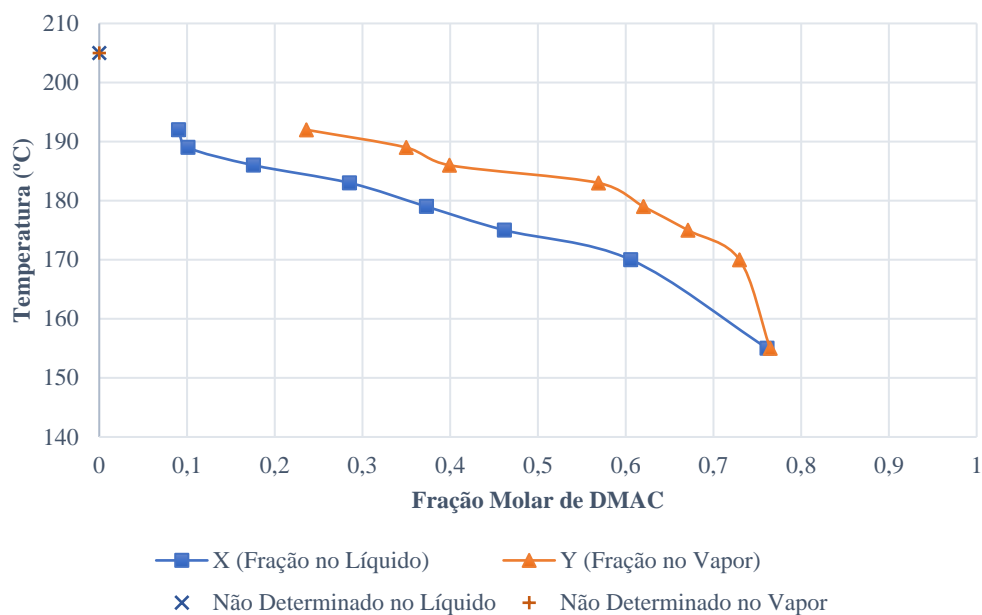


Figura 4.10 - Curva de Equilíbrio do Ensaio DMAC + AC + MMAA

Por fim, tal como referido no capítulo anterior, foi realizado um ensaio com uma amostra proveniente do processo. Este teve como objetivo não só garantir efetivamente a não existência de um ponto azeotrópico que esteja a impedir o aumento de pureza em DMAC, na corrente de destilado, mas também comparar com a curva anteriormente obtida.

Assim, na Figura 4.11, está apresentada a curva de equilíbrio referente à amostra destilada.

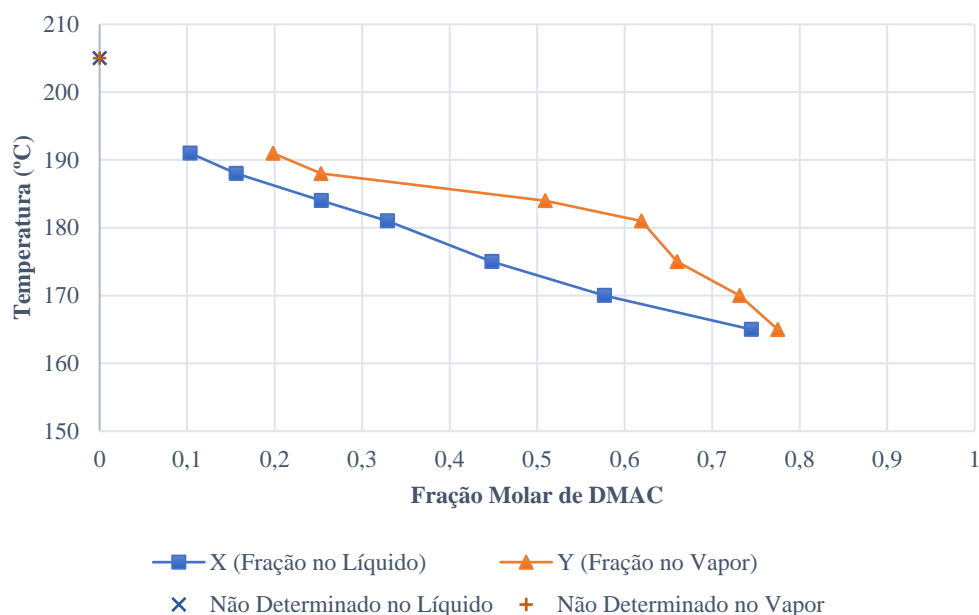


Figura 4.11 - Curva de Equilíbrio do Ensaio da Amostra Analisada

Analisando as Figuras 4.10 e 4.11 apresentadas acima é possível concluir que são idênticas, o que comprova que a destilação feita com a mistura preparada em laboratório retrata a realidade da mistura da fábrica que se pretende destilar, na coluna de remoção de MMAA.

Além disso, pela Tabela IV.3 do Anexo IV (que apresenta as concentrações dos três compostos ao longo do último ensaio) é possível concluir que na amostra proveniente da fábrica existe já, por defeito, cerca de 3% de MMAA na alimentação ao reator, que antecede a coluna de MMAA. Tal vai permitir, no subcapítulo seguinte, fazer novas simulações no programa *Aspen Plus 11.1*, tendo por base esta concentração de solvente.

4.3. Resultados da Simulação do Revaporizador de MMAA

Em relação ao revaporizador de MMAA, foram feitas algumas simulações no programa já referido, por forma a estabelecer aquela que se apresenta como o melhor cenário para se implementar na unidade fabril.

Tendo isto em vista, nas Tabela 4.8 e 4.9 apresentam-se os resultados da simulação do balanço de massa à coluna de destilação, do sistema de recuperação de solvente, realizado no programa *Aspen Plus 11.1*, considerando um caudal de entrada de 100 kg/h e de 500 kg/h respetivamente.

Tendo isto em vista, é importante realçar que ambas as simulações pretendem representar a situação atual da empresa, na qual se obtém cerca de 17% de perdas em DMAC, na cauda do revaporizador de MMAA.

Tabela 4.8 - Balanço de Massa à Coluna de Destilação pelo Aspen Plus (1)

	ENTRY	DEST	WASTE
Temperatura (°C)	180	135,15	196,40
Pressão (bar)	1,01	1,01	1,01
Caudal Mássico (kg/h)	100	50	50
DMAC	35,29	26,74	8,56
MMAA	44,42	3,06	41,36
AC	20,28	20,19	0,08
Composição Mássica			
DMAC	0,35	0,53	0,17
MMAA	0,44	0,06	0,83
AC	0,20	0,40	$1,54 \times 10^{-3}$

Tabela 4.9 - Balanço de Massa à Coluna de Destilação pelo Aspen Plus (2)

	ENTRY	DEST	WASTE
Temperatura (°C)	180	135,11	196,61
Pressão (bar)	1,01	1,01	1,01
Caudal Mássico (kg/h)	500	250	250
DMAC	176,49	133,78	42,71
MMAA	222,12	15,07	207,05
AC	101,38	101,15	0,23
Composição Mássica			
DMAC	0,35	0,53	0,17
MMAA	0,44	0,06	0,83
AC	0,20	0,40	$9,25 \times 10^{-4}$

Para os resultados obtidos nas tabelas acima e, tal como referido no Capítulo 3, consideraram-se 5 pratos e uma razão de refluxo de 4. Para assegurar que o número de pratos introduzidos era equivalente à altura de enchimento da coluna atualmente instalada, recorreu-se

ao Método de *McCabe Thiele*, no qual se obteve os mesmos 5 andares de equilíbrio (o diagrama deste método encontra-se na Figura A.2 do Apêndice A).

Tendo isto em conta, para o cálculo das perdas anuais de DMAC consideram-se dois cenários: o último ano em que se obtiveram 20 toneladas de resíduos totais e o pior ano registado, no qual se obtiveram 50 toneladas de resíduos totais. Uma vez reunida a quantidade de DMAC que se perde é possível estimar um valor, em euros, representativo dessa mesma quantidade, tendo por base que o custo de DMAC para a empresa é de 1560 €/TON.

Na Tabela 4.10 encontra-se apresentada uma comparação entre as perdas de DMAC da simulação que pretende representar a unidade atual (17% em DMAC, tal como referido) e as perdas desse composto obtidas através da análise de amostras recolhidas na cauda do revaporizador de MMAA e que correspondem a cerca de 15% em DMAC. Esta tabela tem como objetivo validar a simulação feita no programa, por via desta comparação.

Tabela 4.10 - Comparação das Perdas em DMAC entre a Simulação Atual e as Amostras Analisadas

Simulação Atual		Amostras Analisadas	
Perdas de DMAC (1º Caso)	3,4 ton/ano	Perdas de DMAC (1º Caso)	3 ton/ano
Custo das Perdas	5 304 €/ano	Custo das Perdas	4 680 €/ano
Perdas de DMAC (2º Caso)	8,5 ton/ano	Perdas de DMAC (2º Caso)	7,5 ton/ano
Custo das Perdas	13 260 €/ano	Custo das Perdas	11 700 €/ano

Tendo por base a informação da tabela acima e sabendo que a fábrica opera 350 dias por ano e 24 horas por dia, então tem-se cerca de 0,5 kg/h de DMAC a sair na purga. No entanto, é importante referir que o revaporizador de MMAA instalado na fábrica não possui uma saída no fundo, pelo que existe um reciclo contínuo para o mesmo, o que leva a uma contínua acumulação de DMAC na coluna, que, por sua vez, pode impossibilitar atingir maior pureza desse composto.

Neste sentido, pretende-se que a purga total seja a menor possível, visto que, dessa forma, o reciclo contínuo ao revaporizador também é menor. Assim, para ter uma estimativa do caudal de purga, em kg/h, a colocar no *Aspen Plus*, teve-se em conta os dois cenários mencionados anteriormente, no que diz respeito aos resíduos totais:

- ❖ **Cenário 1:** considera-se 20 toneladas de resíduos totais (que corresponde ao melhor ano, em termos de perdas, da unidade fabril) e, sabendo que a fábrica opera 350 dias por ano e 24 horas por dia, tem-se cerca de 2 kg/h de purga total;

- ❖ **Cenário 2:** considera-se 50 toneladas de resíduos totais (que corresponde ao pior ano, em termos de perdas, da unidade fabril) e, sabendo que a fábrica opera 350 dias por ano e 24 horas por dia, tem-se cerca de 6 kg/h de purga total.

Tendo por base estes dois cenários, que correspondem ao mínimo e máximo de purga, respetivamente, fez-se um gráfico, apresentado na Figura 4.12, que retrata as perdas de DMAC em função do caudal de purga escolhido.

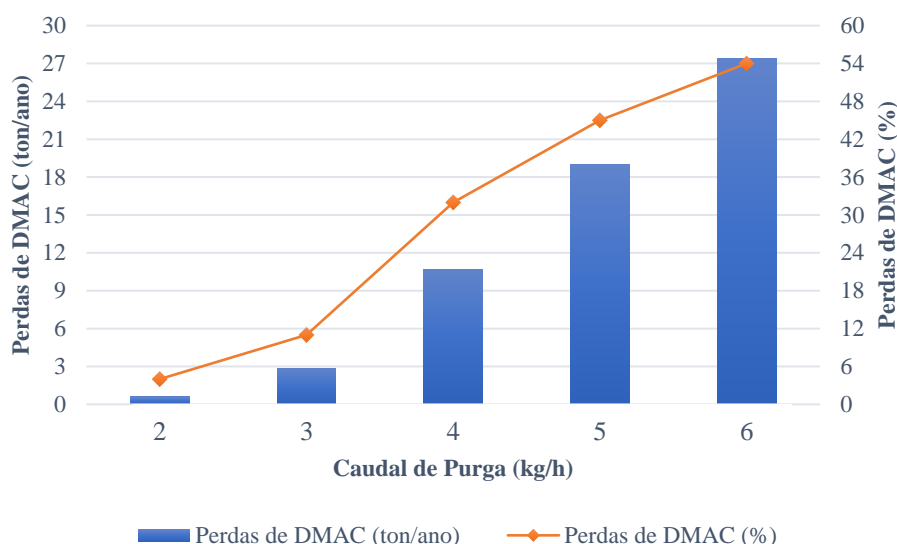


Figura 4.12 - Perdas de DMAC em função do Caudal de Purga

Portanto, na simulação realizada depois considerou-se um caudal de entrada de 100 kg/h (por ser o mais próximo da realidade, como referido no Capítulo 3) e uma purga total de 2 kg/h, por ser a que apresenta menores perdas em DMAC. Além disso, em relação à composição da corrente de entrada, considerou-se que existia 3% de MMAA, visto que, de acordo com os resultados obtidos na destilação laboratorial, apresentados no subcapítulo anterior, quando o processo se inicia, existe por defeito essa percentagem na corrente que provém do reator instalado no Processo SM e que liga ao tanque aquecido.

Na Tabela 4.11 são apresentados os resultados desta simulação, que é considerada a simulação otimizada face às condições atualmente implementadas na fábrica.

Tabela 4.11 - Balanço de Massa à Coluna de Destilação pelo Aspen Plus (Simulação Otimizada)

	ENTRY	DEST	WASTE
Temperatura (°C)	180	146,49	203,38
Pressão (bar)	1,01	1,01	1,01
Caudal Mássico (kg/h)	100	98	2

DMAC	78,47	78,40	0,07
MMAA	2,74	0,81	1,93
AC	18,78	18,78	$2,19 \times 10^{-4}$
Composição Mássica			
DMAC	0,78	0,80	0,04
MMAA	0,03	0,01	0,96
AC	0,18	0,19	$1,09 \times 10^{-4}$

Para a realização da simulação acima, foi necessário considerar 10 pratos reais na coluna, no entanto manteve-se a razão de refluxo de 4, uma vez que esta tem influência mínima nas perdas de DMAC na cauda da coluna. Como o número de pratos é maior, implica que a altura de enchimento atual da coluna (que equivale a 5 pratos, como se comprovou na primeira simulação) pode não ser suficiente para suportar esta separação.

A Tabela 4.12 apresenta uma comparação entre as perdas de DMAC da simulação otimizada (cerca de 4%, tal como mostra a Tabela 4.11) e, mais uma vez, as perdas desse composto obtidas através da análise de amostras recolhidas na cauda do revaporizador de MMAA.

Tabela 4.12 - Comparação das Perdas em DMAC entre a Simulação Atual e a Otimizada

Simulação Atual		Simulação Otimizada	
Perdas de DMAC (1º Caso)	3,4 ton/ano	Perdas de DMAC (1º Caso)	0,8 ton/ano
Custo das Perdas	5 304 €/ano	Custo das Perdas	1 248 €/ano
Perdas de DMAC (2º Caso)	8,5 ton/ano	Perdas de DMAC (2º Caso)	2 ton/ano
Custo das Perdas	13 260 €/ano	Custo das Perdas	3 120 €/ano

Assim, analisando a tabela acima, é notória a disparidade entre as perdas, nas duas simulações apresentadas, sendo de realçar que a simulação atual da unidade fabril tem mais de 20% de perdas associadas, quando comparada com a simulação otimizada. Esta diferença resulta numa poupança de cerca de 10 000€ anuais, utilizando a coluna nas condições otimizadas.

4.3.1. Validação dos Resultados da Simulação

Nas Figuras 4.13 e 4.14 são apresentados os dados relativos às temperaturas obtidas, no programa, para as correntes de entrada, destilado e resíduo do revaporizador de MMAA, presente no Processo SM, em comparação com os valores conhecidos para a instalação. É possível aferir

que os valores de temperaturas obtidos pelo simulador estão muito próximos da gama de temperaturas que se verificam na instalação.

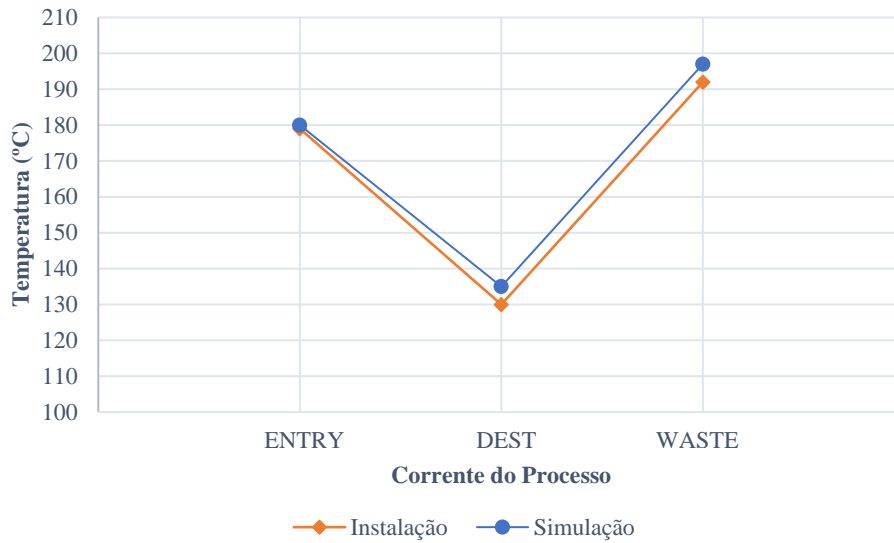


Figura 4.13 - Comparação dos Valores de Temperatura da Instalação no dia 16 de abril de 2022 com os da Simulação

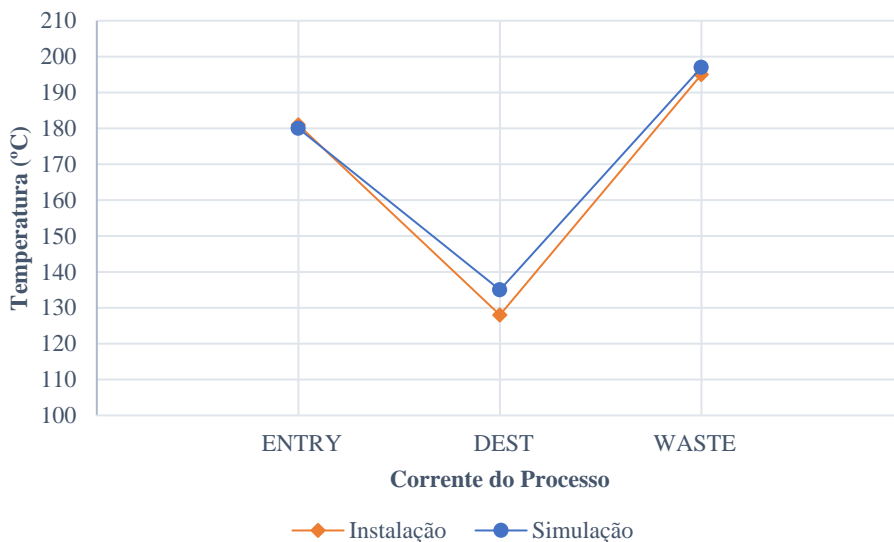


Figura 4.14 - Comparação dos Valores de Temperatura da Instalação no dia 20 de julho de 2022 com os da Simulação

Em relação aos caudais obtidos para a coluna de MMAA, na simulação, e àqueles conhecidos para a instalação fabril, não foi possível proceder a uma correta comparação dos mesmos. Tal ocorreu, uma vez que, como referido, junto ao revaporizador não existe nenhum caudalímetro ou qualquer instrumento que permita aferir o caudal, apenas válvulas que permitem controlar as variáveis temperatura e pressão.

4.4. Novo Dimensionamento do Revaporizador de MMAA

Tal como demonstrado no subcapítulo anterior, para reduzir as perdas atuais de DMAC a cerca de 4% na fábrica é necessário ter pelo menos 10 pratos, o que não coincide com a altura atual de enchimento instalado no revaporizador (que, tal como referido, equivale a 5 pratos). Assim, na Tabela 4.13 são apresentados os resultados do dimensionamento de uma nova coluna de remoção de MMAA. De realçar que, tal como referido no Capítulo 3, manteve-se o enchimento atualmente utilizado pela empresa (Selas de *Berl*, em material cerâmico), por ser o mais resistente à corrosão e a elevadas temperaturas.

Tabela 4.13 - Resultados do Dimensionamento do Novo Revaporizador

Propriedade	Valor da Propriedade
Diâmetro (m)	0,16
Altura de Enchimento (m)	5,44
Velocidade de Inundação (m/s)	1,10
<i>Liquid Hold-Up</i> (m ³ líquido / m ³ coluna)	0,11
Queda de Pressão (Pa/m de coluna)	412,03

No entanto, o custo associado à implementação de uma coluna totalmente nova é elevado, pois seria necessário adquirir novos suportes para sustentar a coluna, já que o diâmetro obtido no dimensionamento é diferente do diâmetro atual.

Neste sentido, é importante referir que, de modo a reduzir ao mínimo os custos associados a uma nova coluna de enchimento, nos novos cálculos efetuados, considerou-se que o diâmetro da coluna atual se mantinha. Isto porque, dessa forma, e se a fábrica considerar uma solução fiável, apenas é necessário acrescentar altura à coluna já instalada.

Assim, nas Tabelas 4.14 e 4.15 estão apresentados os resultados de um novo dimensionamento ao revaporizador de MMAA do Processo SM, instalado na área de recuperação de solvente, no qual foi considerado um caudal de entrada de 100 kg/h e de 500 kg/h.

Tabela 4.14 - Resultados do Dimensionamento do Revaporizador para 100kg/h

Propriedade	Valor da Propriedade
Diâmetro (m)	0,20
Altura de Enchimento (m)	6,90
Velocidade de Inundação (m/s)	1,09

Liquid Hold-Up (m ³ líquido / m ³ coluna)	0,29
Queda de Pressão (Pa/m de coluna)	553,42

Tabela 4.15 - Resultados do Dimensionamento do Revaporizador para 500kg/h

Propriedade	Valor da Propriedade
Diâmetro (m)	0,20
Altura de Enchimento (m)	7,06
Velocidade de Inundação (m/s)	1,11
Liquid Hold-Up (m ³ líquido / m ³ coluna)	1,02
Queda de Pressão (Pa/m de coluna)	576,34

Tendo em conta as tabelas acima, sendo o valor do diâmetro da coluna atual inferior a 0,3 m e, como foi considerado um tamanho de enchimento aleatório inferior a 25 mm (13 mm) é possível aferir que a relação entre o diâmetro da coluna e o tamanho do enchimento utilizado está de acordo com a Figura I.3 do Anexo I.

Por outro lado, verifica-se que o tamanho do enchimento selecionado (selas de *Berl*) não é superior a 1/8 do diâmetro da coluna, pelo que os resultados obtidos estão de acordo com o critério mencionado no Capítulo 2.

Tal como referido no Capítulo 3, para colunas com enchimentos aleatórios os valores de queda de pressão situam-se entre 400 e 600 Pa/m, pelo que os valores obtidos se encontram dentro deste intervalo.

Na Tabela 4.16 estão apresentadas as dimensões atuais da coluna instalada na fábrica.

Tabela 4.16 - Dimensões do Revaporizador Atual

Propriedade	Valor da Propriedade
Diâmetro (m)	0,20
Altura de Enchimento (m)	3,51
Altura Total da Coluna (m)	4,66

Tendo por base os valores apresentados na tabela acima e a Figura VI.2 do Anexo VI e, sabendo que a altura ideal para a eficácia da separação pretendida é de cerca de 7 metros, então é

necessário acrescentar pelo menos mais 3,5 metros à coluna atual, mantendo o diâmetro, por forma a perfazer os 10 pratos teóricos obtidos no programa *Aspen Plus 11.1*.

No entanto, optar por acrescentar comprimento à altura à coluna da fábrica pode não ser a opção mais económica. Uma possível alternativa passa pela troca do enchimento atual (que pode já estar danificado ou estragado) por outro que tenha uma área superficial maior, visto que, assim, o contacto entre a fase líquida e a fase de vapor também será maior. Neste sentido, existem algumas possibilidades de enchimento aleatório que se podem implementar na coluna, sendo que são de destacar as seguintes:

- ❖ *Ceramic Intalox Saddles*: enchimento em material cerâmico, com diâmetro de 12 mm, área superficial de $623 \text{ m}^2/\text{m}^3$ e suporta temperaturas até 1200°C [52, 53];
- ❖ *Raschig Rings*: enchimento em metal e com uma área superficial de $420 \text{ m}^2/\text{m}^3$ [36].

Antes de proceder à escolha torna-se importante reforçar que a coluna opera com compostos perigosos, nomeadamente o ácido acético, e a temperaturas que podem atingir mais de 200°C . Assim, tendo em vista as duas opções apresentadas acima, a primeira é a escolha mais acertada, uma vez que esse enchimento é feito em cerâmica, que é o material que apresenta maior resistência à corrosão face a compostos orgânicos e inorgânicos, suporta temperaturas muito elevadas e é menos dispendioso. Por sua vez, segunda opção serviu como referência de outro material que poderia ser aplicável nesta situação, já que, apesar de ter menor área superficial, apresenta um menor custo associado à sua implementação.

5 Conclusões e Trabalho Futuro

Atualmente, a indústria química é a responsável primordial pela fabricação de produtos e matérias-primas destinados aos mais variados setores industriais existentes. Assim, torna-se muito importante que a SGL Composities, S.A. consiga ter a capacidade de controlar e reduzir ao máximo as perdas associadas a um determinado solvente, não só com vista a diminuir o impacto financeiro da empresa (possibilitando a máxima recuperação do solvente, impedindo, dessa forma, a sua consecutiva compra no mercado), mas sobretudo com o objetivo de melhorar o processo de produção de fibra acrílica.

Neste sentido, a principal finalidade desta dissertação consistiu no estudo de uma solução que permitisse a recuperação do solvente DMAC e a sua posterior reutilização no processo.

Para tal, primeiramente, foram realizados ensaios laboratoriais que permitiram destacar a inexistência de um composto secundário (que resultasse de um ponto azeotrópico entre os compostos), que pudesse estar, de alguma forma, a impedir a maior recuperação deste solvente. Nesta parte inicial do trabalho, torna-se importante referir que houve uma limitação no que toca à placa de aquecimento, fornecida pelo laboratório, uma vez que esta não permitia atingir temperaturas superiores a 195°C. Tal impossibilitou que se pudesse fazer a destilação de dada mistura até ao fim (e, conseqüentemente, as curvas de equilíbrio), já que não foi possível atingir experimentalmente a temperatura de ebulição, à qual corresponde a fração molar de 1, para o composto mais pesado.

Seguidamente, a simulação da coluna de remoção de MMAA atualmente implementada na unidade fabril permitiu concluir que, anualmente, se perdem entre 3,5 a 8,5 toneladas de DMAC (consoante cada um dos cenários expostos no capítulo anterior), que resultam em perdas monetárias que podem atingir valores superiores a 13 000 €. Por outro lado, a elaboração de uma simulação otimizada para essa coluna, permitiu chegar a uma redução em cerca de 20% de perdas associadas ao composto DMAC, que resultam numa poupança de cerca de 10 000 €, por ano.

Por conseguinte, e de forma a alcançar a redução em perdas de DMAC pretendida (que é a mais-valia para a empresa), é necessário proceder a uma alteração nas características da coluna implementada na unidade fabril. Assim, de modo a reduzir os custos associados a uma coluna nova, assumiu-se que o diâmetro da coluna atual se mantinha e, assim, por forma a reduzir as perdas de DMAC ao pretendido, concluiu-se que se teria de acrescentar cerca de 3,5 m de altura à coluna. Além disso, seria necessário preencher esse acréscimo de altura com o enchimento aleatório utilizado pela empresa, que são as Selas de *Berl*, em material cerâmico. Este aumento necessário em altura torna-se viável, visto que a coluna está instalada num local onde há possibilidade de expansão para pisos superiores, sendo que apenas seria essencial colocar mais um suporte para a mesma, por forma a garantir a máxima segurança.

Todavia, proceder ao aumento, em altura, da coluna da fábrica pode não ser a opção mais económica, tal como referido no final do Capítulo 4. Como tal, sugere-se a verificação do estado do enchimento aleatório atualmente instalado no revaporizador e, caso apresente danos, propõe-se a troca pelo enchimento *Ceramic Intalox Saddles*, já que é o que oferece maior resistência a compostos corrosivos, como é o caso do ácido acético, e apresenta maior área superficial.

Como proposta de trabalho futuro sugere-se que se avalie a capacidade de aquecimento da serpentina instalada no tanque, que precede a coluna de remoção de MMAA, por forma a aferir se o calor que está a ser transferido para esta é suficiente para garantir a eficácia da separação pretendida. Para tal, é necessário encontrar uma solução que permita purgar os condensados da coluna (visto que não existe nenhuma saída em baixo), por forma a obter uma estimativa do caudal de vapor que está atualmente a ser utilizado e, assim, conseguir aferir o calor transferido.

Além disso, sugere-se que se faça uma estimativa do investimento necessário para acrescentar, à coluna, a altura estimada nos cálculos para obter a separação pretendida, bem como dos novos suportes necessários e verificar se é necessário proceder a alguma atualização do diagrama de instrumentação e controlo da mesma. Não obstante, deve-se fazer também uma estimativa de custos para a implementação do novo enchimento aleatório sugerido anteriormente, caso se verifiquem danos no enchimento atualmente instalado.

Por fim, sugere-se ainda a colocação de um medidor de caudal na entrada da coluna de remoção de MMAA ou até à entrada do tanque de aquecimento que a antecede, por forma a obter um valor concreto do caudal que está a circular no interior da coluna. Dessa forma, tornar-se-á uma melhoria de processo para possíveis cálculos futuros necessários.

Referências Bibliográficas

- [1] “Solvent Recovery Systems Market”, *Transparency Market Research*. Disponível em: <https://www.transparencymarketresearch.com/solvent-recovery-systems-market.html>
- [2] “Solvent Recovery”, *Chemoxy*. Disponível em: <https://www.chemoxy.com/solvent-recovery/>
- [3] «FISIPE – Fibras Sintéticas de Portugal». Barreiro, 2013. Disponível em: https://www.cm-barreiro.pt/cmbarreiro/uploads/writer_file/document/4486/7areacienciainvestigacaoconhecimentofisipe.pdf
- [4] J. Dotti, J. Pereira, J. Contreiras, «FISIPE – Um MBO de alto risco», 2005.
- [5] Grob, R. L., Barry, E. F. (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography* (4.^a ed.). John Wiley & Sons, Inc. Disponível em: www.copyright.com
- [6] O. D. Orrin D. Sparkman, Zelda. Penton, e F. G. Kitson. (2011). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry : A Practical Guide*. New Jersey. Academic Press.
- [7] H. M. McNair e J. M. Miller. (2009). *Basic Gas Chromatography*. Oxford (UK). John Wiley & Sons.
- [8] Thomas J. Bruno. (2000). «A Review of Capillary and Packed Column Gas Chromatographs», *Separation & Purification Reviews*, 29:1, 27-61.
- [9] “MXT-WAX Columns (Siltek-treated stainless steel)”, *Restek Pure Chromatography*. Disponível em: <https://www.restek.com/row/products/columns/gc-columns/metal-mxt-capillary-columns/1429/>
- [10] “Nota de Aplicação: Gases Portadores e suas Diferenças”, *Instrumentos Scion*. Disponível em: <https://scioninstruments.com/application-note-carrier-gases-and-their-differences/>
- [11] “Detector de Ionização de Chamas - Uma Visão Geral”, *Tópicos do ScienceDirect*. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/flame-ionization-detector>
- [12] “Detectors: Flame Ionization Detector – FID”. *SRI Instruments Europe*. Disponível em: <https://www.environmental-expert.com/downloads/fid-flame-ionization-detector-overview-brochure-392094>
- [13] Altiero, P., Chemist, A. (2018). *Why They Matter – An Introduction to Chromatography Equations*. Agilent.
- [14] Klee M. S., Blumberg L. M. (2022). «Gas Chromatography», *J Chromatogr Sci*, Vol 40.

- [15] Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, «Guia 13 – Validação Análise Química». Disponível em: <https://www.relacre.pt>
- [16] E. J. Henley, J. D. Seader, and D. K. Roper, (2011). *Separation Process Principles*, (3.^a ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- [17] J. G. Speight, (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. (5.^a ed.). CRC Press.
- [18] Simões P.M. «Destilação – Aula 1». *Processos de Separação I*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. 2020.
- [19] Simões P.M. «Destilação – Aula 2». *Processos de Separação I*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. 2020.
- [20] Prausnitz, J., Lichtenthaler R., Azevedo E. (1999). *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. (3.^a ed.) Volume 1. Prentice-Hall, Inc., Upper Saddle River, New Jersey.
- [21] I. M. João e J. M. Silva. (2016). *Designing Experiments with Aspen HYSYS Simulation to improve Distillation Systems*.
- [22] “N,N-Dimethylacetamide”, *National Library of Medicine – PubChem*. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/DIMETHYLACETAMIDE>
- [23] Sids O. (2001). *N,N-dimethylacetamide (DMAC)*. SIDS Initial Assessment Report. Uneo Publications.
- [24] Paulo A. R. (2014). «Simulação da Secção de Recuperação de Solvente do Processo de Produção do PEAD». [Dissertação de Mestrado, FCT UNL].
- [25] Azevedo E.G, Alves A. M.. (2009). *Engenharia de Processos de Separação*. (2.^a ed.) IST – Instituto Superior Técnico Press (Lisboa).
- [26] Oliveira R. «Flow of Fluids in Granular Beds and Packed Columns». *Operações Sólido Fluido*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. 2019.
- [27] Górak, A., Olujić Z. (2014). *Distillation: Equipment and Processes*. (5.^a ed.) Volume 1. Academic Press., Oxford, UK.
- [28] Yang L., Chuang K. T. (2000). «A New Approach to Simulation of Distillation in Packed Columns» *Computers and Chemical Engineering* 24: 1843-1849.
- [29] Kolmetz K., Zygula T. (2000). «Resolving Process Distillation Equipment Problems» *The 5th Annual Regional Olefins Conference*.

- [30] João I. M., Silva J. M. (2016). «Designing Experiments with Aspen HYSYS Simulation to improve Distillation Systems». *2nd International Conference of the Portuguese Society for Engineering Education (CISPEE)*.
- [31] Ferreira L. (2014). «Aplicação de Softwares de Simulação na Avaliação Técnica e Econômica de Biorrefinarias de Cana-de-Açúcar». [Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo].
- [32] Gabriela M., Gil B. (1998). «Breve Introdução Ao Aspen Plus – Bloco Operação Unitária» [Trabalho de Apoio, Instituto Superior Técnico].
- [33] «Aspen Plus ® Aspen Plus User Guide», 1981. Disponível em: <http://www.aspentech.com>
- [34] Schefflan R. (2011). *Teach Yourself the Basics of Aspen Plus TM*. Stevens Institute of Technology. Chemical Engineering and Materials Science Department. John Wiley & Sons, Inc.
- [35] Sandler, Stanley I. (2015). *Using Aspen Plus in Thermodynamics Instruction A Step-by-Step Guide*. (3.^a ed.) Volume 1. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- [36] Coulson e Richardson. (2005). *Chemical Engineering Design*. (4.^a ed.), Volume 6.
- [37] “Coluna de Enchimento”, *Laboratórios Virtuais de Processos Químicos*. Disponível em: http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=251&Itemid=427
- [38] Hands C., Whitt F. (1951). «Design of Packed Distillation Columns. IV. An Empirical Method for the Estimation of Column Height using the H.E.T.P. Concept.». *Journal of Chemistry I*, (março).
- [39] P. O. Box, B. J. Bahru, J. Bahru, W. Malaysia, A. Jaya, e K. Kolmetz, «Engineering Guidelines for Processing Plant Solutions (Handbook Of Process Equipment: Design Distillation Column Packing Hydraulics Selection, Sizing And Troubleshooting)», 2011. Disponível em: www.klmtechgroup.com
- [40] Gavlin, G., e Bengali, A. H. (1976). *Process For The Purification Of N,N-Dimethylcetamide*.
- [41] Almeida M. “Validação de um Método Analítico”. (2012). Disponível em: <https://estudogeral.sib.uc.pt/bitstream/10316/20639/1/Valida%C3%A7%C3%A3o%20de%20um%20M%C3%A9todo%20Anal%C3%ADtico.pdf>
- [42] Loupo J. (2018). «Implementação e Validação de um Método por UPLC para a Determinação de PAH’s nos Óleos Vegetais e Diagnóstico e Resolução de Problemas Cromatográficos». [Dissertação de Mestrado, FCT UNL].

- [43] Mota J.P. *Instrumentação e Controlo de Processos*. Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa. 2011.
- [44] G. P. Towler e R. K. Sinnott. (2013). *Chemical Engineering Design : principles, practice, and economics of plant and process design*. Butterworth-Heinemann.
- [45] Ruthven D. Absorption (Chemical Engineering). (2003). *Encyclopedia of Physical Science and Technology*.
- [46] Richardson J.F., Harker J.H. (2022). *Particle Technology and Separation Processes*. (5.^a ed.) Volume 2. Butterworth-Heinemann. Elsevier Ltd., EUA.
- [47] Azevedo E. (2009). *Engenharia de Processos de Separação*. (1.^a ed.) IST Press. Lisboa.
- [48] C. Eric. (1996). «Don't Gamble with Physical Properties for Simulations». *Chemical Engineering Progress*, 92 (outubro): 35-46
- [49] Berenjian A., Chan N., Almiri J. (2012). *Volatile Organic Compounds Removal Methods: A Review*. American Journal of Biochemistry and Biotechnology.
- [50] A. Carl, R. SpA, U. Studi Progetti, S. di Cave, e E. Sebastian, «Thermodynamic characterization of vapour-liquid equilibria of mixtures acetic acid-dimethylacetamide and water-dimethylacetamide», Pergamon Press, 1972.
- [51] R. Binetti, «N,N-Dimethylacetamide (DMAC), Initial Assessment Report for 13th SIAM», 2001.
- [52] HAT International, «Random Packing AlphaPACK ® DESIGN SHEET». Disponível em: www.hatltd.com
- [53] “Ceramic Tower Packing”, *Jiangxi OIM Chemical Co*. Disponível em: <https://www.oimchem.com/ceramic-tower-packing/ceramic-intalox-saddle.html>
- [54] Górak A., Sorensen E. (2014). *Distillation: Fundamentals and Principles*. Disponível em: <http://elsevier.com/locate/permissions>
- [55] Bao, Q., Fu, K., Ren, Q., Zhong, Y., & Qian, D. (2017). Accuracy Profiles for Analyzing Residual Solvents in Textiles by GC-MS. *Journal of Chromatographic Science*, 55(9), 882–890. Disponível em: <https://doi.org/10.1093/chromsci/bmx052>
- [56] Dimick, K. P., Rosa, S., Hartmann, C. H., Oaks, D. M., & Trone, E. (1969). *Thermionic Detector for Gas Chromatography*.
- [57] Esposito, G. G., & Schaefer, K. K. A. (1976). Gas chromatographic determination of acetic acid in industrial atmosphere and wastewater. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 37(5), 268–273. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/0002889768507454>

- [58] Kawai, T., Mizunuma, K., Okada, Y., Odachi, T., Horiguchi, ichi, Iguchi, H., & Ikeda, M. (1997). *Separate Determination by Gas-Chromatography of Dimethylformamide, Dimethylacetamide, Monomethylformamide and Monomethylacetamide in Urine for Biological Monitoring*. In *Occupational Health*. Volume 39.

Apêndice A – Gráficos do Método de McCabe Thiele

A Figura A.1 representa esquematicamente a elaboração deste método gráfico.

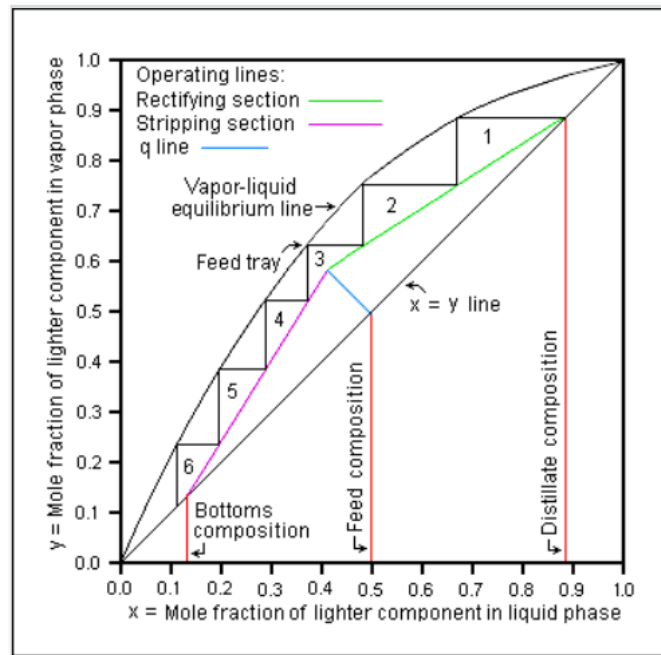


Figura A.2 - Ilustração do Método de McCabe Thiele [25]

Por sua vez, a Figura A.2 ilustra o método de McCabe Thiele aplicado ao sistema de compostos em estudo, bem como o número de andares de equilíbrio obtido graficamente.

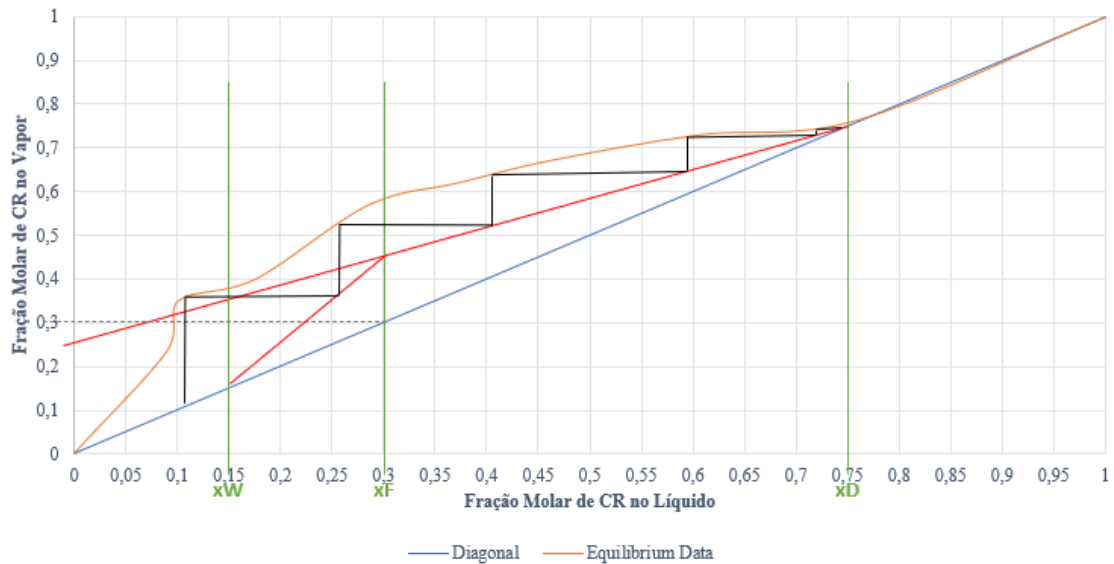


Figura A.1 - Método Gráfico de McCabe Thiele aplicado ao Sistema em Estudo

Anexo I – Tipo de Enchimentos

A escolha do tipo de enchimento a colocar numa coluna de destilação de enchimento, torna-se num dos passos cruciais no seu dimensionamento, visto que a prioridade é garantir o seu correto funcionamento, de acordo com as condições de operação determinadas.

Neste sentido, as Figuras I.1 e I.2 apresentam alguns exemplos de enchimentos aleatórios e estruturados que podem ser utilizados neste tipo de colunas.

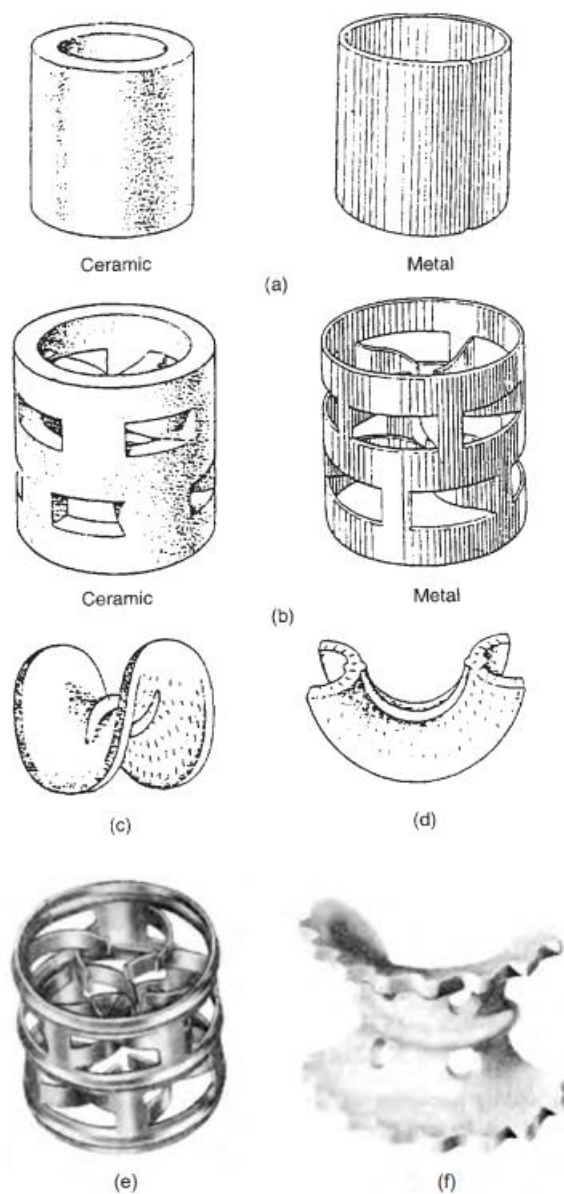


Figura I.1 - Enchimentos Aleatórios. (a) Anéis de Raschig; (b) Anéis de Pall; (c) Selas de Berl em cerâmica; (d) Selas de Intalox em cerâmica; (e) Hypac Metálico; (f) Super Intalox em cerâmica [36]

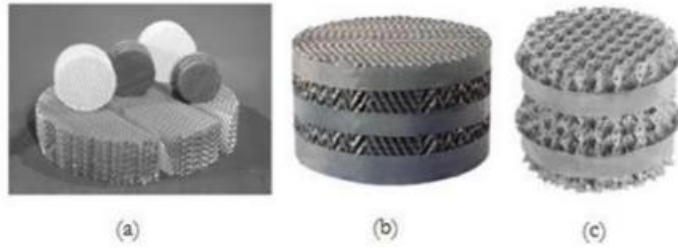


Figura I.2 - Enchimentos Estruturados. (a) Vários; (b) BX; (c) Mellapak [47]

A Figura I.3 ilustra a relação que existe entre o diâmetro da coluna e o tamanho das peças de enchimento a serem utilizadas.

Column diameter	Use packing size
<0.3 m (1 ft)	<25 mm (1 in.)
0.3 to 0.9 m (1 to 3 ft)	25 to 38 mm (1 to 1.5 in.)
>0.9 m	50 to 75 mm (2 to 3 in.)

Figura I.3 - Relação entre o Diâmetro da Coluna e o Tipo de Enchimento [49]

Anexo II – Escolha do Melhor Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico mais adequado a ser utilizado no simulador *Aspen Plus 11.1* tem de ter em conta o tipo de compostos químicos envolvidos e as respetivas condições, por forma a garantir que é o melhor modelo para o processo. Assim, as Figuras II.1 e II.2 apresentam as diretrizes para a escolha do melhor modelo termodinâmico.

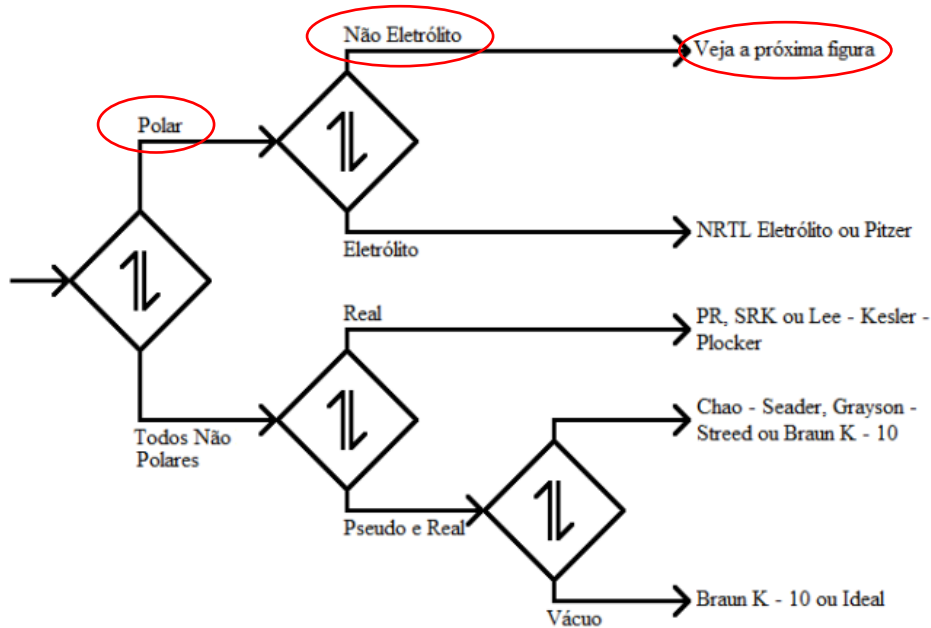


Figura II.1 - Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte I. [48]

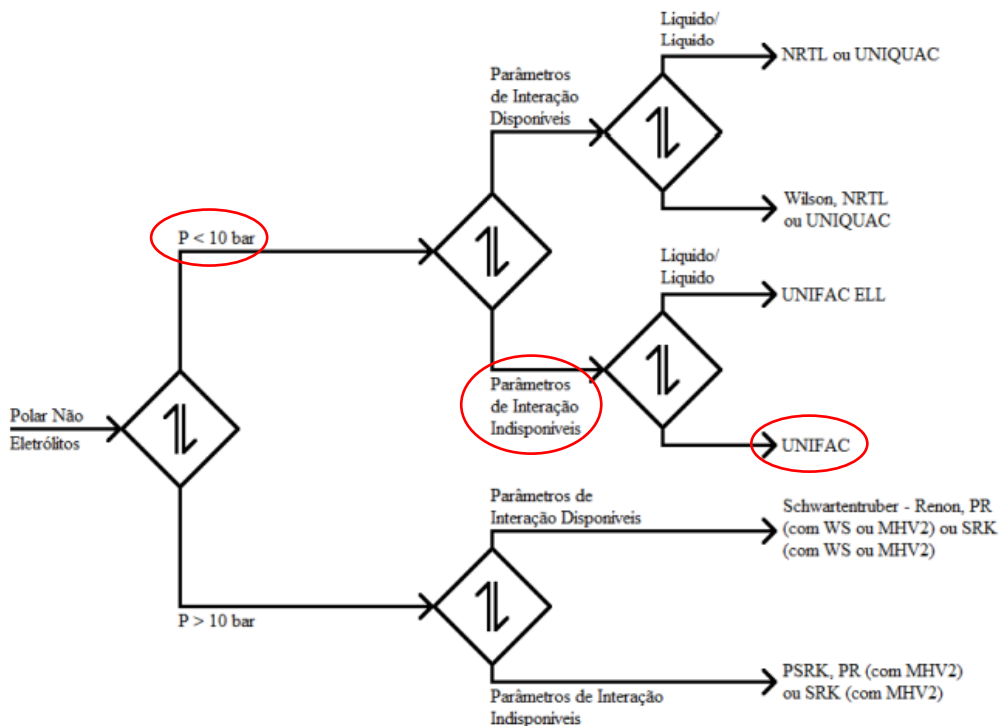


Figura II.2 - Diagrama de Carlson para escolha de modelos termodinâmicos de acordo com o sistema em estudo. Parte II. [48]

Anexo III – Auxiliares Referentes às Retas de Calibração

As tabelas apresentadas abaixo apresentam os dados utilizados na construção das retas de calibração referentes a cada um dos compostos em estudo. Estes dados foram retirados do software do computador (*Clarity*) que está ligado ao cromatógrafo do laboratório da empresa.

Tabela III.1 - Dados para a Reta de Calibração do AC

Concentração (ppm)	Área 1 (mV.s)	Área 2 (mV.s)	Área 3 (mV.s)	Área 4 (mV.s)	Média (mV.s)
1	7,91	8,44	6,56	6,97	7,47
2	14,16	10,29	7,93	13,86	11,56
5	25,05	15,58	11,58	12,33	16,14
10	34,00	26,29	28,42	31,43	30,04
25	68,42	50,54	89,68	76,97	71,40
50	167,21	154,68	200,55	173,66	174,02
100	392,45	388,95	367,31	358,41	376,78
150	593,02	591,86	583,86	596,40	591,28
200	800,68	786,66	810,90	708,71	776,74
250	933,41	896,92	1004,12	989,15	954,66

Tabela III.2 - Dados para a Reta de Calibração da DMAC

Concentração (ppm)	Área 1 (mV.s)	Área 2 (mV.s)	Área 3 (mV.s)	Área 4 (mV.s)	Área 5 (mV.s)	Área 6 (mV.s)	Média (mV.s)
1	11,14	9,90	10,38	10,04	13,28	13,27	11,33
2	22,71	22,06	22,30	22,54	20,59	22,24	21,93
5	27,16	27,04	27,34	26,85	28,63	26,28	29,55
10	50,32	50,28	50,55	49,89	51,38	51,89	54,05
25	170,86	167,29	172,23	172,63	168,21	168,12	163,89
50	326,30	328,08	328,50	331,02	330,46	333,47	329,94
100	672,38	664,83	662,91	658,87	664,40	667,89	665,21
250	1612,58	1610,33	1603,57	1612,03	1660,11	1642,77	1646,90

Tabela III.3 - Dados para a Reta de Calibração da MMAA

Concentração (ppm)	Área 1 (mV.s)	Área 2 (mV.s)	Área 3 (mV.s)	Área 4 (mV.s)	Área 5 (mV.s)	Área 6 (mV.s)	Média (mV.s)
1	11,12	9,55	11,15	10,63	10,42	8,51	10,23
2	19,93	20,31	20,98	21,67	21,25	21,21	20,21
5	28,54	26,78	28,88	27,32	27,21	26,91	27,04
10	57,87	56,91	55,89	59,23	56,51	57,49	57,32
25	144,10	143,17	144,75	139,37	146,69	149,02	144,52
50	289,08	290,34	286,61	291,30	295,46	294,46	291,58
100	577,16	576,67	575,56	575,73	603,44	603,73	585,38
250	1434,86	1438,62	1441,78	1432,73	1490,41	1490,82	1454,87
300	1712,63	1723,58	1735,85	1735,09	1724,94	1721,43	1724,94
400	2266,04	2286,16	2274,28	2288,95	2281,47	2271,19	2281,47
500	2690,38	2687,15	2710,57	2717,79	2700,86	2642,61	2691,56

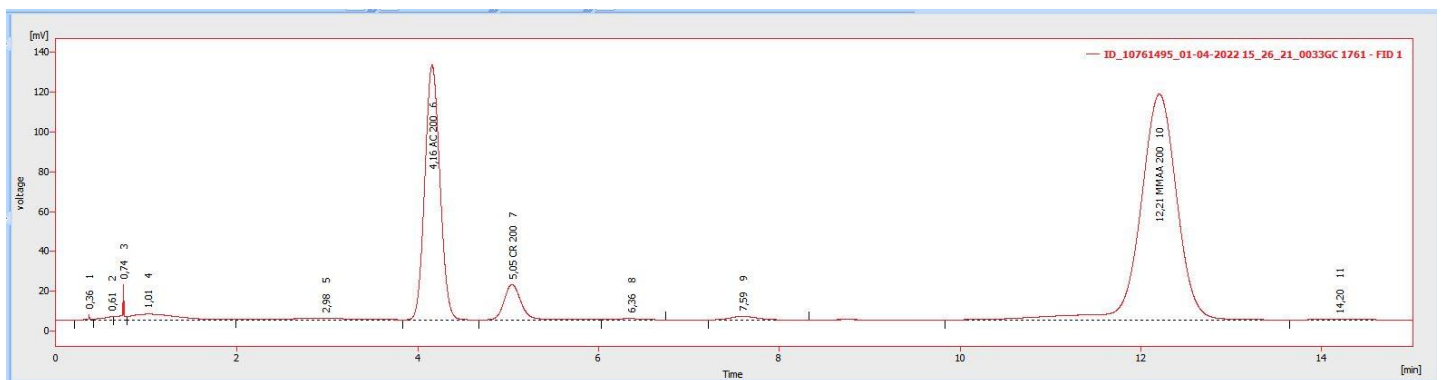


Figura III.1 - Exemplo de Cromatograma referente à Amostra do Revaporizador de MMAA com Identificação dos Compostos em Estudo

Anexo IV – Auxiliares Referentes às Curvas de Equilíbrio

As tabelas apresentadas abaixo apresentam os dados utilizados na construção das curvas de equilíbrio referentes a cada um dos ensaios realizados.

Tabela IV.1 - Resultados do Ensaio DMAC+MMAA

Temperatura (°C)	Dimetilacetamida (DMAC)		Monometilacetamida (MMAA)	
	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
161	95,08%	90,54%	-----	-----
169	76,01%	86,84%	21,57%	3,49%
176	59,69%	81,30%	39,67%	8,82%
183	45,96%	74,59%	50,83%	20,49%
187	35,34%	64,12%	61,38%	26,45%
192	24,61%	55,29%	74,65%	35,31%
194	15,78%	45,09%	79,48%	41,88%
195	7,70%	32,52%	92,64%	55,79%

Tabela IV.2 - Resultados do Ensaio DMAC+AC+MMAA

Temperatura (°C)	Dimetilacetamida (DMAC)		Monometilacetamida (MMAA)		Ácido Acético (AC)	
	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
155	76,13%	76,46%	-----	-----	16,06%	22,90%
170	60,58%	72,97%	20,88%	5,11%	17,80%	24,31%
175	46,19%	67,09%	37,81%	11,66%	14,94%	17,15%
179	37,30%	62,02%	52,30%	19,08%	12,55%	15,75%
183	28,54%	56,90%	68,99%	30,44%	8,74%	13,80%
186	17,59%	39,92%	71,04%	36,52%	5,89%	10,70%
189	10,12%	34,98%	79,62%	49,78%	3,91%	10,25%
192	9,05%	23,61%	89,09%	57,49%	1,88%	6,87%

Tabela IV.3 - Resultados do Ensaio com Amostra da Fábrica

Temperatura (°C)	Dimetilacetamida (DMAC)		Monometilacetamida (MMAA)		Ácido Acético (AC)	
	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	Líquido	Vapor
165	74,49%	77,49%	3,46%	2,14%	18,27%	19,72%
170	57,71%	73,14%	24,41%	7,83%	16,29%	19,61%
175	44,84%	65,99%	40,68%	23,91%	13,05%	18,39%
181	32,91%	61,91%	55,08%	29,28%	7,32%	17,66%
184	25,35%	50,91%	66,08%	43,32%	6,65%	14,76%
188	15,61%	37,80%	78,63%	62,92%	6,53%	14,26%
191	12,67%	25,73%	85,05%	80,63%	2,40%	8,91%

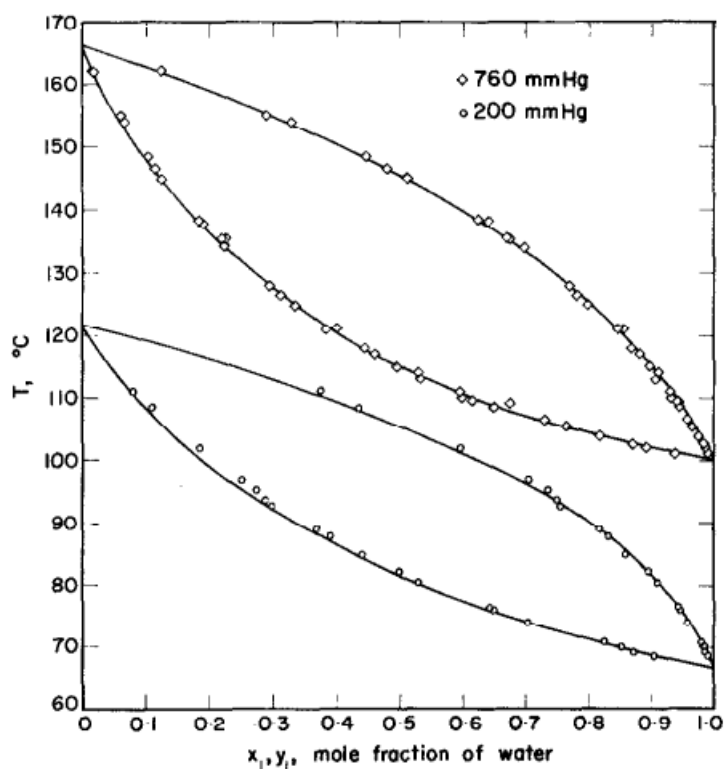


Figura IV.1 - Equilíbrio Líquido-Vapor da Literatura para DMAC+H₂O [50]

Anexo V – Representações Gráficas de Auxílio ao Dimensionamento de uma Coluna de Enchimento

Existem diferentes representações gráficas de curvas de perda de carga que permitem relacionar o parâmetro de fluxo com um conjunto de variáveis, com o objetivo de determinar o valor da área da secção reta da coluna e, dessa forma, determinar o seu diâmetro da coluna.

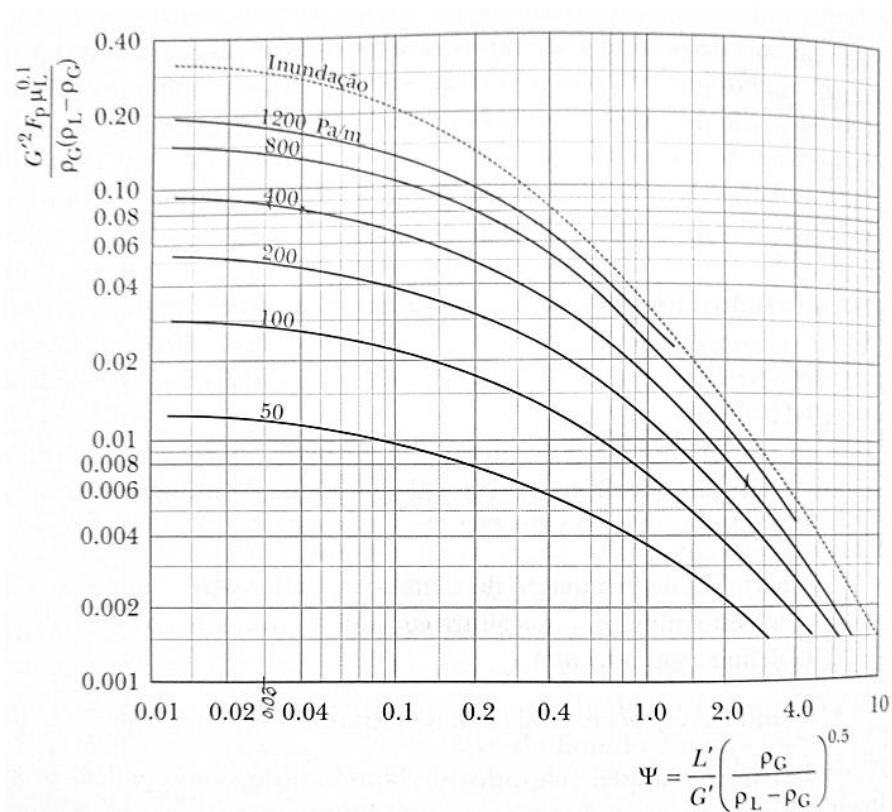


Figura V.1 - Correlação Gráfica para o Parâmetro de Fluxo Ψ de acordo com as Quedas de Pressão [25]

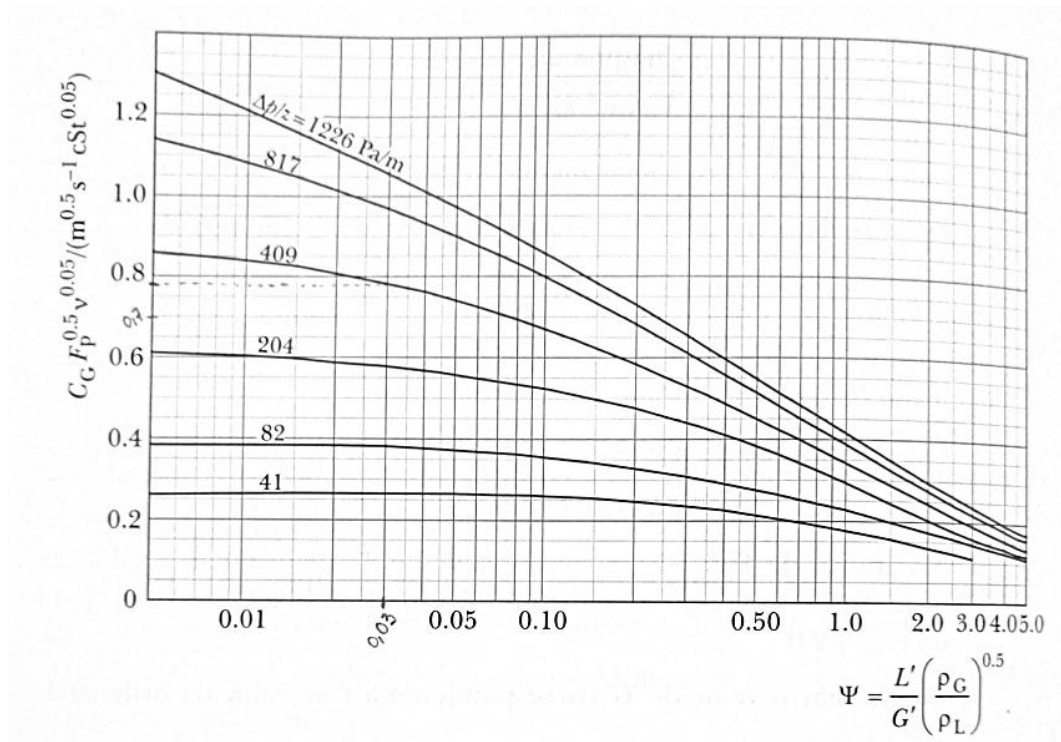


Figura V.2 - Correlação Gráfica para o Parâmetro de Fluxo Ψ e Cálculo de C_G [25]

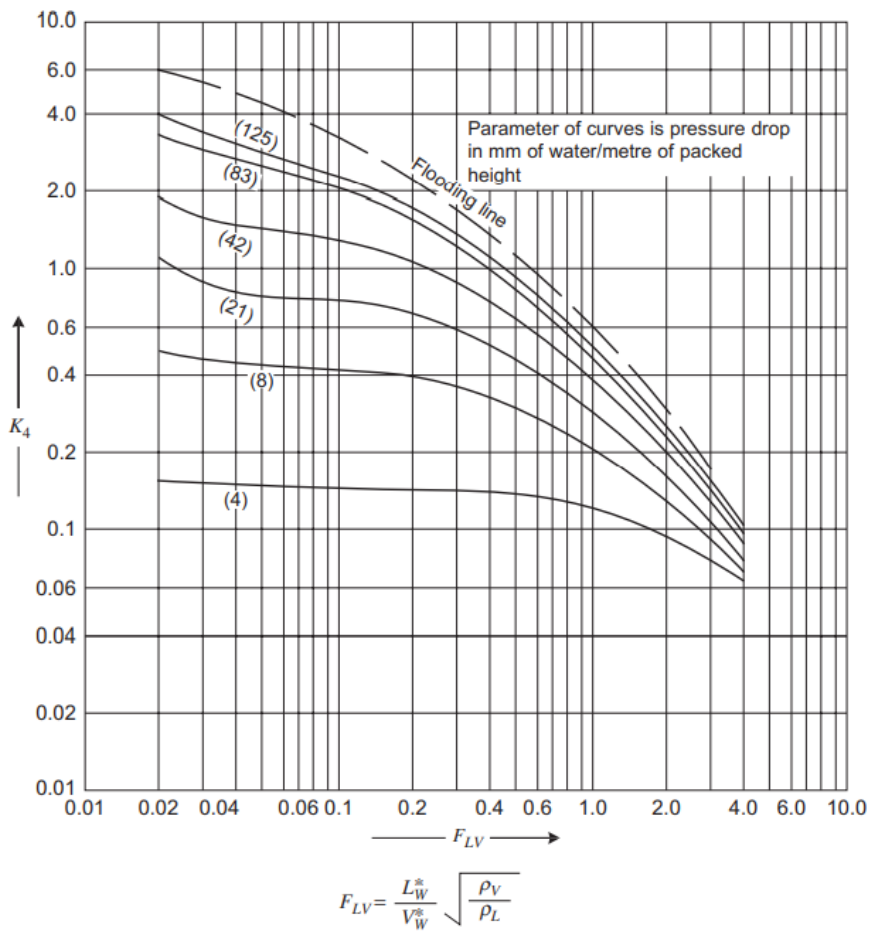


Figura V.3 - Correlação para Curvas de Perda de Carga [44]

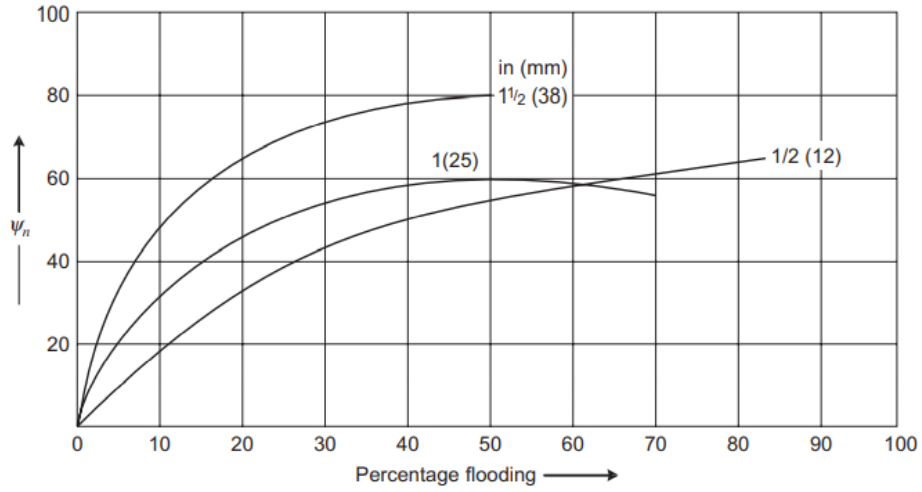


Figura V.4 - Fator para H_G para Selas de Berl [44]

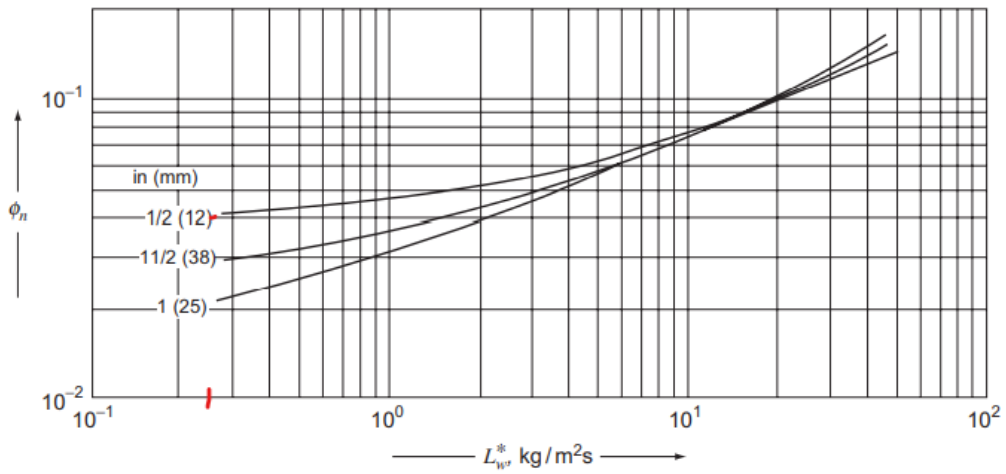


Figura V.5 - Fator para H_L para Selas de Berl [44]

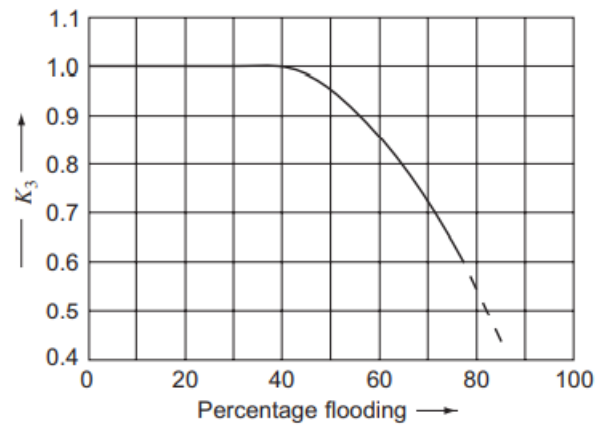


Figura V.6 - Fator de Correção para a Percentagem de Inundação [44]

Anexo VI – Revaporizador de MMAA da Unidade Fabril

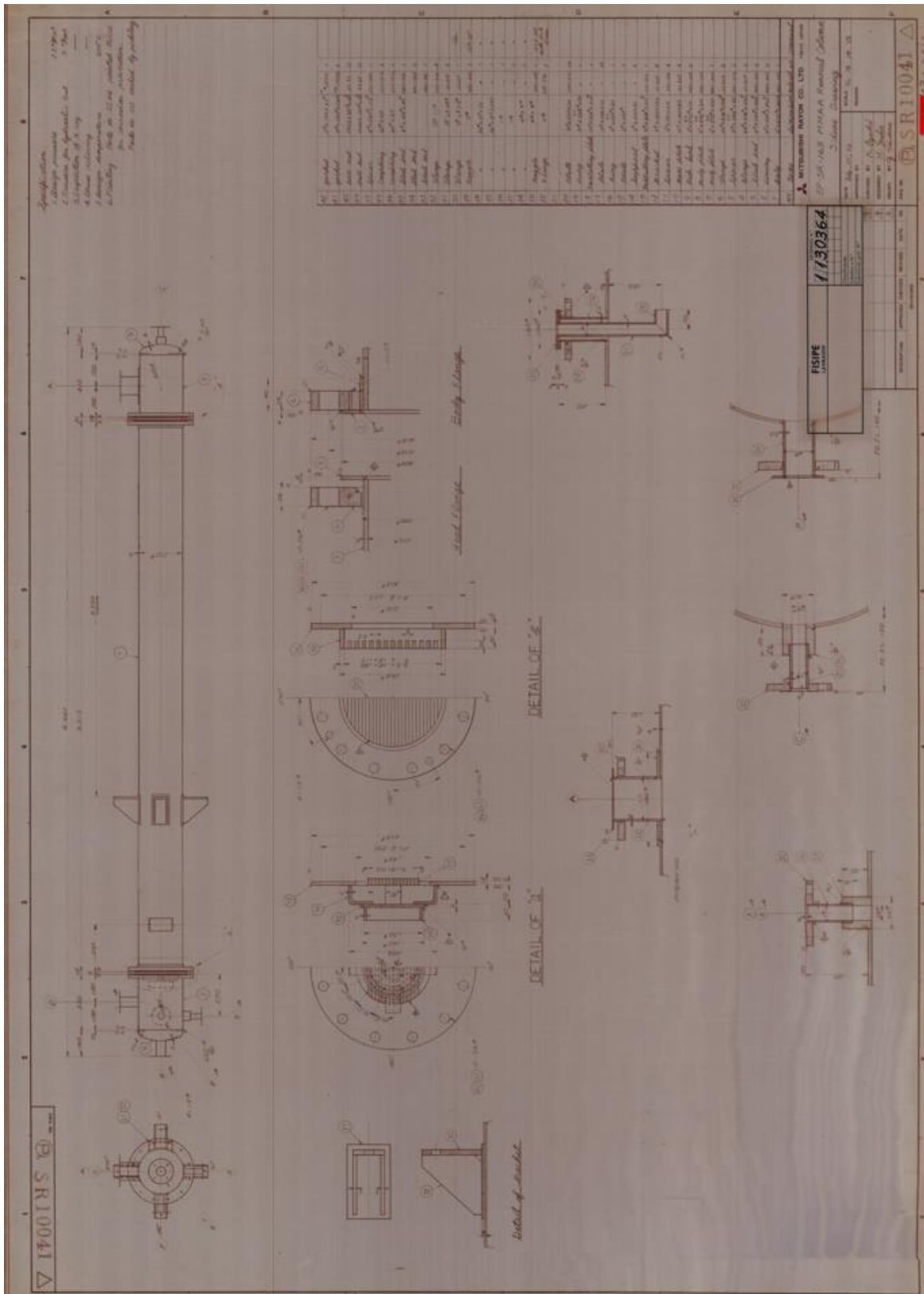


Figura VI.1 - Folha de Especificação do Revaporizador de MMAA (fornecida pela empresa)

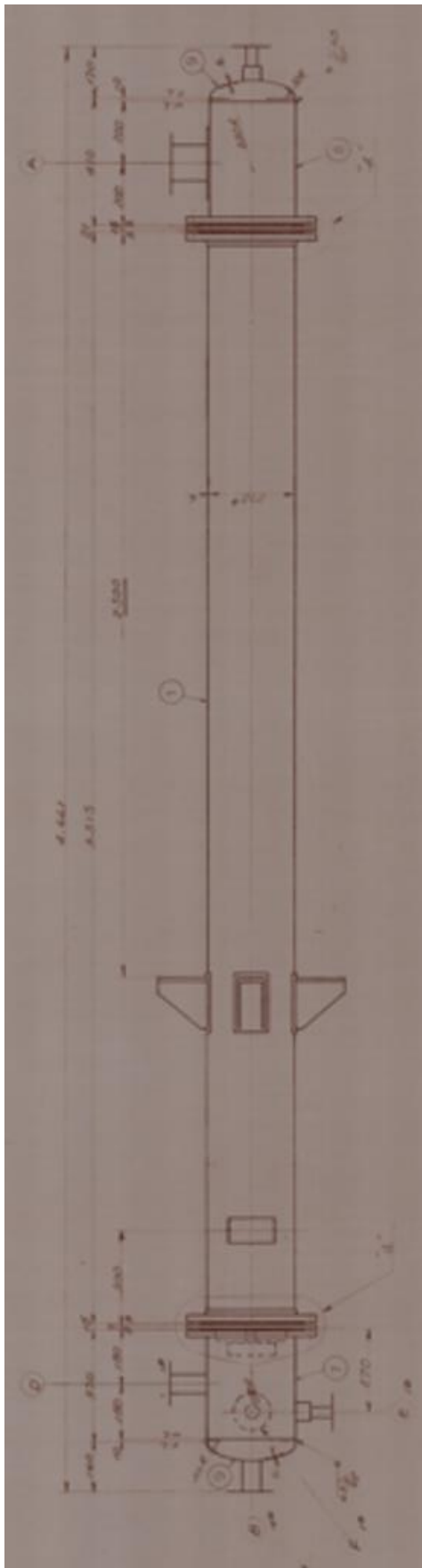


Figura VI.0.2 – Dimensões do Revaporizador de MMAA



2022

SOFIA ISABEL RIBEIRO RAMADA

SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE REMOÇÃO DE MMAA