



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2017

**JOSÉ FREDERICO
BARROSO RAMALHO**

**AVALIAÇÃO DA EXEQUIBILIDADE DA RENOVAÇÃO
DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO PREEXISTENTES
POR INCORPORAÇÃO DE UMA SECÇÃO DE
ENCHIMENTO**



Universidade de Aveiro Departamento de Química
2017

**JOSÉ FREDERICO
BARROSO RAMALHO**

**AVALIAÇÃO DA EXEQUIBILIDADE DA RENOVAÇÃO
DE COLUNAS DE DESTILAÇÃO PREEXISTENTES
POR INCORPORAÇÃO DE UMA SECÇÃO DE
ENCHIMENTO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da engenheira Lina Raimundo, Diretora Geral na empresa EGEO Solventes, S.A e do Doutor Francisco Avelino Freitas, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais, por todos os sacrifícios que já fizeram por mim.

o júri

presidente

Prof. Doutor Carlos Manuel Silva
Professor Auxiliar do departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof.Doutor António Augusto Areosa Martins
Investigador Pós-Doutoramento da Universidade do Porto

Eng.Lina Raimundo
Directora Geral da EGEO Solventes S.A

agradecimentos

Ao terminar esta etapa tão importante na minha vida académica, sinto a necessidade de agradecer a todos aqueles que, com um maior ou menor contributo, me ajudaram a concretizar este grande objetivo.

Assim, gostaria de começar por agradecer ao professor Doutor Francisco Avelino Silva pelas horas despendidas, tamanha disponibilidade demonstrada, muita paciência e boa disposição. O professor foi a bússola deste trabalho dando, sempre que precisei, um empurrão na direção e altura certa. Estou certo que de ganhei um amigo para o resto da minha vida.

De seguida gostaria de agradecer à EGEO Solventes S,A no seu todo e em especial a algumas pessoas cujas ações e ensinamentos foram bastante importantes ao longo destes últimos meses. Agradeço à engenheira Lina Raimundo pela disponibilidade, aceitação na empresa e ajuda na facilitação do meu transporte mesmo antes de ter iniciado funções. Gostaria de deixar também um agradecimento especial ao Engenheiro João Quitério por toda a ajuda tanto ao nível técnico de especificações de processo como nas boleias oferecidas ao longo de todo o período de trabalho na empresa. Um agradecimento também ao técnico Carlos Sebastião pelos múltiplos cromatogramas fornecidos durante a recolha de dados e transporte nos dias em que o Engenheiro João Quitério não podia. Por fim não podia deixar de agradecer também ao Sr. Jorge Ferreira pelas inúmeras vezes que foi questionado acerca de um pouco de tudo relativamente ao processo produtivo e também pela partilha, sem qualquer hesitação, da sua vasta experiência adquirida ao longo de todos os seus anos de serviço.

Tanto em alegrias como tristezas, pude sempre contar com algumas pessoas fantásticas que certamente nunca esquecerei, pelo que deixo um carinhoso agradecimento:

Ao Jorge Ramalhe, Carolina Martins e Tim Clasing pelas brincadeiras, jantaradas, espírito de camaradagem e por, ao longo destes 5 anos, termos vivido bons momentos e superado os maus sempre juntos.

Ao Hugo Pereira pela grande amizade que partilhamos desde crianças. Uma menção especial à sua personalidade única que anima qualquer pessoa mesmo nos dias mais difíceis.

À Ana Sacramento por toda a diversão, entreaajuda, companheirismo e pelos grandes momentos que partilhámos juntos.

À Magda Branco por todo o carinho, ajuda, diversão, suporte, motivação, companhia e, sobretudo, amor ao longo de todos estes anos. Um agradecimento adicional por me ter fornecido alojamento durante o estágio.

Por fim, deixo o meu maior agradecimento aos elementos da minha família que desde sempre me apoiaram. Ao meu pai António Ramalho, à minha mãe Célia Barroso e ao meu irmão Tomás Ramalho que fizeram bastantes sacrifícios para eu poder chegar onde cheguei hoje e que, desde sempre, me deram inspiração e motivação para continuar mesmo quando o caminho se adivinhava sinuoso. Sem vocês, não teria sido possível. Por todo o vosso amor, carinho e ajuda nos momentos mais difíceis, o meu grande Obrigado.

palavras-chave

Simulação; Modelação; Colunas de destilação descontínuas de andar único; Aspen Plus®; Colunas de enchimento; Eficiência; Otimização; Regeneração de Solventes

resumo

Este trabalho de dissertação efetuado em ambiente empresarial na unidade de recuperação de solventes EGEO Solventes S.A teve como principal objetivo a otimização das colunas de destilação descontínua através da realização de um estudo da viabilidade de colocação de enchimento e consequente análise e comparação dos resultados obtidos com e sem enchimento.

Sendo a EGEO Solventes S.A uma empresa que opera na área de regeneração de solventes, utilizando para este fim equipamento industrial de separação de misturas e, sempre tendo a maximização da eficiência das suas instalações em mente, o estudo efetuado nesta dissertação pretende utilizar as mais valias do software de modelação e simulação de processos de última geração disponível na atualidade de forma a dar resposta a um dos objetivos de melhoria contínua da empresa.

Começou-se assim o trabalho por traçar um perfil rigoroso de operação das colunas de destilação descontínua em causa através da recolha de dados de operação das colunas reais preexistentes na empresa, de forma a obter a informação e dados necessários para efetuar cálculos e alimentar o simulador informático que iria ser utilizado no estudo. Escolheu-se dois tipos diferentes de misturas para traçar o perfil de destilação para obter um cenário mais abrangente: um produto frequentemente produzido na empresa para efeitos de comercialização pela própria marca e um produto constituído por uma mistura pouco frequente na empresa e que iria ser retornado ao cliente após tratamento. Foram retirados caudais instantâneos de destilado, temperaturas de cauda, meio, topo e destilado, pressões de operação e de condensação, densidade de destilado, composições de mistura, entre outros dados, permitindo assim ter uma boa base inicial para aproximar as iterações que iriam ser efetuadas no simulador/modelador informático. Com estes dados foi ainda possível efetuar um cálculo de HETP necessário como parâmetro de entrada de relevo na simulação.

Posteriormente, procedeu-se à segunda fase do trabalho: Modelação do processo em causa e simulação de colocação de enchimento e posterior comparação de resultados no software Aspen Plus®. Utilizando todos os dados recolhidos anteriormente e convergindo a modelação, através de um processo de cálculo iterativo, para um caso aproximado ao que acontece nas instalações da empresa, foi possível concluir o estudo de viabilidade e apresentar as devidas conclusões.

Devido ao diâmetro da secção de colocação de enchimento ser demasiado pequena e devido ao aumento das quedas de pressão associadas à utilização do enchimento, a coluna tem tendência a inundar para a gama de caudais onde o seu funcionamento seria ótimo. Ainda assim, foram efetuados testes para uma gama de caudais inferiores de forma a tentar contornar o problema, mas verificou-se que para essa gama de caudais mais baixos, a coluna irá secar devido ao facto do balanço entre mistura a evaporar e caudal de fase líquida nova a entrar não se verificar, evaporando mais do que se consegue alimentar à coluna a caudais baixos.

Das modelações e simulações efetuadas, confirmou-se a inviabilidade de colocação de enchimento nas colunas em causa, mas efetuou-se ainda cálculos de forma a ser possível estimar um valor de diâmetro de secção de enchimento mínimo para cada caudal em estudo. Os valores foram apresentados como sugestão de modificação futura na empresa.

keywords

Simulation; Modelation; Single staged discontinuous distillation columns; Aspen Plus®; Packed Columns; Efficiency; Solvent recovery

abstract

The present dissertation made in the company EGEO Solventes S.A, had as major goal the optimization of the single staged discontinuous columns by making a viability study on the usage of packing on said columns and subsequent analysis and result comparison with and without packing usage.

Being a company that operates on solvent recovery by using industrial separation equipment, and is always keen on maximizing the overall efficiency of their site, the study done in the present dissertation aims to take advantage on the latest technology available on process simulation and modelling in order to assist the company in the pursuit of one of their main goals: continuous improvement.

The work started by rigorously profiling a real single staged discontinuous column to obtain valuable experimental data which was proven fundamental to make some important calculations and to feed the simulator's input fields that was going to be used in the present study. Two very different kind of dirty mixes were chosen to profiling analysis to reach a wider array of results: A product often produced by the company for selling as a company-branded product, and a new product composed by an unfrequently seen mix that would be returned to the client after processing. It was registered instant distillate volumetric flow rate values, distillate, bottom, mid and top temperatures, operational and condensate pressures, distillate density, mixing compositions, and other miscellaneous data this way allowing to have a good initial solid ground to tighten the simulation iterations to more realistic values. With this data, it was also possible to calculate the value of an important input parameter, HETP, that was to be used in the simulator.

After successfully profiling the operation method of the single staged discontinuous columns, stage two of the present work began: Process modelling and packing usage simulation while comparing the results in the software Aspen Plus®. By using every collected data so far and converging the modelling results, using the following iterative calculations, to a realistic scenario, it was possible to conclude about the viability study.

Since the packing section is too small and the inevitable increased pressure drop, caused by the usage of the packing, data showed that, for optimal volumetric flow rate, there was flooding occurrence. Trying to manoeuvre the problem, lower volumetric flow rates were tested as well but, due to improper equilibrium between the vaporization rate and the volumetric feeding rate, the column dried up. For lower volumetric flow rates, there is a greater amount of vaporization occurrence when comparing to the volumetric feeding rate.

By means of simulation and modelling, it was shown that the usage of a packing bed on the single stages discontinuous columns is unreliable. Additional calculations were made to allow an estimation of a minimum acceptable diameter that would not flood the column at various volumetric flow rates. The values were presented as suggestions for future modifications if needed.

Índice

Índice de Figuras	xv
Índice de Tabelas	xvi
Abreviaturas e nomenclatura	xvii
Capítulo I – Enquadramento da dissertação em ambiente empresarial	1
Capítulo II – EGEO Solventes S,A: atividade, origem e processo produtivo.....	3
II.1 – A EGEO Solventes S,A	3
II.2 – Comercialização e mercado	4
II.3 – Segurança e ambiente ATEX.....	5
II.4 – Descrição detalhada do funcionamento da EGEO Solventes S.A.....	5
II.4.1 – Receção e triagem de solventes sujos	5
II.4.2 – Processamento e gestão de resíduos.....	7
Capítulo III – Estado da Arte.....	9
III.1 – Separação por destilação	9
III.2 – Destilação descontínua	10
III.3 – Colunas de pratos e enchimento	11
III.3.1 – Colunas de separação com pratos	11
III.3.2 – Colunas de separação com enchimento – estruturado e aleatório.....	12
III.3.3 – Colunas de Pratos vs Enchimento.....	16
III.4 – Software de modelação e simulação Aspen Plus®	17
Capítulo IV – Observação e leitura de dados de operação	19
IV.1 – Variáveis de processo, equipamentos e condições de operação.....	19
IV.2 – Perfil de operação.....	22
Capítulo V – Tratamento de dados experimentais.....	29
V.1 – Análise das amostras de destilado recolhidas	29
V.2 – Escolha do tipo de enchimento ^[9]	29
V.3 – Cálculo do valor de HETP	30
V.4 – Estimativa do valor de queda de pressão.....	31
Capítulo VI – Modelação no software AspenPlus®.....	33
VI.1 – Modelos termodinâmicos - UNIQUAC.....	33
VI.2 – BatchSep®	34
VI.3 – RadFrac®	34
VI.4 – Simulação sem enchimento e com enchimento	35
Capítulo VII – Apresentação e análise de resultados obtidos.....	39
VII.1 – Ensaio com CR-KAR.....	39
VII.1.1 – Modelação com e sem enchimento	42
VII.1.2 – Diâmetro de secção de enchimento recomendado	46
VII.2 – Ensaio com ECOSOLVE 01	47
VII.2.1 – Diâmetro de secção de enchimento recomendado	49
Capítulo VIII – Conclusões e recomendações.....	51
Bibliografia.....	55
Anexos.....	57

Anexo A – Cromatograma representativo do destilado CR-KAR.....	59
Anexo B – Exemplos de cálculo.....	60

Índice de Figuras

Figura 1 – Esquema simplificado do circuito de solvente nos processos da EGEO Solventes S.A	8
Figura 2 – Imagens exemplificativas de três tipos diferentes de pratos utilizados em colunas de destilação: Coluna com pratos perfurados (a), pratos de campânulas (b) e pratos de válvulas (c) ^[11]	12
Figura 3 – Imagens retiradas de sites de fornecedores de enchimentos aleatórios de primeira e segunda geração. (a) Anel de Pall; (b) Anel de Raschig; (c) Sela de Berl ^{[12] [13]}	15
Figura 4 – Imagens retiradas de sites de fornecedores de enchimentos aleatórios de última geração. (a) intalox de alto desempenho (IMTP – Intalox Metal Tower Packing); (b) Anel de Nutter; (c) Superanel de Raschig ^{[12][14][15]}	15
Figura 5 – Imagens retiradas do site do fornecedor de enchimentos estruturados. (a) Mellagrid [®] ; (b) Mellpack [®] ; (c) Rombopak ^{[22]®}	16
Figura 6 ^[4] – Coluna de destilação descontínua simples presente nas instalações da EGEO Solventes S.A. Vista da cauda e meio em (a) e vista de topo em (b).	19
Figura 7- Fluxograma desenhado no simulador como parâmetros de entrada de equipamento do processo: O simulador recebe informação da coluna e das correntes de entrada e saída... 35	35
Figura 8 – Representação gráfica da evolução das temperaturas de topo, meio e cauda bem como da pressão de operação em relação ao tempo de operação decorrido na coluna de destilação analisada.	40
Figura 9 – Representação gráfica dos valores detetados pelo sensor do caudal de saída de destilado obtidos periodicamente ao longo do tempo de operação da destilação decorrida na coluna em análise.....	40
Figura 10 - Comportamento da temperatura, em °C, e pressão, em bar, por andar teórico equivalente na coluna com enchimento.....	43
Figura 11 - Variação das composições mássicas da mistura ao longo da separação por cada andar teórico equivalente na coluna com enchimento.	43
Figura 12 - Caudal de líquido e vapor presente em cada andar teórico equivalente em kg/h na coluna com enchimento.....	44
Figura 13 – Representação gráfica da evolução das temperaturas de topo, meio e cauda bem como da pressão de operação em relação ao tempo de operação decorrido na coluna de destilação analisada.	47
Figura 14 - Representação gráfica dos valores detetados pelo sensor do caudal de saída de destilado obtidos periodicamente ao longo do tempo de operação da destilação decorrida na coluna em análise.....	47

Índice de Tabelas

Tabela 1- lista de produtos desenvolvidos e comercializados pela EGEO Solventes sob a marca ECOSOLVE_X ^[4]	4
Tabela 2- Resumo das especificações das colunas de destilação simples e equipamento associado/auxiliar.....	20
Tabela 3 – Composição, em percentagem mássica, do destilado final de ECOSOLVE 01 e CR-KAR	23
Tabela 4 – Medições efetuadas, manualmente, tanto através do programa de monitorização e controlo localizado na sala de controlo da EGEO Solventes S.A como através da leitura direta dos manómetros analógicos referentes aos equipamentos. Medição efetuada para produto de destilação CR-KAR.	25
Tabela 5 - Medições efetuadas, manualmente, tanto através do programa de monitorização e controlo localizado na sala de controlo da EGEO Solventes S.A como através da leitura direta dos manómetros analógicos referentes aos equipamentos. Medição efetuada para produto de destilação ECOSOLVE 01.	26
Tabela 6 – Valores intermédios de cálculo e valor final de cálculo de HETP. Grandezas utilizadas no cálculo foram extrapoladas para temperaturas na ordem de 70-80°C.....	31
Tabela 7 – Tabela com as especificações mais importantes utilizadas como parâmetros de entrada do simulador para ambas as misturas CR-KAR e ECOSOLVE 01 na simulação sem enchimento.	36
Tabela 8- Tabela com as especificações mais importantes utilizadas como parâmetros de entrada do simulador para ambas as misturas CR-KAR e ECOSOLVE 01 na simulação com enchimento.	37
Tabela 9 – Valores de condições e composições obtidos por simulação da coluna sem enchimento a operar com caudal de 1200kg/h. Ebulidor funciona como andar de equilíbrio único da coluna sem enchimento.	42
Tabela 10 – Comparação dos valores de velocidade superficial real da fase na coluna (us) com o seu valor máximo admissível de forma a possibilitar a previsão de inundação da coluna consoante o caudal de operação escolhido.....	45
Tabela 11 – Tabela com os valores recomendados de diâmetro de secção de enchimento de forma a que não ocorra inundação na coluna.	46
Tabela 12 – Comparação dos valores de velocidade superficial real da fase na coluna (us) com o seu valor máximo admissível de forma a possibilitar a previsão de inundação da coluna consoante o caudal de operação escolhido.....	48
Tabela 13 - Tabela com os valores recomendados de diâmetro de secção de enchimento de forma a que não ocorra inundação na coluna.	49

Abreviaturas e nomenclatura

Símbolo	Descrição	Unidades
A	Área de transferência de calor	m^2
$ACOOH$	Ácido Acético	-
Al	Área lateral	m^2
At	Área total	m^2
A_{trans}	Área seção transversal	m^2
A_{tubo}	Área do tubo	m^2
$C1$	Constante 1 da equação 5	Adimensional
$C2$	Constante 2 da equação 5	Adimensional
$C3$	Constante 3 da equação 5	Adimensional
$C_3H_6O_2$	Acetato de Metilo	-
CH_3OH	Metanol	-
CH_4	Metano	-
C_p	Capacidade calorífica da mistura reacional	$J/mol.K$
D	Diametro	m
D_n	Diametro nominal tubos da camisa	m
d_p	Diâmetro equivalente de enchimento	m
h	Altura	m
K_i	Razão equilíbrio componente i	Adimensional
K_j	Razão equilíbrio componente j	Adimensional
$m_{total\ processada}$	Massa total processada na destilação	kg
P	Pressão	bar
Q	caudal	kg/h
Q_{aprx}	Caudal aproximado de operação total	kg/h
Q_D	Caudal de Destilado	Kg/h
Re	Número de Reynolds	Adimensional
RR	Taxa de refluxo	%
t	tempo	h
T_{bot}	Temperatura de cauda da coluna	°C
T_D	Temperatura de saída do destilado	°C
T_{mid}	Temperatura do centro da coluna	°C

T_{topo}	Temperatura de topo da coluna	°C
u_s	Velocidade superficial de uma fase	m/s
U_g	Velocidade superficial da fase gasosa	m/s
V	Volume	L
Z	Altura total de enchimento	m
Letras Gregas		
α_{crit}	Volatilidade relativa mínima para destilação ser viável	Adimensional
a_p	Área de superfície do enchimento	m ²
ΔP_{teo}	Queda de pressão teórica associada à utilização de enchimento	mbar
ε	Porosidade de enchimento	Adimensional
μ_r	Viscosidade dinâmica global da mistura	Pa.s
ρ	Densidade	kg/L
ρ_l	Densidade fase líquida	kg/m ³
ρ_g	Densidade fase gasosa	kg/m ³

Capítulo I – Enquadramento da dissertação em ambiente empresarial

A decisão do tema para a presente dissertação, elaborada em ambiente empresarial, teve origem no alvedrio do autor em aplicar os conhecimentos adquiridos ao longo dos seus 5 anos de formação académica, num projeto palpável e com potencial utilidade para terceiros. Aliado a este fator, o autor apercebeu-se ainda, durante uma visita efetuada às instalações da empresa EGEO Solventes S.A, que as unidades de separação desta empresa poderiam não estar a trabalhar ao seu nível máximo de eficiência.

A EGEO Solventes S.A é uma empresa de gestão de resíduos operando, mais especificamente, na recuperação/regeneração de solventes. Nas suas instalações estão presentes três unidades de separação: Duas colunas de destilação simples e uma coluna de destilação fracionada e ambas trabalham com base na diferença de volatilidades relativas entre os compostos constituintes do processo e um rigoroso controlo de condições de operação, nomeadamente pressão e temperatura.

Sendo a atividade da EGEO Solventes S.A centrada principalmente nas unidades de separação, torna-se evidente que a maximização da eficiência das suas colunas de destilação é considerada um aspeto capital.

No âmbito da referida maximização da eficiência dos equipamentos da empresa, foram efetuados, previamente, 4 trabalhos de dissertação. Dois destes trabalhos abrangeram o diagnóstico da coluna de fracionamento já existente e os dois restantes a otimização dos sistemas energéticos integrados com especial incidência na refrigeração do processo. A presente dissertação aponta incidir exclusivamente sobre as colunas de destilação descontínuas de andar único, onde ainda não foi desenvolvido trabalho até à data.

É pretendido assim, com o trabalho descrito neste documento, efetuar uma análise de exequibilidade da aplicação de enchimento nas colunas de destilação simples através da simulação e modelação utilizando ferramentas que permitem o dimensionamento de colunas de enchimento de destilação descontínuas simples.

Serão apresentadas, nos capítulos V, VI e VII, as simulações e resultados computacionais efetuadas no software Aspen Plus[®], Aspen Batch Modeler[®] e Aspen Radfrac[®] de forma a comparar a eficiência das colunas de destilação simples com e sem

enchimento. Por fim, caso se verifique viável, irá ser sugerida uma altura e um tipo de enchimento específico com base nas características distintas dos processos a decorrer nas instalações da empresa. No caso de não se verificar viável, irão ser identificadas as causas do problema e sugeridas alterações ou procedimentos a realizar de forma a tentar ultrapassar os impedimentos encontrados.

Capítulo II – EGEO Solventes S,A: atividade, origem e processo produtivo

II.1 – A EGEO Solventes S,A

A EGEO Solventes S.A é um operador de gestão de resíduos de solventes certificado de acordo com as normas de Qualidade (NP EN ISO 9001:2008), de Ambiente (NP EN ISO 14001:2004) e segurança e saúde (OSHAS 18001:2007). As suas principais áreas de atividade são^[1]:

- Recuperação/Regeneração de solventes com e sem retorno (Operações de valorização de resíduos R2 em conformidade com o decreto lei nº 73/2011 de 17 de Junho)^[2];
- Recolha, triagem e armazenamento temporário de resíduos perigosos e não perigosos (Operações de gestão de resíduos D15 e R13 em conformidade com o decreto lei nº 73/2011 de 17 de junho)^[2];
- Comercialização de solventes regenerados para mercados nacionais e internacionais;
- Consultoria na área de Ambiente e Segurança;
- Serviços personalizados (Preparação de misturas à medida dos clientes; Documentação personalizada como etiquetas e fichas de dados de segurança; Embalamento desde 200L; Contentorização para exportação; Análises de Laboratório).

Localizada estrategicamente na zona centro do país, mais especificamente em Pombal, a EGEO Solventes S,A faz parte do grupo EGEO que é uma SGPS (Sociedade Gestora de Participações Sociais).O grupo EGEO tem sede em Sacavém, Loures, e possui sete centros de triagem e duas unidades industriais. A estruturação interna do grupo EGEO é resultado da fusão em 2005 entre as duas maiores empresas portuguesas a atuar na área da gestão global de Resíduos IPODEC e a AUTO-VILA. Após esta fusão, foi ainda integrada em 2007 a Ecosocer, a única operadora de gestão de resíduos em Portugal com uma unidade industrial autorizada a proceder a operações de regeneração de solventes. Mais tarde, em 2010, por motivos de otimização das operações comerciais, altera-se a denominação social da Ecosocer para EGEO Solventes,S.A.

Atualmente fazem parte do grupo EGEO SGPS a EGEO Solventes S,A e a EGEO Tecnologia e Ambiente que por sua vez detém o CIRVER-SISAV.

II.2 – Comercialização e mercado

Na qualidade de operador de gestão de resíduos, quando a EGEO Solventes S.A recebe uma proposta de um cliente, podem ser prestados dois tipos diferentes de serviços:

- Recuperação de solvente sujo com retorno ao cliente: O solvente já purificado, designado de produto após o processo de recuperação, após o seu tratamento, ainda terá utilidade para o cliente, pelo que lhe será entregue novamente.
- Recuperação de solvente sujo sem retorno ao cliente: O solvente já tratado não apresenta qualquer tipo de interesse para o cliente, pelo que poderá ser comercializado pela EGEO Solventes sob a marca ECOSOLVE X, com X a variar entre múltiplos códigos consoante o produto de que se trata. As utilidades destes produtos abrangem diversas áreas de mercado como é possível observar na Tabela 1:

Tabela 1- lista de produtos desenvolvidos e comercializados pela EGEO Solventes sob a marca ECOSOLVE_X ^[4]

Nome Produto	Utilização
ECOSOLVE 01	Diluyente universal de limpeza
ECOSOLVE 01B	Diluyente de secagem lenta
ECOSOLVE 02	Diluyente sintético de limpeza
ECOSOLVE ACE	Diluyente, tintas, esmaltes e vernizes
ECOSOLVE ACI	Tintas gráficas, toners
ECOSOLVE IPA	Limpezas eléctricas e gráficas
ECOSOLVE ET	Diluyente e tintas
ECOSOLVE MET	Diluyente e tintas
ECOSOLVE MEK	Tintas, vernizes, colas e resinas
ECOSOLVE MEG	Anticongelante
ECOSOLVE ETAC	Diluyente e limpezas industriais
ECOSOLVE TRI	Desengordurante e solvente
ECOSOLVE PER	Desengordurante e limpeza a seco
ECOSOLVE MCL	Desengordurante, lacas e vernizes
ECOSOLVE 07C	Borrachas, tintas e adesivos
ECOSOLVE DI1	Desengordurante industrial
ECOSOLVE MIBK	Diluyente e tintas
ECOSOLVE MA	Tintas e plastificantes
ECOSOLVE MEAC	Esmaltes, colas e adesivos

II.3 – Segurança e ambiente ATEX

Na indústria química, os processos produtivos podem decorrer em ambientes suscetíveis de explosão, derivado ao tipo de matérias-primas utilizadas. Uma atmosfera explosiva é rica numa mistura de substâncias inflamáveis, componentes orgânicos voláteis (VOC), sob forma de gases, vapores e névoas. As empresas que trabalham em áreas com atmosfera explosiva, devem minimizar os riscos de explosão e assegurar a proteção de pessoas e bens, pelo que é necessário vigorar a diretiva nº 1999/92/CE mais conhecida por diretiva ATEX.

São várias as medidas de segurança necessárias a cumprir pelos colaboradores e visitantes da EGEO Solventes. É necessária a utilização de roupa 100% algodão e calçado anti estática, é obrigatória a utilização de tapa-chamas em veículos que se desloquem dentro da empresa, é necessário criar uma ligação terra aos camiões cisterna durante as cargas/descargas para evitar acumulação de eletricidade estática, utiliza-se preferencialmente bombas pneumáticas para evitar potenciais incêndios, é fundamental que todos os armazéns da empresa estejam arejados e por fim é proibida a utilização de telemóveis normais para além da zona do edifício administrativo sendo obrigatório utilizar telemóveis ATEX caso seja necessário estabelecer contacto telefónico. A EGEO Solventes integra ainda uma rede de incêndio armada, RIA, que permite neutralizar um eventual incêndio em cerca de 2/3 minutos diminuindo ou eliminando assim os eventuais danos pessoais e materiais. Para todos os colaboradores e visitantes que deixem o carro pessoal estacionado no parque da EGEO Solventes, estes terão de ser estacionados ficando direcionados no sentido do portão de saída e com as respetivas chaves na ignição, de modo a permitir uma evacuação rápida em caso de emergência.

II.4 – Descrição detalhada do funcionamento da EGEO Solventes S.A

II.4.1 – Receção e triagem de solventes sujos

A EGEO Solventes, S.A, na qualidade de operador de gestão de resíduos, trata nas suas instalações misturas de solventes orgânicos com origem nas mais variadas áreas da indústria química. Resíduos provenientes da indústria farmacêutica, petroquímica, vernizes, tintas, sector automóvel, perfumarias entre outras, são reaproveitados como produtos com novo valor comercial. Diluentes de tintas, produtos de limpeza e intervenientes em processos de separação são exemplos de produtos regenerados nas

instalações da EGEO Solventes, S.A através do tratamento dos resíduos supramencionados.

Todo o procedimento desde o contacto com o cliente para acordar a receção do solvente à sua comercialização como um produto de valor acrescido, segue um determinado conjunto de regras e protocolos estabelecidos pela administração da empresa. Desta forma, existe um procedimento por parte da empresa que antecede a receção dos resíduos, no qual é realizada uma pré-triagem. A EGEO Solventes S.A recebe uma amostra proveniente do cliente que é analisada nas instalações laboratoriais da empresa. Assim que os resultados estão disponíveis, o técnico de laboratório comunica os resultados ao departamento comercial de forma a que se possa fazer uma estimativa de orçamento para o tratamento para enviar ao cliente. No caso de o cliente concordar com o orçamento estabelecido pelo departamento comercial, a EGEO prepara-se logisticamente para receber o solvente a tratar e estabelece, em consonância com o departamento de produção, uma data para efetuar o processamento.

Usualmente o solvente sujo chega às instalações da empresa por via de camiões que são encaminhados para uma zona específica para cargas e descargas. Antes e depois de descarregar o solvente, os camiões são pesados, conforme o previsto na lei, de forma a faturar o valor real do serviço prestado.

Após concluída a receção do solvente sujo, é recolhida uma amostra de todas as embalagens de solvente para serem analisadas no laboratório da EGEO Solventes S.A de forma a confirmar que a mistura com que se está a trabalhar é a acordada entre o cliente e o departamento comercial. É ainda neste ponto que, para o caso de misturas nas quais se desconhece os procedimentos de recuperação do solvente, se efetua uma destilação experimental em laboratório de forma a decidir se o solvente pode ser, ou não, considerado recuperável. Caso a recuperação seja possível, o solvente sujo é filtrado de forma a remover os possíveis sólidos de maiores dimensões que possam estar presentes e é, de seguida, enviado para tanques de armazenamento sendo estes devidamente rotulados e identificados mediante uma ficha técnica produzida pela EGEO Solventes S.A. Nesta ficha técnica identifica-se a data de receção do solvente sujo, o nome da empresa que deu origem ao solvente sujo, e as normas de segurança associadas ao seu manuseamento. Após devidamente identificado, armazenado e processado logisticamente, o solvente sujo estará pronto a ser incorporado nos processos de separação da EGEO Solventes S.A. No caso de se verificar que a recuperação não seja possível através das instalações da

empresa, o solvente sujo é entregue ao operador de gestão de resíduos autorizado que faz também parte do grupo EGEO, a SISAV, para posterior valorização energética ou, em último caso, deposição num aterro.

II.4.2 – Processamento e gestão de resíduos

Após devidamente identificado, processado a nível logístico e armazenado nos tanques provisórios, é agendada a data de início da operação de recuperação, sendo esta decidida na reunião semanal do grupo de trabalho da EGEO Solventes S.A que ocorre às sextas-feiras.

Chegada a data de início de processamento, dependendo do tipo de solvente a tratar e dos objetivos da purificação, pode optar-se entre a coluna de destilação descontínua fracionada ou as duas colunas de destilação descontínua simples. Na eventualidade do solvente ter um resíduo pouco viscoso ou de se desejar um elevado grau de pureza, utiliza-se a coluna descontínua fracionada. No caso de apenas se necessitar de uma separação menos rigorosa e/ou se o solvente sujo for bastante viscoso ou com um grau de impurezas acima do normal, opta-se pela utilização das colunas de descontínuas simples. Pode haver casos em que seja necessária a utilização da coluna descontínua fracionada, mas se o nível de sujidade for demasiado elevado, efetua-se uma passagem nas colunas descontínuas simples antes de inserir o solvente na coluna descontínua fracionada. Isto porque no caso de solvente bastante contaminado, com a escolha direta da coluna descontínua fracionada, a sujidade do solvente poderia obstruir a passagem pela zona de fracionamento podendo daqui ocorrer ou anomalias no processo ou até mesmo surgirem riscos que comprometem a segurança das operações.

Independentemente do tipo de coluna escolhida, o processamento ocorre de forma semelhante. O solvente é transportado dos tanques de armazenamento temporárias para os ebulidores e, através do fornecimento de calor proveniente do vapor produzido na caldeira de aquecimento, inicia-se a destilação.

A fase de vapor irá passar por um condensador, localizado acima dos ebulidores, onde irá condensar. É nesta fase que é recolhido do destilado algumas amostras para analisar no laboratório da EGEO Solventes S.A de forma a controlar a conformidade da operação em curso.

Verificada a conformidade das especificações do destilado com as especificações acordadas com o cliente (no caso de produto com retorno) ou com as especificações pretendidas pela EGEO Solventes S.A (no caso de produto para comercialização pela própria empresa), o produto final segue para tanques de armazenamento onde irá permanecer até à sua expedição das instalações da empresa.

Os resíduos resultantes do tratamento, nomeadamente a fase líquida que permaneceu no ebulidor, são recolhidas sobre a forma de lamas, *slurry*, e são enviados para as instalações do gestor de resíduos não recuperáveis autorizado do grupo EGEO, a SISAV.

Na Figura 1 apresenta-se um esquema simplificado das instalações anteriormente descritas:

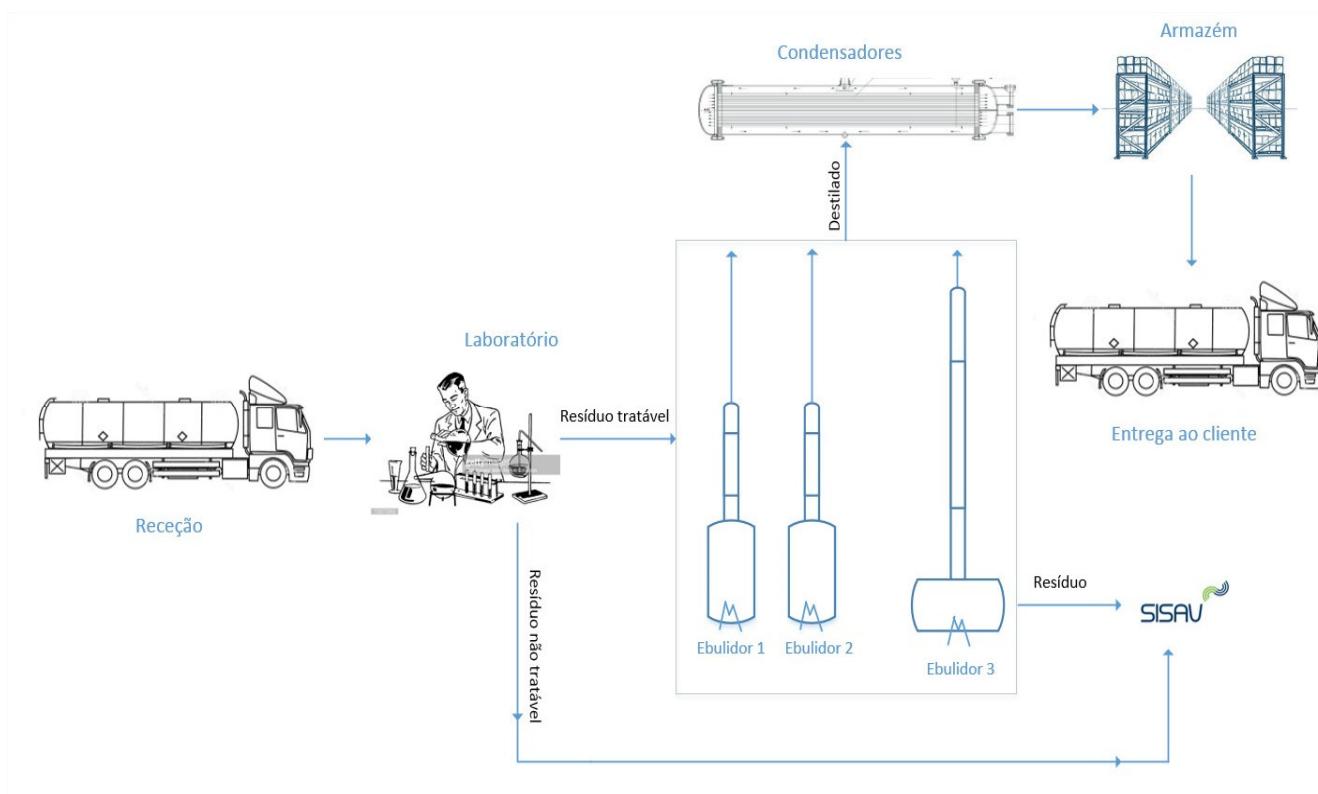


Figura 1 – Esquema simplificado do circuito de solvente nos processos da EGEO Solventes S.A

Capítulo III – Estado da Arte

Neste capítulo irá ser efetuada uma breve descrição acerca dos avanços tecnológicos disponíveis até à data, relativos à purificação de solventes e efetuados recorrendo a processos de destilação descontínua e em equipamentos análogos aos que se encontram na EGEO Solventes, S.A. Serão ainda apresentados alguns conceitos básicos relativos ao software computacional que foi utilizado na simulação e modelação deste estudo, o Aspen Plus®.

III.1 – Separação por destilação

Destilação é o termo utilizado para definir um processo de separação de dois ou mais componentes de uma mistura através dos princípios das volatilidades relativas dos seus constituintes. Este processo de separação tem como base fenómenos de transferência de massa e energia através de um equilíbrio entre as fases líquida e de vapor. Quanto maior a diferença de volatilidades relativas entre os compostos presentes, maior o grau de separação que pode ser obtido através do processo de destilação. [9]

A separação de misturas líquidas homogéneas é um processo de extrema importância no panorama atual da indústria a nível internacional. Devido ao facto de ser um processo relativamente simples de projetar e implementar e de ser energeticamente eficiente quando comparado a muitas outras alternativas de separação, a destilação é, sempre que possível, a primeira escolha a considerar.

Numa coluna de separação por destilação, na fase líquida predominam os componentes mais pesados enquanto que na fase de vapor predominam os componentes mais leves ou voláteis. A fase de vapor, rica no componente mais volátil, atravessa a coluna até ser condensado para um recetáculo por um condensador dando origem ao destilado final. Para que esta separação possa ocorrer de forma viável, é necessário que a força motriz da separação, ou seja a diferença de volatilidades relativas, seja elevada o suficiente. O valor limite não é consensual entre vários autores. Null[18] indica que o valor da volatilidade relativa mínima é de $\alpha_{crit} = 1,05$ enquanto Nath e Motard[19] e Douglas[20] sugerem $\alpha_{crit} = 1,10$. Volatilidade relativa pode ser definida por:

$$\alpha_{ij} = \frac{\frac{y_i}{x_i}}{\frac{y_j}{x_j}} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1)$$

Com, K_i e K_j sendo as razões de equilíbrio para cada um dos componentes.

Regra geral, é possível efetuar uma estimativa empírica acerca da viabilidade de um processo de destilação. ^[4] No caso de a diferença entre as temperaturas de ebulição ser superior a 100°C, um processo com um único andar é suficiente, ou seja, um processo de destilação simples é viável. Se a diferença de temperaturas de ebulição se situar entre os 10°C e os 100°C, é sensata a utilização de uma coluna fracionada para efetuar uma destilação fracionada. A destilação deixa de ser viável quando as temperaturas de ebulição ascenderem acima de 200°C. Por último, no caso da diferença de temperaturas de ebulição ser inferior a 10° ou a volatilidade relativa estar abaixo da volatilidade relativa crítica, a destilação é, muito provavelmente, inviável devido à necessidade de uma quantidade de demasiado elevada de pratos de equilíbrio.

III.2 – Destilação descontínua

Os processos de destilação podem decorrer de forma contínua ou descontínua, sendo que este trabalho irá incidir principalmente na destilação descontínua devido a ser o método de processamento de solventes presente nos equipamentos da empresa EGEO Solventes S.A.

O processo de separação por destilação descontínua, ou *batch*, é uma operação unitária amplamente utilizada na indústria, com especial importância nas áreas da farmacêutica, bioquímica e de química fina. A nível industrial, a decisão de utilização de um processo de separação por destilação descontínua ganha relevo no caso de se trabalhar com uma alimentação sujeita a grandes variabilidades, quando é necessário trabalhar com diferentes misturas frequentemente, ou seja, operar múltiplas separações de solventes totalmente diferentes como acontece nos processos da EGEO Solventes S.A, e no caso de ser necessário adaptar as especificações dos produtos durante a operação.

A destilação descontínua, ou *batch*, opera mediante a inserção de uma carga de mistura de líquidos, que se pretende separar, num recipiente, denominado de ebulidor, que irá ser aquecido até levar a mistura ao seu ponto de ebulição. Ao chegar ao ponto de ebulição, começa a formar-se uma fase de vapor, rica no componente mais volátil, que vai ser recuperado num condensador total facilitando assim a sua recolha. Já o líquido que permanece no ebulidor, designado de resíduo, fica cada vez mais rico no componente

menos volátil sendo removido, no fim da operação, como resíduo da destilação (geralmente sobre a forma de lamas).

Este processo de separação pode ser efetuado com apenas um andar de equilíbrio estabelecido diretamente no ebulidor, ou pode ser uma separação fracionada onde estão presentes múltiplos andares de equilíbrio, de forma a potenciar o fenómeno de transferência de massa e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de separação, gerados através de pratos de destilação ou colocação de enchimento.

Como em todos os aspetos da engenharia industrial, a destilação descontínua possui vantagens e desvantagens associadas à sua utilização. No campo das vantagens a destilação descontínua, ou *batch*, é um processo de separação extremamente flexível e com um baixo custo global operação. Já nas desvantagens, a destilação descontínua é menos eficiente que a destilação contínua fazendo com que a primeira seja mais dispendiosa quando comparada com a segunda. É ainda um processo consideravelmente demorado, o que pode levar a um nível de produção por unidade de tempo baixo, sendo por este motivo extremamente desaconselhado para produções de baixo valor comercial. O seu elevado tempo de operação pode ainda afetar ou até mesmo degradar alguns compostos que possam ser termodegradáveis quando expostos a uma longa quantidade de tempo a temperaturas elevadas.

III.3 – Colunas de pratos e enchimento

De forma a promover a transferência de massa durante o processo de separação, existem duas opções disponíveis: A utilização de pratos ou a utilização de enchimento.

III.3.1 – Colunas de separação com pratos

Existem vários tipos diferentes de pratos, sendo alguns exemplos pratos perfurados (ou de orifícios), de campânula ou de válvulas representados na Figura 2 ^[11].

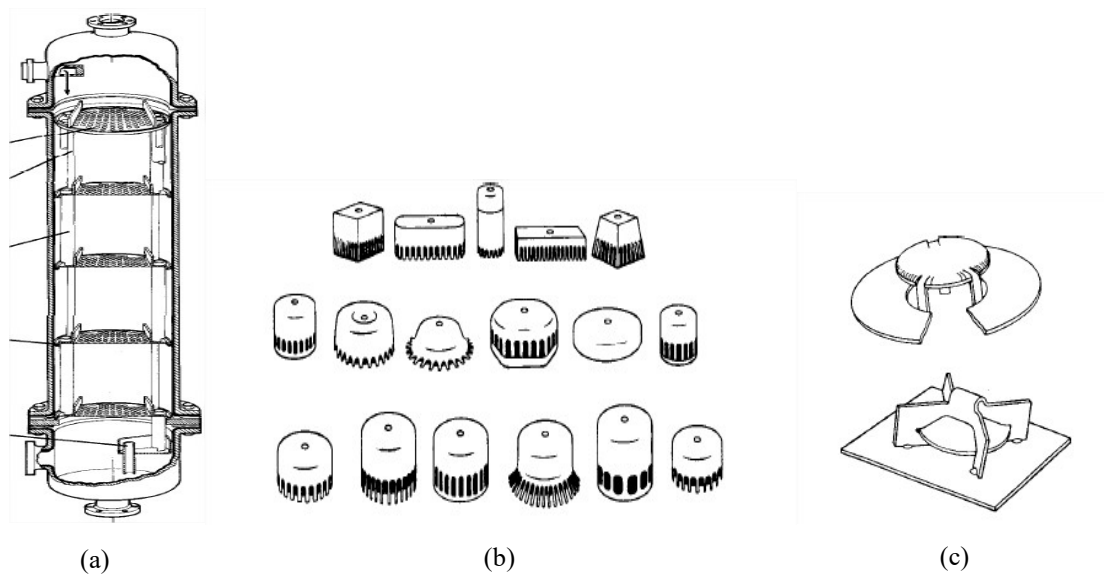


Figura 2 – Imagens exemplificativas de três tipos diferentes de pratos utilizados em colunas de destilação: Coluna com pratos perfurados (a), pratos de campânulas (b) e pratos de válvulas (c) [11]

Os pratos de campânula são, atualmente, apenas utilizados em alguns casos muito pontuais onde se trabalha com um fluxo de líquido consideravelmente baixo. Os pratos perfurados (ou de orifícios) são os mais amplamente utilizados na indústria, sendo constituídos por orifícios com formato circular de diâmetro entre 3 e 12mm. [9] Apesar dos pratos perfurados serem os favoritos na indústria devido ao facto de estes serem bastante económicos, os pratos de válvulas estão a ganhar cada vez mais relevo devido à sua versatilidade de operação. Apesar de serem economicamente mais dispendiosos, permitem operação numa gama de caudais de vapor muito superior aos pratos perfurados. Relativamente aos pratos de campânula, estes são constituídos por uma peça cilíndrica compacta e perfurada na totalidade da sua periferia. Apesar de serem um equipamento com bastante tradição na indústria, começaram a cair em desuso devido ao seu elevado custo e difícil manutenção. [9]

III.3.2 – Colunas de separação com enchimento – estruturado e aleatório

As colunas de separação com enchimento são outro tipo de colunas com bastante interesse na indústria. São muito utilizadas não só para processos de destilação, como também em processos de absorção. A colocação de enchimento dentro da coluna permite um contacto mais eficaz entre as duas fases em operação, aumentando a área superficial de transferência de massa e, conseqüentemente a eficiência da coluna no geral. Apesar de aumentar a eficiência global da coluna, deve ter-se em conta que a utilização de enchimento irá, inevitavelmente, causar um aumento de perdas de carga para o vapor

sendo que estas devem ser minimizadas tanto quanto possível. É ainda desejável assegurar uma boa drenagem de líquido de forma a minimizar os riscos de inundação da coluna.

A utilização de colunas de enchimento, quando comparada com a utilização colunas de pratos, demonstra ser vantajosa na medida em que se observam perdas de carga mais baixas (bastante importante em destilações efetuadas a vácuo), existe uma grande variedade de materiais que constituem o enchimento que permitem fazer face à esmagadora maioria dos desafios que os tratamentos de alguns compostos oferecem à indústria e, por fim, a baixa quantidade de líquido que fica retido na coluna.

O enchimento pode ser classificado em dois grupos principais: aleatório e estruturado. O enchimento aleatório são pequenas peças que são introduzidas de forma aleatória numa ou mais secções da coluna enquanto que o enchimento estruturado são grandes blocos com uma estrutura já pré-definida e fixa que são colocados seccionado a coluna. O enchimento aleatório é o mais utilizado na indústria, apesar de, nos últimos anos, a utilização de enchimento estruturado ter aumentado ligeiramente. A escolha entre enchimento estruturado ou aleatório não está dependente de regras estritas e pré-estabelecidas, sendo que cada caso deve ser analisado minuciosamente. Apesar disto, é possível apresentar como *thumbnail rule* que o enchimento estruturado deve ser considerado sempre que haja necessidade de aumentar a capacidade de uma coluna ou quando se pretende utilizar em aplicações com necessidade de obter baixas quedas de pressão. Em enchimento aleatório a resistência ao caudal de vapor é, principalmente, devido às expansões e contrações, sendo que este mecanismo resulta em acentuadas perdas de carga. Contrariamente ao enchimento aleatório, o estruturado quando exposto a um caudal regular consegue manter expansões e contrações ao mínimo, permitindo incorporar uma maior área de superfície num enchimento estruturado. Mas, regra geral, considera-se primeiro a utilização de enchimento aleatório devido ao facto de este ser económico. Assim, o tipo de enchimento é selecionado mediante as necessidades específicas dos processos para os quais a coluna em causa foi projetada. Tem-se em principal atenção as quedas de pressão envolvidas no processo, o nível de exigência ou eficiência pretendida na separação das misturas em causa e o investimento económico que representa para os investidores.

O enchimento aleatório tem vindo a sofrer vários desenvolvimentos tecnológicos ao longo dos anos existindo, atualmente, uma enorme variedade de dimensões (6 a

89mm), formatos e até mesmo composição do material. Existem 3 grandes categorias de composição dos materiais de enchimento: Aço carbono, Aço Inox, plástico e cerâmica, sendo que cada um traz as suas vantagens e desvantagens na utilização. [9]

- Cerâmica: perderam alguma popularidade desde o desenvolvimento do enchimento plástico. O enchimento cerâmico pode partir facilmente, tem baixa capacidade e tem sérias limitações nos formatos em que dá para construir, podendo não ser possível utilizar algumas geometrias mais populares. Porém, trazem vantagens quando se necessita de uma elevada resistência térmica e de uma total inércia química. Apesar de serem os mais indicados para lidar com elevadas temperaturas, foram reportados casos em que a cerâmica degradou com o passar do tempo.

- Plástico: São enchimentos baratos e muito populares para temperaturas até 120°C aproximadamente [9]. É preciso cuidado na sua utilização em zonas de pontos quentes da coluna. Existem plásticos que conseguem resistir a temperaturas mais elevadas, mas são consideravelmente caros devido aos aditivos que é necessário fornecer para o plástico ficar termorresistente. Os plásticos tendem a criar espumas na presença de um pH alcalino e tende a degradar em atmosferas oxidantes quando expostos a radiação na zona do ultravioleta. Com o passar dos anos e quando exposto a temperaturas baixas, sofre desgaste ficando mais frágil e, conseqüentemente, suscetível a quebrar facilmente. Ao ser aplicado, pode demorar alguns dias até chegar ao ponto de eficiência máxima. É bastante fácil de manusear durante as manutenções e é de reabastecimento fácil, rápido e económico.

- Aço carbono: É, geralmente, a primeira escolha para misturas não corrosivas. Tem uma elevada capacidade, elevada eficiência e uma vasta gama de geometrias. É ainda super resistente (inquebrável) a choques mecânicos e tem uma elevada resistência à compressão. É ligeiramente mais dispendioso que o plástico.

- Aço Inox: Tem um custo cerca de 3 a 5 vezes maior que o aço carbono. Ligas podem ser ainda mais dispendiosas. Tem todas as vantagens inerentes ao aço carbono com a vantagem adicional que pode ser utilizado em materiais corrosivos.

As peças de enchimento aleatório de maior destaque por serem as mais tradicionais ou económicas e com uma decente relação qualidade/preço são os anéis de Pall, anéis de Raschig e selas de Berl, representados na Figura 3.

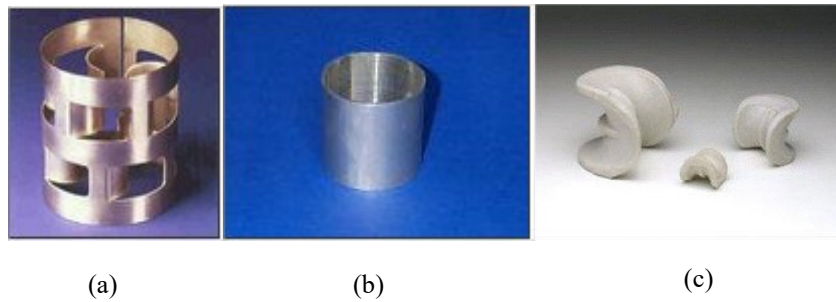


Figura 3 – Imagens retiradas de sites de fornecedores de enchimentos aleatórios de primeira e segunda geração. (a) Anel de Pall; (b) Anel de Raschig; (c) Sela de Berl ^{[12] [13]}

Os avanços tecnológicos na área dos enchimentos aleatórios permitiram desenvolver uma terceira geração de enchimentos que oferecem uma grande variedade de formas geométricas, todas elas desenhadas tendo em vista a otimização do fenômeno de transferência de massa durante o processo de separação devido ao incremento do valor da sua área específica. Exemplos de enchimento aleatório de última geração, possíveis de observar na Figura 4, são: Anel de Nutter (Sulzer Chemtech), Superanel de Raschig (Sulzer Chemtech) e Intalox de alto desempenho ^[4].

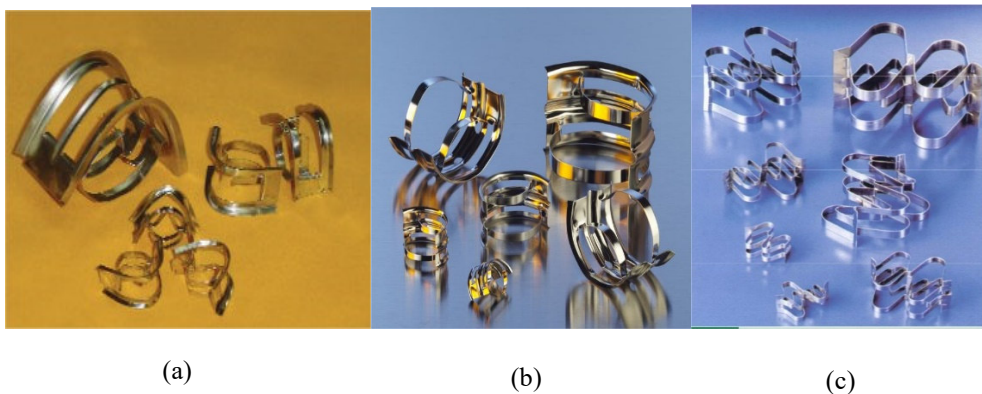


Figura 4 – Imagens retiradas de sites de fornecedores de enchimentos aleatórios de última geração. (a) intalox de alto desempenho (IMTP – Intalox Metal Tower Packing); (b) Anel de Nutter; (c) Superanel de Raschig ^{[12][14][15]}

O enchimento estruturado, tal como o enchimento aleatório, foi desenvolvido em vários formatos geométricos, dimensões e tipo de material constituinte. É um tipo de enchimento mais dispendioso, mas que pode trazer vantagens como a diminuição das perdas de carga de um processo de separação. É possível visualizar na Figura 5 vários exemplos de enchimento estruturado disponíveis para utilização. ^[7]

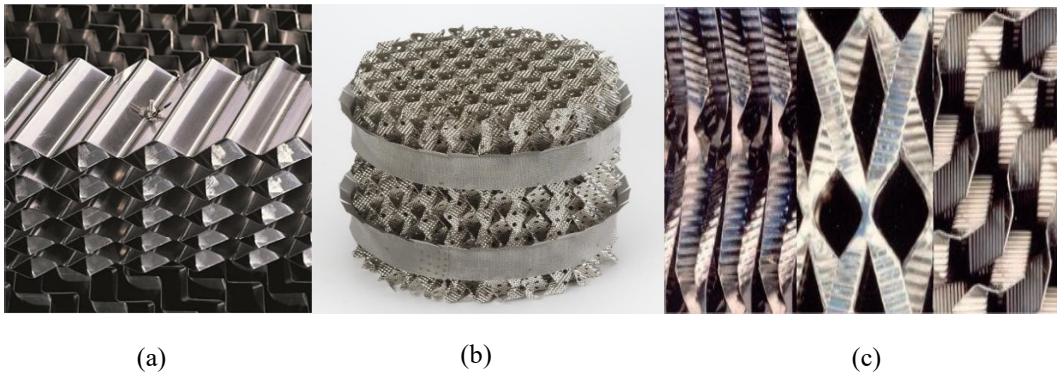


Figura 5 – Imagens retiradas do site do fornecedor de enchimentos estruturados. (a) Mellagrid®; (b) Mellpack®; (c) Rombopak^[22]®

III.3.3 – Colunas de Pratos vs Enchimento

Tanto colunas de pratos como colunas de enchimento têm as suas vantagens e desvantagens de utilização e cabe ao projetista estudar e escolher qual é o melhor tipo de operação para a coluna a desenhar. Apesar de cada caso ser único, existem algumas regras heurísticas que ajudam a tomar uma decisão ou pelo menos a direcionar o projetista no caminho certo. ^{[4][9]}

Regra geral, deve-se optar por enchimento sempre que se verificar um diâmetro inferior a 0,9m. Isto devido ao facto de, para valores elevados de diâmetro, o líquido ter tendência a criar caminhos preferenciais, resultando assim numa enorme perda de eficiência da coluna. Também se deve optar por enchimento no caso de ser necessário operar com valores baixos de queda de pressão. Consequentemente, a utilização de pratos deverá ser mais favorável caso o diâmetro seja superior a 0,9m e, também, caso o aumento dos valores de queda de pressão não sejam uma preocupação prioritária no processo.

Para o caso da presença de fluidos corrosivos, é também sugerida a utilização de enchimento devido à existência de uma maior variedade de materiais constituintes que permitem uma operação com inércia química relativamente à corrosão quando comparado com os pratos

Quando se vai operar uma coluna com um diâmetro pequeno (inferior a 0,9m), é também sugerida a utilização de enchimento por motivos de dificuldade de acesso à coluna no caso de ela ser constituída por pratos.

A capacidade de uma coluna de pratos é seriamente afetada quando o sistema começa a formar espumas, pelo que é sugerida a utilização de enchimento devido ao mesmo não perder capacidade significativa com a formação de espumas.

No caso da necessidade de realização de uma separação a pressões reduzidas, a utilização de uma coluna de pratos pode resultar em perdas de carga bastante significativas. Assim, de forma a ser possível operar dentro da gama de pressões sub-atmosféricas recomenda-se a utilização de enchimento devido a este originar menores perdas de carga associadas ao vapor.

Na eventualidade de uma operação que seja muito exigente a nível de *stress* térmico e mecânico, será mais vantajosa a utilização de pratos devido ao facto do enchimento ser mais suscetível a quebras mecânicas ou a degradação térmica.

Na presença de uma situação onde o cálculo de projeto da coluna tenha dado mais do que 20-30 pratos de separação, é preferível a utilização de pratos.

III.4 – Software de modelação e simulação Aspen Plus®

Com o desenvolvimento tecnológico ao longo dos anos, começaram a aparecer ferramentas que permitem modelar e simular processos industriais completos com um nível de precisão cada vez mais elevado. A simulação e otimização de processos permite estudar, prever e maximizar a eficiência dos sistemas em causa através da utilização de ferramentas de cálculo iterativo. Para o presente estudo, foi utilizado o software de modelação e simulação AspenPlus®, propriedade da universidade de Aveiro [8].

Neste software, os valores das variáveis manipuladas são fornecidos nas correntes ou blocos de entrada e são usados como estimativa inicial. Claramente, uma boa estimativa inicial resulta numa convergência de resultados mais imediata e correta, pelo que se aconselha algum rigor científico na referida estimativa. São de seguida preenchidas as especificações dos equipamentos a simular bem como as composições das misturas em causa e dados termodinâmicos. Depois, o simulador através de um conjunto de princípios básicos de engenharia, matemática, balanços materiais e energéticos e equilíbrios químicos e de fase envolvidos em simultâneo, permite acompanhar um comportamento aproximadamente real de uma instalação industrial.

O software AspenPlus[®] permite uma elevada gama de estudos para além da otimização de processos, nomeadamente análises de viabilidade de cenários hipotéticos (como por exemplo expansões ou modificações em equipamentos) e estudos de sensibilidade de variáveis. A utilização de software de modelação e simulação potencia a projeção de sistemas industriais bastante eficientes ou a otimização de instalações já existentes, aumentando assim as margens de lucro das empresas.

Sendo o objetivo deste trabalho o estudo da exequibilidade de utilização de enchimento numa das colunas de destilação descontínuas de andar único já existentes na empresa EGEO Solventes S.A, está-se perante um caso de estudo de viabilidade de um cenário hipotético descrito anteriormente. Assim, faz todo o sentido a utilização do software de modelação e simulação Aspen Plus[®] para modelar e simular o comportamento da colocação de enchimento no equipamento.

Contrariamente às colunas de separação de pratos, as colunas de enchimento são privadas de andares fisicamente reconhecíveis, pelo que a análise analítica deste sistema tem de ser feita através do conceito de andar de equilíbrio. A altura da zona de enchimento da coluna é dividida em segmentos virtuais de igual medida que servem como andares de equilíbrio teóricos. À altura de cada um destes segmentos virtuais, chama-se HETP, ou seja, *Heigh Equivalent Theoretical Plate*, ou em português, altura de enchimento equivalente a um prato teórico^[9].

Capítulo IV – Observação e leitura de dados de operação

Antes de ser possível iniciar as modelações e efetuar os cálculos requeridos, é, numa primeira fase, necessário traçar um perfil de funcionamento das colunas de destilação de forma a ser possível entender na totalidade o seu funcionamento, assim como de todo o processo e equipamentos de diagnóstico e controlo associados.

IV.1 – Variáveis de processo, equipamentos e condições de operação.

As colunas de destilação simples são compostas por um ebulidor vertical com agitação mecânica e revestidas por camisas de aquecimento (Figura 6) tendo aproximadamente um volume de 10m^3 . Por motivos de segurança e conveniência de operação, nunca é atingido o nível máximo de volume no ebulidor, mantendo-se sempre uma operação a $7\text{-}8\text{ m}^3$ no máximo. Os ebulidores são revestidos por um isolamento de forma a permitir uma maior conservação do calor gerado, evitando assim gastos energéticos desnecessários ao libertar o mínimo de calor possível para o exterior. É nestas colunas que são destilados os solventes com maior teor em sólidos, sendo que o objetivo primário destes equipamentos é purificar o referido solvente, frequentemente removendo compostos como água ou metanol, ou simplesmente obter a formulação química desejada pelo cliente.

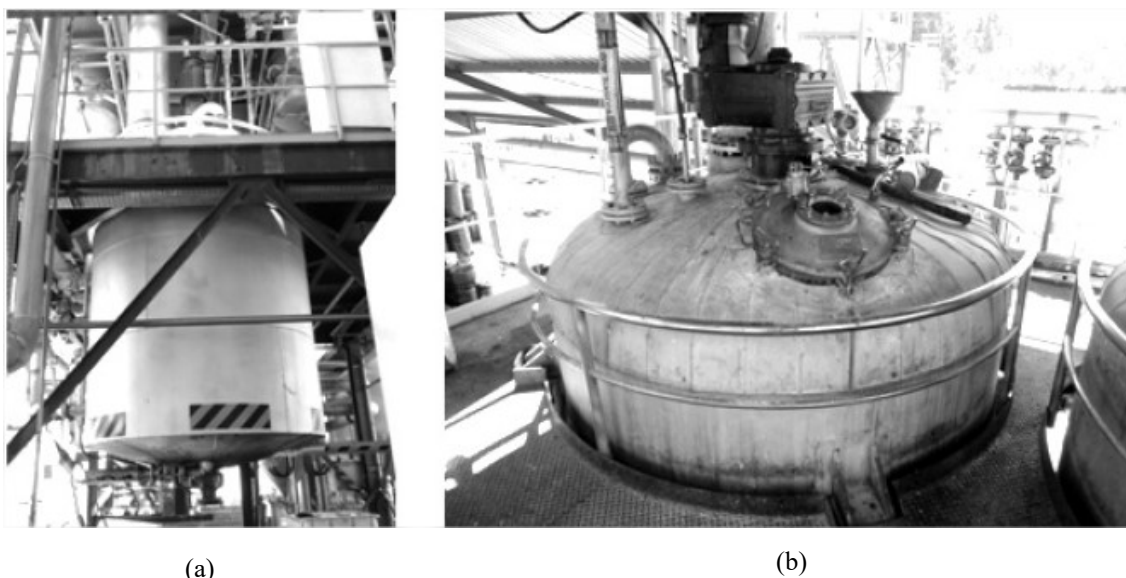


Figura 6 ^[4] – Coluna de destilação descontínua simples presente nas instalações da EGEO Solventes S.A. Vista da cauda e meio em (a) e vista de topo em (b).

O resíduo produzido por cada carga processada, é recolhido pela cauda dos ebulidores, sendo estas lamas posteriormente encaminhadas para a SISAV para posterior

tratamento. Os ebulidores são lavados com uma porção do solvente após concluída a destilação para a remoção do resíduo.

Na Tabela 2 apresenta-se um pequeno resumo das especificações do equipamento diretamente relacionado com as colunas de enchimento simples.

Tabela 2- Resumo das especificações das colunas de destilação simples e equipamento associado/auxiliar

Equipamento	Característica do equipamento	Especificação
Ebulidor simples	Espessura chapa topo (m)	*
	Espessura chapa meio (m)	*
	Espessura chapa fundo (m)	*
	Volume total (dm ³)	*
	Altura (m)	*
	Diâmetro (m)	*
	Área de TC camisa (m ²)	*
	Altura camisa (m)	*
	Diâmetro nominal tubos camisa (m)	*
	Orientação	*
	Tipo de ebulidor	*
	Pressão sub-atmosférica	*
	Altura do troço de enchimento (m)	*
	Diâmetro do troço de enchimento (m)	*
	Curva entre topo vertical e a entrada no condensador (m)	*
Depósito de condensados	Volume total (L)	*
Caldeira de aquecimento	Tipo de Combustível	*
	Pressão de produção de vapor (bar)	*
	Pressão limite de operação (bar)	*
	Caudal médio de operação (Kg/h)	*
Válvulas de Vapor	Semi-automática	*
	Manual	*
Condensador	Orientação	*
	Comprimento (m)	*
	Diametro externo (m)	*
	Diametro interno (m)	*
	Espessura dos tubos (m)	*
	Número de Passagens	*
	Número de tubos	*
	Área de TC (m ²)	*
Torres de arrefecimento	Número de torres	*
	Caudal máximo (m ³ /h)	*

* Confidencial

A EGEO Solventes tem ainda equipamento que permite uma análise a todos os compostos presentes nos solventes presentes na empresa. São analisados todos os solventes à entrada na empresa, durante o processo (como forma de controlo de qualidade) e no fim do processo de destilação de forma a garantir as especificações requeridas pelo cliente ou pela EGEO Solventes. São realizados múltiplos testes, nomeadamente cromatografia gasosa, índice de cor dos solventes, pH e análise de conteúdo de água recorrendo ao método de Karl Fischer.

Não sendo prática comum da empresa registar automaticamente os dados relativos às condições de operação durante o decorrer dos processos, a operação e controlo do processo funciona com base no vasto e valioso conhecimento empírico dos operadores e chefe de produção. Apesar deste método empírico funcionar para cumprir os objetivos e metas estabelecidas para o departamento de produção, não é o ideal para o trabalho que se pretende realizar descrito extensivamente neste documento. Teve, assim, de se recorrer ao registo manual periódico dos dados disponibilizados pelo software de monitorização instantânea disponível na sala de controlo da empresa.

É possível monitorizar as condições de operação do processo em determinadas zonas chave. Existem sensores instalados de forma a permitir o controlo da temperatura na zona de cauda, meio, topo das colunas de destilação simples e temperatura de saída do destilado, assim como barómetros que permitem medir a pressão de operação das colunas e dos condensadores. É ainda possível monitorizar o consumo do motor da agitação das colunas, a massa volúmica e caudal de passagem instantâneo do destilado e controlar o nível de abertura da válvula de alimentação de solvente a tratar. São ainda recolhidas amostras do destilado no decurso da operação de forma a controlar se o grau de pureza corresponde ao espectável e, no caso de contaminação, ser possível tomar de imediato as medidas adequadas de forma a otimizar a produção reduzindo ao máximo a quantidade de destilado contaminado.

É ainda possível monitorizar e controlar algumas variáveis que podem ser facilmente sujeitas a manipulação sempre que seja vantajoso para o processo em causa. Estas variáveis são o caudal de vapor, proveniente da caldeira de aquecimento, fornecido aos ebulidores e a pressão de operação do processo no geral. Um bom exemplo da manipulação inteligente destas variáveis está na utilização da temperatura de topo como uma variável de referência. Ao saber qual o ponto de ebulição, à pressão de operação, do composto que se deseja destilar, caso a temperatura medida no topo seja igual ou muito

próxima desse valor, significa que a destilação está a decorrer com elevado grau de pureza, mas, caso a temperatura medida seja consideravelmente diferente que o supramencionado ponto de ebulição, significa que está a ocorrer contaminação do destilado e que o grau de pureza pode diferir do valor desejado ou até mesmo aceitável. Pode ainda significar, no caso de se estar ainda numa fase inicial da operação, que o processo de destilação ainda não se iniciou, pelo que esta monitorização da temperatura como variável de referência é um método de diagnóstico interessante apenas após algum tempo de operação já ter decorrido.

IV.2 – Perfil de operação

Ficou, desde cedo, decidido que se iria efetuar as medições e, conseqüentemente, cálculos apenas para uma das colunas de destilação dado ambas serem equivalentes. Numa fase inicial, caso se verifique viável a colocação de enchimento, iriam ser efetuadas alterações apenas numa das colunas de forma a deixar a segunda coluna liberta para operar as misturas menos exigentes a nível de processo.

Assim, foi efetuado um acompanhamento diário das condições de operação de múltiplos processos de destilação de forma ser possível entender as particularidades que cada carga de solventes tratado requer. Tendo em conta o elevado número de solventes tratados dando origem a um também elevado número de produtos diferentes a comercializar pela empresa, foi necessário concentrar o estudo efetuado em amostras representativas devido a não haver nem tempo nem recursos humanos necessários para realizar um estudo à totalidade dos produtos desenvolvidos pela empresa.

Foram observados vários produtos destilados para comercialização pela empresa e algumas destilações com o objetivo de purificar um solvente para retornar à empresa cliente. Na decisão acerca de quais se deveria incidir o estudo, foram considerados fatores como frequência de produção, presença do mínimo possível de compostos de identificação complexa (como por exemplo Naftas leves) através da cromatografia efetuada no laboratório da empresa e generalidade do produto, ou seja, ter condições e composições semelhantes a outros produtos da empresa. Tendo em conta os fatores referidos anteriormente e a qualidade dos dados que foram recolhidos, decidiu-se optar por traçar o perfil de destilação para o ECOSOLVE 01 e para o CR-KAR.

ECOSOLVE 01 trata-se de um diluente universal de limpeza de composição relativamente simples e é um dos produtos mais comercializados pela EGEO Solventes. O CR-KAR é um produto de retorno ao cliente e foi escolhido por ser único, com composições diferentes do ECOSOLVE 01 e por ser um caso isolado e novo para a empresa, sendo que seria desejável abordar também um caso destas características. Na Tabela 3 pode verificar-se as composições de ambos os produtos ECOSOLVE 01 e CR-KAR.

Tabela 3 – Composição, em percentagem mássica, do destilado final de ECOSOLVE 01 e CR-KAR

Composto	Destilado ECOSOLVE01 %(m/m)	Destilado CR-KAR %(m/m)
Naftas leves	2,0346	0
Acetona	4,252	0
Acetato de metilo	4,8934	0
THF	1,3993	0
Acetato de Etilo	3,2035	2,85514
MEK	7,8547	0,52655
Metanol	0	0
Etanol	2,0088	0
IPA	1,9003	0
Tolueno	47,1219	33,66535
Acetato Butilo	12,1913	6,2396
Xileno	9,6397	54,88108
C9 tipo 1	3,5006	0
Aromáticos	0	0
MIBK	0	0,97689
Desconhecido*	0	0,85538
Total	100,000	99,99999

* refere-se a uma composição desconhecida não identificável pelo cromatograma realizado nos laboratórios da empresa. No referido cromatograma, não havia picos definidos no comprimento de onda referente ao(s) composto(s) desconhecido(s), havendo sim uma zona de elevado relevo e contínua, o que impossibilita a identificação viável destes compostos.

Assim, procedeu-se ao registo manual periódico dos dados disponibilizados pelo software de monitorização instantânea disponível na sala de controlo da empresa para ambos os produtos ECOSOLVE 01 e CR-KAR. É possível observar os valores recolhidos nas Tabelas 4 e 5. Foram anotados os valores das várias temperaturas e pressões, bem

como outras grandezas de relevo como a massa volúmica e caudal instantâneo de destilado em intervalos periódicos de tempo.

Tabela 4 – Medições efetuadas, manualmente, tanto através do programa de monitorização e controlo localizado na sala de controlo da EGEO Solventes S.A como através da leitura direta dos manómetros analógicos referentes aos equipamentos. Medição efetuada para produto de destilação CR-KAR.

CR-KAR																							
Tempo (h)	0	0,21	0,35	0,52	0,68	0,85	1,05	1,18	1,3	1,38	1,68	1,85	2,18	2,25	2,35	2,68	2,86	3,18	3,33	3,5	3,66	3,83	3,95
Temperatura meio (°C)	53,9	65,7	69	70,8	72,6	78,9	88,4	91,3	83	87,6	80,7	90,1	79	83	99,6	89,3	92	85,8	96,9	98,8	96,5	99,6	99,9
Pressão Operação (mbar)	181	206	254	304	295	282	306	287	341	336	383	356	858	547	420	375	371	416	315	309	351	348	308
Abertura válvula de vapor (%)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Massa Volúmica de Destilado (kg/L)	0,872	0,872	0,872	0,879	0,875	0,865	0,85	0,846	0,857	0,86	0,86	0,853	0,856	0,787	0,85	0,837	0,851	0,853	0,859	0,833	0,852	0,844	0,837
Temperatura de saída de destilado (°C)	22	22,2	24,5	29,2	30,1	30,2	31,6	34,5	30,1	29,9	30,1	33,6	31,6	28,4	39,2	35	35,6	34,9	38,2	40,4	39	38,9	37,9
Pressão condensador (mbar)	148	117	180	210	151	139	134	129	218	175	225	189	866	547	200	174	204	444	140	132	164	183	139
Nº de passagens no ebulidor	2																						
Tempo de operação p/passagem(h)	7																						
Pressão na caldeira (bar)	7																						

Tabela 5 - Medições efetuadas, manualmente, tanto através do programa de monitorização e controlo localizado na sala de controlo da EGEO Solventes S.A como através da leitura direta dos manómetros analógicos referentes aos equipamentos. Medição efetuada para produto de destilação ECOSOLVE 01.

ECOSOLVE 01										
Tempo (h)	0	0,9	1,95	2,61	3,45	3,78	4,45	5,45	6,45	7,45
Temperatura meio (°C)	73,8	70,1	75,4	69,5	71,9	70,3	76,2	86,1	88,4	96,9
Pressão Operação (mbar)	221	582	750	571	593	578	542	382	227	167
Abertura válvula de vapor (%)	30	30	30	30	26	30	30	30	30	30
Massa Volúmica de Destilado (kg/L)	0,922	0,86	0,85	0,851	0,847	0,85	0,846	0,852	0,867	0,887
Temperatura de saída de destilado (°C)	29,5	40,2	48,1	42,7	43	41,8	41,4	36	33,4	30,6
Pressão condensador (mbar)	226	458	528	467	432	449	377	257	242	140
Nº de passagens no ebulidor	2									
Tempo de operação p/passagem(h)	7,45									
Pressão na caldeira (bar)	5,2									

Apesar de todas as variáveis de processo que foram recolhidas possuírem relevância para o estudo efetuado, as temperaturas das diferentes zonas da coluna, a pressão de operação, as composições e o caudal de saída de destilado foram os principais alvos desta recolha de dados, pois são parâmetros fundamentais para alimentar o software simulador de processo.

Durante a recolha dos dados experimentais ocorreu, por duas vezes na destilação de CR-KAR e uma vez na destilação de ECOSOLVE01, a sobrecarga de uma das bombas de vácuo do processo, pelo que o seu sistema de emergência obrigou a bomba a desligar e o processo esteve fora das condições ótimas de pressão sub-atmosférica até o operador encarregue do processo reiniciar o equipamento.

Capítulo V – Tratamento de dados experimentais

Será abordado nesta secção todo o trabalho prático desenvolvido de forma a gerar o input necessário a fornecer ao Aspen Plus® para possibilitar modelações o mais precisas possível.

Assim, tendo registado todos os dados necessários à criação de um perfil de operação e recolhidas as amostras de destilado a processar no laboratório da EGEO Solventes S.A, procedeu-se ao tratamento analítico dos mesmos com vista a poder iniciar a segunda fase do trabalho: a modelação e simulação do sistema no software AspenPlus®

V.1 – Análise das amostras de destilado recolhidas

Começou-se assim por analisar as amostras de destilado retiradas ao longo do processo com o objetivo de facilitar um ajuste das simulações que iriam ser efetuadas posteriormente a um valor mais aproximado do real. Para isso recorreu-se ao cromatógrafo presente no laboratório da EGEO Solventes S.A. que opera segundo a técnica de cromatografia gasosa, também conhecidas por CG ou CGL, cromatografia gás-líquido. Esta técnica consiste na utilização de um tubo estreito, um capilar, preenchido por uma fase estacionária, através do qual percorrem os vários compostos da mistura em análise. Dependendo das várias propriedades físicas e químicas inerentes aos diferentes compostos e das suas interações com a fase específica presente no capilar, estes deslocam-se até ao sensor, localizado no final da zona tubular, a velocidades diferentes. Assim, são identificados picos de sinal, de forma automatizada, através da análise do tempo que os diferentes compostos demoram a percorrer o capilar, ou seja, do tempo de retenção. Ao chegar ao fim do capilar, os componentes da mistura atravessam um detetor de ionização de chama que permite a identificação dos sinais gerados. É apresentado no anexo A - Cromatograma representativo do destilado CR-KAR um exemplo de um cromatograma realizado nas instalações laboratoriais da EGEO Solventes S.A.

V.2 – Escolha do tipo de enchimento ^[9]

Após observadas e acompanhadas muitas destilações e as condições de operação em que as colunas de separação habitualmente operavam, estavam reunidas as condições necessárias para, com base nos diferentes tipos de enchimento que existem, optar pelo mais benéfico em termos globais. Existem dois fatores que se revelaram ser os agentes limitantes principais na escolha do tipo de enchimento: A temperatura e o cariz ácido

de algumas das misturas. Foram acompanhadas destilações que chegaram a atingir temperaturas de aproximadamente 160°C, assim como foram detetadas misturas corrosivas em operação nas colunas. Como já foi descrito em detalhe no capítulo III.3.2, o fator da temperatura elimina automaticamente a viabilidade de utilização de plásticos devido à sua incapacidade de lidar com elevadas temperaturas e a presença de misturas corrosivas elimina a possibilidade de utilização de aço carbono. Restando aço inoxidável e cerâmica optou-se pela utilização de aço inoxidável devido a vários problemas reportados com a utilização de cerâmica como é o caso de ser extremamente frágil a choques mecânicos levando a quebras com facilidade e haver casos de degradação com elevadas temperaturas. Dentro do aço carbono analisou-se vários tipos diferentes de enchimento tendo-se optado pelo enchimento com maior *Packing Factor*. O *Packing Factor* é uma grandeza, determinada pelo vendedor de enchimento, que de certo modo compara os diferentes tipos de enchimento entre si relativamente às correlações generalizadas de quedas de pressão. Deste modo, quando maior o *Packing Factor* de um determinado tipo de enchimento, mais eficiente este é, minimizando assim o valor de HETP [9]. Esta afirmação pode ser explicada devido ao facto de que altos valores de *Packing Factor*, significam uma maior área de contacto entre gás e líquido devido a uma elevada área de superfície do enchimento. Desta forma, depois de analisados vários tipos diferentes de enchimento, concluiu-se que uma boa proposta seria a utilização de Pall Rings 25mm ou 1in.

V.3 – Cálculo do valor de HETP

Tendo sido escolhido o tipo de enchimento e tendo a composição das amostras, recolhidas durante o processo de destilação, analisadas e devidamente identificadas, prosseguiu-se para o cálculo do valor de HETP. O HETP é uma representação numérica do valor de eficiência do enchimento, sendo também um valor de grande relevo a introduzir nos parâmetros de entrada do simulador AspenPlus®. A equação de cálculo do valor de HETP é dada por [9]:

$$HETP = \frac{(4,82 * (\rho_l - \rho_g)^{0,5} * \mu_r^{-0,06})}{\alpha} \quad (2)$$

Com,

$$\alpha = a_p [(1 + 0,78e^{0,00058a_p}) * (\frac{\rho_g}{\rho_l})^{0,25}]^2 \quad (3)$$

Sendo, ρ_l a densidade da fase líquida, ρ_g a densidade da fase gasosa, μ_r a viscosidade dinâmica global da mistura e a_p o valor de área de superfície do enchimento selecionado. Desta forma, utilizando os valores das composições obtidas pelo cromatograma e utilizando os valores das propriedades características acima descritas para cada composto, utilizaram-se as equações (2) e (3) de forma a obter um valor final de HETP. Este valor foi calculado tanto para a mistura CR-KAR como para ECOSOLVE 01. Os resultados das operações intermédias e o valor final de HETP para cada mistura, está representado na Tabela 6:

Tabela 6 – Valores intermédios de cálculo e valor final de cálculo de HETP. Grandezas utilizadas no cálculo foram extrapoladas para temperaturas na ordem de 70-80°C

Grandeza	Valor CR-KAR	Valor ECOSOLVE 01
μ_r (Pa.s)	0,831	0,781
ρ_L (kg/L)	0,855	0,863
ρ_L (kg/m ³)	855	863,2
ρ_G (kg/L)	0,00122	0,00122
ρ_G (kg/m ³)	1,225	1,225
a_p (m ² /m ³)	222	222
α	1635,545	1635,591
HETP (m)	3,25	3,08

Tendo a altura da zona de enchimento da coluna de separação em causa apenas 5,4m e os HETP calculados na ordem dos 3m, foi considerado que havia capacidade para a colocação dos dois andares teóricos equivalentes e seguiu-se, com a realização dos restantes cálculos e simulações no software informático AspenPlus®.

V.4 – Estimativa do valor de queda de pressão.

Foi ainda efetuado um cálculo estimado da queda de pressão que seria expectável obter utilizando o referido enchimento. Assim, através da equação [22]:

$$dp = \frac{6*(1-\varepsilon)}{a_p} \quad (4)$$

foi possível obter um valor de diâmetro equivalente de enchimento de $dp = 0,00712m$. Obtido este valor, foi possível a sua aplicação na seguinte equação [22]:

$$f_o = \frac{C_1}{Re} + \frac{C_2}{Re^{1/2}} + C_3 \quad (5)$$

determinando assim o valor para o fator de fricção de caudal, $f_o = 1,312$. Com este valor, utilizou-se ainda uma última expressão analítica que permite determinar um valor aproximado da queda de pressão que será expectável que a coluna tenha com a utilização do enchimento proposto [22]:

$$\Delta P_{teo} = \frac{3}{4} * f_o * \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,65}} * \rho_g * \frac{Z}{d_p} * U_G^2 \quad (6)$$

tendo obtido um valor de $\Delta P_{teo} = 257,32\text{mbar}$. É possível observar no anexo B o procedimento de cálculo com mais detalhe.

Capítulo VI – Modelação no software AspenPlus®

O primeiro passo a efetuar no simulador Aspen Plus® é o preenchimento da lista de compostos que irão estar presentes nos cálculos a realizar mais a frente e a escolha do modelo termodinâmico que irá ser utilizado nestes mesmos cálculos. No tratamento algébrico de processos de separação por destilação, é inevitável a utilização de equações de equilíbrio líquido-vapor. Estas equações relacionam a pressão parcial dos componentes com as suas composições e pressões de vapor. Num caso ideal, seriam as únicas variáveis da equação, mas na realidade existem ainda dois termos adicionais que funcionam como um fator corretivo para o ajuste a casos de comportamentos de misturas não ideais, o coeficiente de atividade e o de fugacidade em fase de vapor.

VI.1 – Modelos termodinâmicos - UNIQUAC

Existem muitos métodos para o cálculo destes coeficientes de atividade, sendo que os mais utilizados são as correlações de UNIQUAC, UNIFAC, Wilson, Margules e Van Laar, [16]. Para as simulações a realizar, escolheu-se o modelo UNIQUAC como input de modelo termodinâmico no AspenPlus® devido a ser um ótimo modelo de estimativa do excesso de energias livres para misturas não-ideais líquidas de multicomponente, considerando ainda que o coeficiente de atividade da fase líquida tem origem na soma das contribuições individuais dos grupos funcionais envolvidos em cada molécula.

O modelo UNIFAC é um sistema semi-empírico utilizado para prever o coeficiente de atividade de misturas não ideais, usando, para esse fim, um sistema de análise das interações dos grupos funcionais presentes nas moléculas de uma mistura líquida. A produção de dados desta análise, permite obter informação acerca do equilíbrio da fase líquida que é fundamental nos cálculos termodinâmicos desenvolvidos pelo simulador quando estiver a modelar o processo em estudo. É possível consultar as equações, coeficientes e aproximações envolvidas neste modelo em Fredenslund[22].

Escolhido o sistema termodinâmico e inseridos os compostos que irão estar presentes em todos os cálculos e parâmetros de entrada do simulador, processa-se o cálculo das interações termodinâmicas entre todos os componentes, permitindo assim ao simulador entender as relações de equilíbrio que ocorrem no processo e utilizar esta informação para prever o comportamento do sistema quando forem introduzidos os equipamentos e as condições globais de operação.

VI.2 – BatchSep®

De seguida, foi necessário introduzir um esquema de operação, sob a forma de fluxograma, ou “*Process Flow Diagram*” (PFD), como parâmetro de entrada inicial. Numa fase inicial do trabalho, começou por se optar pelo bloco BatchSep® devido ao facto de se pretender simular uma coluna de destilação descontínua. Por razões desconhecidas, o software tornava-se extremamente instável sempre que era utilizado este bloco. Bastava abrir qualquer janela de input de dados ou especificações que o programa encerrava, produzindo os mais variados erros e perdia-se todo o progresso feito no ficheiro. Após várias tentativas de contornar este problema, a utilização do bloco BatchSep® chegou a produzir dois erros fatais de sistema, popularmente conhecidos como BSOD (*Blue Screen of Death*), o que significava que o sistema estava em conflito com os *scripts* produzidos pelo software com a utilização do referido bloco. Assumindo que o problema poderia estar na instalação defeituosa do AspenPlus® no computador em utilização, foi testada a utilização num outro computador, desta vez da universidade de Aveiro. Todos os problemas e erros ocorridos anteriormente, voltaram a ocorrer, pelo que se percebeu que o problema residia numa programação deficiente do bloco BatchSep® na versão 8.4 do AspenPlus®, levando a extremas instabilidades no sistema operativo.

VI.3 – RadFrac®

Após várias semanas de tentativas de manobrar através do problema de instabilidade, percebeu-se assim que não iria ser possível realizar qualquer trabalho utilizando o bloco BatchSep®. Desta forma, tentou-se encontrar uma forma alternativa e viável de proceder à modelação do processo sem a utilização do bloco específico para destilação descontínua. Chegou-se assim à conclusão que o melhor método para efetuar o estudo seria utilizando o bloco aproximando as condições de uma coluna contínua ao número mínimo de andares de equilíbrio e utilizando uma razão de refluxo muito aproximada do valor de zero. Esta aproximação acabou por ser válida devido ao sistema de operação, para as destilações em estudo, das colunas da empresa, pois estas operaram num regime semi-contínuo onde, a alimentação era constantemente inserida no ebulidor à medida que o processo ocorria. Minimizando o número de andares e obrigando a uma razão de refluxo muito próxima de zero, estamos perante o método de operação real das colunas da empresa, podendo-se assim iniciar os cálculos num bloco de simulação, RadFrac®, que funciona de forma mais estável numericamente.

Começou-se então por desenhar o fluxograma de operação, tal como representado na Figura 7.

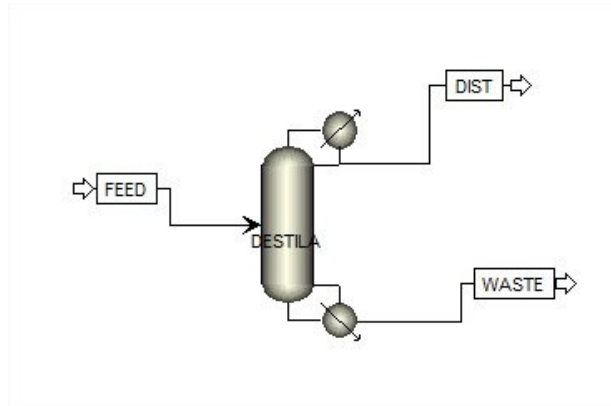


Figura 7- Fluxograma desenhado no simulador como parâmetros de entrada de equipamento do processo: O simulador recebe informação da coluna e das correntes de entrada e saída.

Montado o esqueleto do processo, tem-se neste momento uma coluna de destilação onde entra uma determinada corrente de entrada de solvente sujo e irá sair uma corrente de destilado e uma corrente de resíduo. A equivalência entre as simulações pseudo-estacionárias e as dinâmicas, é explicada em maior detalhe mais à frente no 3º parágrafo do sub-capítulo “VI.4 – Simulação sem enchimento e com enchimento”. Prossegue-se assim para a inserção dos valores de *input* que servirão de base à modelação, como é o caso das especificações do equipamento e as condições da corrente de entrada.

VI.4 – Simulação sem enchimento e com enchimento

Nesta fase do trabalho pretende-se efetuar múltiplas simulações para múltiplos caudais de operação com e sem enchimento de forma a comparar os resultados e tentar perceber a viabilidade de utilização de enchimento na coluna em estudo.

Assim, iniciou-se pela simulação da operação da coluna sem enchimento. Para isso foram introduzidos os valores de *input* necessários. Na Tabela 7 é possível verificar alguns dos valores de maior relevo relativos às especificações e condições de operação de base que foram necessários introduzir para fazer correr, com sucesso, a simulação sem enchimento.

Tabela 7 – Tabela com as especificações mais importantes utilizadas como parâmetros de entrada do simulador para ambas as misturas CR-KAR e ECOSOLVE 01 na simulação sem enchimento.

Parâmetros	Especificações para CR-KAR	Especificações para ECOSOLVE 01	Fonte
Corrente de entrada			
Temperatura	87,0°C	78,3°C	EGEO
Pressão	850mbar	850mbar	EGEO
Caudal Volumétrico	*	*	EGEO
Coluna de destilação			
Número de andares	2	2	AspenPlus®
Tipo de condensador	Total	Total	EGEO
Tipo de ebulidor	<i>Kettle</i>	<i>Kettle</i>	EGEO
Razão refluxo molar	0,45	0,45	AspenPlus®**
Caudal energético ebulidor	0,15Gcal/h	0,15Gcal/h	AspenPlus®**
ΔPressão entre topo e cauda	177,5mbar	103,7mbar	EGEO

*Valor variável para os vários estudos realizados a diferentes caudais de operação

**Valores foram iterados em simulações auxiliares até obtenção de convergência para o valor ótimo e aproximado com o valor de operação real

As condições de operação da corrente de entrada foram medidas através da recolha do perfil de destilação das colunas reais da EGEO Solventes S.A, assim como a diferença de pressão entre o topo e a cauda da coluna e o tipo de condensador e ebulidor. A razão de refluxo no ebulidor e o caudal energético foram ambas iteradas em simulações auxiliares realizadas em blocos RadFrac® onde foi modelado o funcionamento da caldeira e, por método de tentativa e erro, foram-se ajustando os valores de fornecimento de energia necessário até os resultados se aproximarem dos valores energéticos calculados para o caso real. Relativamente à obtenção do número de andares de separação, este varia mediante o tipo de misturas, e condições de operação. Assim, foram realizadas uma série de simulações auxiliares nos blocos DSTWU®, para reunir um valor preliminar, e posteriormente RadFrac® onde se calculou a composição de topo a partir da composição do ebulidor variando o número de pratos.

Passando para a simulação de operação com enchimento, foi necessária a introdução de parâmetros adicionais que iriam auxiliar a modelação precisa do enchimento na coluna. Na Tabela 8 é possível verificar os valores de maior relevo nas

especificações e condições de operação de base que foram necessários introduzir para fazer correr a simulação com enchimento.

Tabela 8- Tabela com as especificações mais importantes utilizadas como parâmetros de entrada do simulador para ambas as misturas CR-KAR e ECOSOLVE 01 na simulação com enchimento.

Parâmetros	Especificações para CR-KAR	Especificações para ECOSOLVE 01	Fonte
Corrente de entrada			
Temperatura	87,0°C	78,3°C	EGEO
Pressão	850mbar	850mbar	EGEO
Caudal Volumétrico	*	*	EGEO
Coluna de destilação			
Número de andares	2	2	AspenPlus®
Tipo de condensador	Total	Total	EGEO
Tipo de ebulidor	<i>Kettle</i>	<i>Kettle</i>	EGEO
Razão refluxo molar	0,45	0,45	AspenPlus®**
Caudal energético ebulidor	0,15Gcal/h	0,15Gcal/h	AspenPlus®**
Δ Pressão entre topo e cauda	177,5mbar	103,7mbar	EGEO
Enchimento			
Tipo enchimento	Pall rings	Pall rings	(9)
Material	Aço Inox	Aço Inox	(9)
Dimensão	25mm ou 1in	25mm ou 1in	(9)
<i>Packing Factor</i>	156 m ⁻¹	157 m ⁻¹	(9)
HETP	3,25m	3,08m	Calculado***
Área de superfície	221 m ² /m ³	222 m ² /m ³	(9)
Crítérios de segurança			
Fração de aproximação à capacidade máxima da coluna	0,8	0,8	Assumido

*Valor variável para os vários estudos realizados a diferentes caudais de operação

**Valores foram iterados em simulações auxiliares até obtenção de convergência para o valor ótimo e aproximado com o valor de operação real

*** Valor calculado através do procedimento descrito no capítulo V, utilizando os dados recolhidos do perfil de destilação decorrido na EGEO Solventes S.A

Para a simulação com enchimento, a maioria das características foram obtidas com base na bibliografia, como foi o caso do tipo, material e dimensões de enchimento. O *Packing Factor* e a área de superfície são características inerentes ao tipo de enchimento escolhido e são um fator bastante importante a considerar quando se está a projetar

enchimento numa coluna. O valor de HETP foi calculado utilizando as equações algébricas de determinação de HETP com base nas características inerentes a cada composto das misturas. Por último, a fração de aproximação à capacidade máxima da coluna, foi assumida tendo como base os critérios de segurança heurísticos no dimensionamento de equipamento industrial.

A simulação com enchimento ocorreu em duas fases: Utilizando o sub-bloco “*Packing Sizing*” de forma a estimar dados de queda de pressão que foram utilizados no sub-bloco “*Packing Rating*”. Os dados de entrada da Tabela 8 acima descritos, são relativos à utilização do sub-bloco “*Packing Sizing*”. Obtidos os dados relativos à queda de pressão, estes foram, juntamente com o diâmetro da secção de enchimento e todos os dados da Tabela 8, introduzidos de forma a gerar a simulação final necessária, que após analisada, iria ditar a viabilidade da utilização de enchimento na coluna.

Capítulo VII – Apresentação e análise de resultados obtidos

Tendo sido efetuados todos os cálculos, modelações de equipamento e simulações de funcionamento do processo no software AspenPlus[®], é agora possível apresentar alguns dos resultados obtidos mais importantes para o estudo em questão.

Assim, são apresentados, nesta secção do documento, os resultados obtidos para as duas misturas: CR-KAR e ECOSOLVE 01.

Começa por ser possível reportar que, tendo obtido um HETP de 3,2m para CR-KAR e de 3,1m para o ECOSOLVE 01, tendo a zona de enchimento uma altura de 5,4m e tendo obtido um número de andares de separação teóricos de 2 perfazendo um total 6,4m e 6,2m respetivamente de altura de enchimento necessária, verifica-se uma impossibilidade de operação da referida separação nas condições atuais do equipamento. Ainda assim, de forma a completar o presente estudo, assumiu-se que existe altura de enchimento necessária e procedeu-se aos restantes cálculos de forma a fornecer à empresa o máximo de dados possíveis para a eventualidade da decisão de alteração do equipamento

VII.1 – Ensaio com CR-KAR

Tendo recolhido um perfil de operação de uma coluna de destilação real existente nas instalações da empresa é possível, mediante uma análise detalhada dos dados e informações recolhidas, observar algumas tendências de comportamento das condições de operação a que a coluna de destilação está sujeita. Assim, foram analisadas as condições de operação de maior relevo, sendo estas temperaturas de topo, meio e cauda da coluna bem como a pressão de operação e o caudal de saída de destilado. É possível observar pelas Figuras 8 e 9 uma projeção gráfica destas grandezas em relação ao tempo de operação decorrido, de forma a ser possível entender a sua evolução ao longo do processo de destilação do composto CR-KAR.

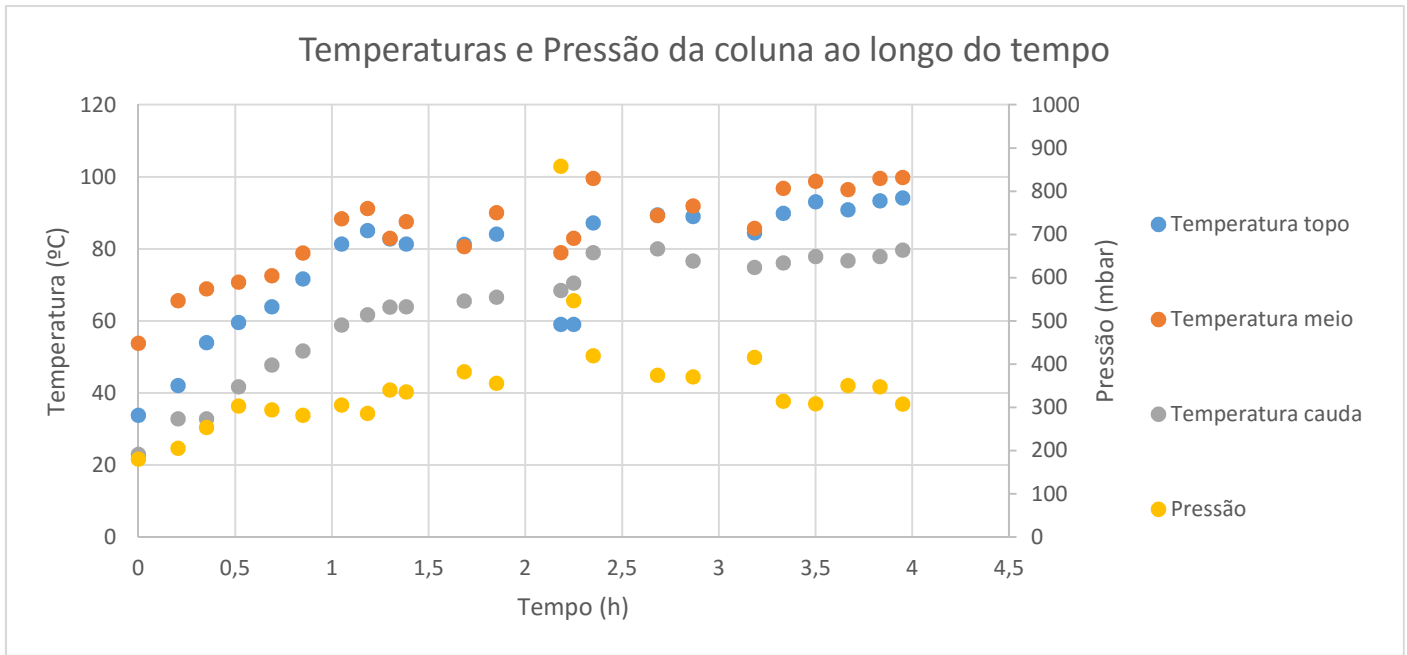


Figura 8 – Representação gráfica da evolução das temperaturas de topo, meio e cauda bem como da pressão de operação em relação ao tempo de operação decorrido na coluna de destilação analisada.

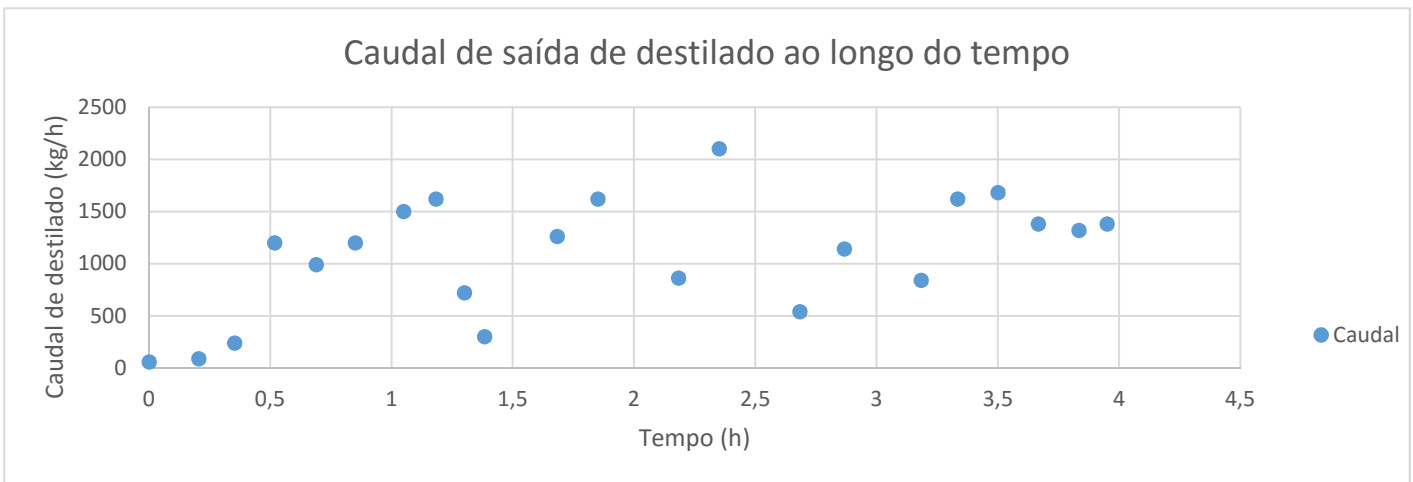


Figura 9 – Representação gráfica dos valores detetados pelo sensor do caudal de saída de destilado obtidos periodicamente ao longo do tempo de operação da destilação decorrida na coluna em análise.

Pelo gráfico da Figura 8, é possível observar um aumento gradual nas temperaturas de operação da coluna no início da destilação estabilizando ao fim de aproximadamente 1 hora no valor de temperatura desejado para a destilação, aproximadamente 85°C. Existe um aumento da temperatura ao longo da destilação o que pode ser justificado pelo fato de a mistura estar a ficar cada vez mais pobre no componente volátil, tornando a mistura ainda presente no ebulidor mais rica no composto menos volátil o que fará com que a temperatura de ebulição da totalidade da mistura

aumente e, conseqüentemente, a temperatura de operação. Observando a pressão de operação, esta mantém-se relativamente estável ao longo da operação devido á presença das bombas de vácuo, que trabalham durante toda a destilação de modo a tentar manter a pressão sub-atmosférica estável tanto quanto possível. É ainda possível observar duas anomalias ocorridas no comportamento das variáveis em estudo. Aproximadamente no marco das 2,3h e 3,3h decorridas é possível observar um enorme aumento da pressão de operação e uma queda significativa das temperaturas de operação nas 3 zonas diferentes da coluna. Estas anomalias podem ser explicadas por um problema que ocorreu durante a operação monitorizada. Nestes dois momentos da destilação, uma das bombas de vácuo sobrecarregou-se e ativou o seu sistema automático de segurança desligando-se. Assim, até o operador ter conseguido reiniciar a bomba de vácuo, os valores de pressão sub-atmosférica foram aumentando e, conseqüentemente, os valores de temperatura registados diminuíram momentaneamente.

Relativamente à Figura 9, apesar de terem sido recolhidos valores bastante dispersos, é possível observar uma tendência de aproximação dos valores de caudal de saída de destilado a rondar os 1100-1400kg/h. A elevada dispersividade destes valores pode ser justificada com o facto do sensor utilizado para esta medição ser antigo e pouco preciso. Mas, apesar de baixa precisão, permite observar um comportamento aproximado da variável em estudo, informação de grande relevo para aproximar as simulações no software AspenPlus® ao caso real presente na empresa.

Utilizando todos os dados recolhidos anteriormente relativos ao perfil de operação das colunas de separação, foi possível simular o seu funcionamento, com e sem enchimento, de forma a tentar perceber as diferenças que ocorrem no equipamento enquanto este opera com a incorporação de uma secção de enchimento.

Assim, foi efetuado um estudo representativo com CR-KAR onde foram comparadas e analisadas algumas das condições de operação mais importantes bem como a diferença de composição dos diversos constituintes da mistura em causa por unidade de andar de separação teórico. Os resultados foram apresentados sobre um formato gráfico para uma visualização mais rápida e interpretação mais direta.

Foi ainda efetuado um estudo onde se compara a velocidade superficial mínima de fluido, dentro das colunas, com a velocidade de fluido real durante a destilação com recurso a enchimento de forma a perceber as limitações de operação que a utilização de enchimento.

VII.1.1 – Modelação com e sem enchimento

A análise que se segue pode ser feita para qualquer valor de caudal desde aproximadamente 300 a 1800 kg/h, ou seja, a totalidade de caudais que foram detetados durante as medições efetuadas na empresa. Naturalmente, não dispondo dos recursos humanos e de tempo para efetuar um tão elevado número de simulações, optou-se por calcular qual é o caudal ótimo de simulação. Assim, efetuou-se o cálculo representado pela equação B.1 no anexo B dando um valor de aproximadamente 1500kg/h. Apesar de este não ser um valor constante ao longo da operação, permite ter uma ideia geral de um valor aproximado que, quando cruzado com o valor médio registado na empresa, permite a obtenção do valor mais viável de simulação. Ao efetuar um cálculo do valor médio dos dados recolhidos no perfil de destilação do caudal de destilado, este deu 1154,36kg/h, confirmando assim que o melhor valor a utilizar para a simulação de comparação entre com e sem enchimento seria um valor de aproximadamente $Q=1200\text{kg/h}$.

Posto isto, para um caudal de entrada de 1200kg/h foi obtida a Tabela 9 para os valores de destilado da coluna sem enchimento e obtidos os gráficos das Figuras 10, 11 e 12 para a coluna com enchimento. Por uma questão de programação do simulador, este considerou tanto o ebulidor como o condensador como um andar de separação. Assim, a parte de relevo a analisar dos seguintes gráficos situa-se nos andares 2 e 3 dos gráficos, que simulam os dois andares teóricos equivalentes do enchimento utilizado.

Tabela 9 – Valores de condições e composições obtidos por simulação da coluna sem enchimento a operar com caudal de 1200kg/h. Ebulidor funciona como andar de equilíbrio único da coluna sem enchimento.

Andar	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Caudal líquido (kg/h)	Caudal de Vapor (kg/h)	XILENO	ACETETIL	MEK	MIBK	TOLUENO	ACETBUT
1	99,2606	0,356	130,691	1550,496	0,5716	0,02075	0,01477	0,01396	0,3203	0,05849

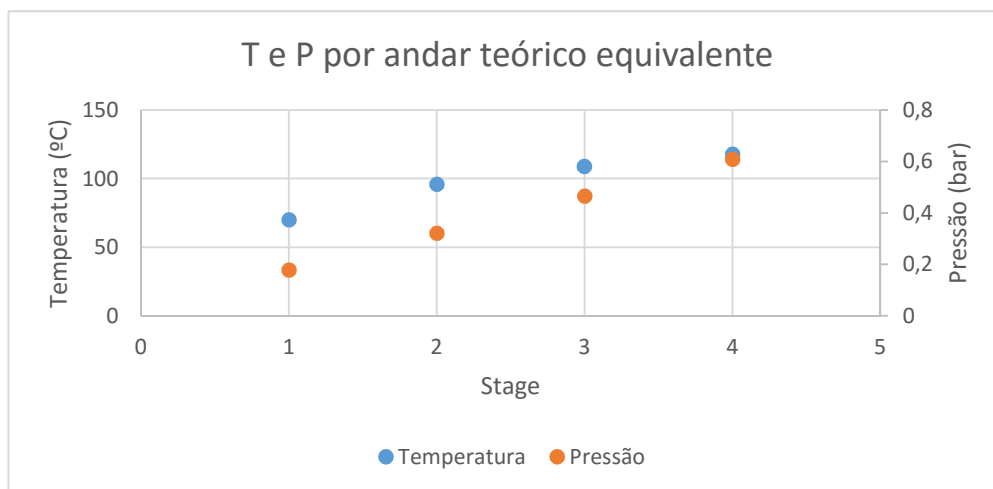


Figura 10 - Comportamento da temperatura, em °C, e pressão, em bar, por andar teórico equivalente na coluna com enchimento

Pela Tabela 9 e Figura 10, verifica-se que a temperatura na coluna com enchimento é superior à temperatura da coluna sem enchimento no primeiro andar teórico equivalente, número 3, da coluna, mas a temperatura acaba por ser ligeiramente inferior para andar seguinte, número 2. Em relação à pressão esta é consideravelmente superior no caso da utilização de enchimento. Uma vez mais, este fenómeno é explicado devido à constricção criada pelo enchimento, havendo assim uma acumulação de pressão à medida que se avança nos andares teóricos de equilíbrio da coluna.

De seguida, analisou-se o gráfico das composições da mistura nos dois andares teóricos equivalentes da coluna com enchimento.

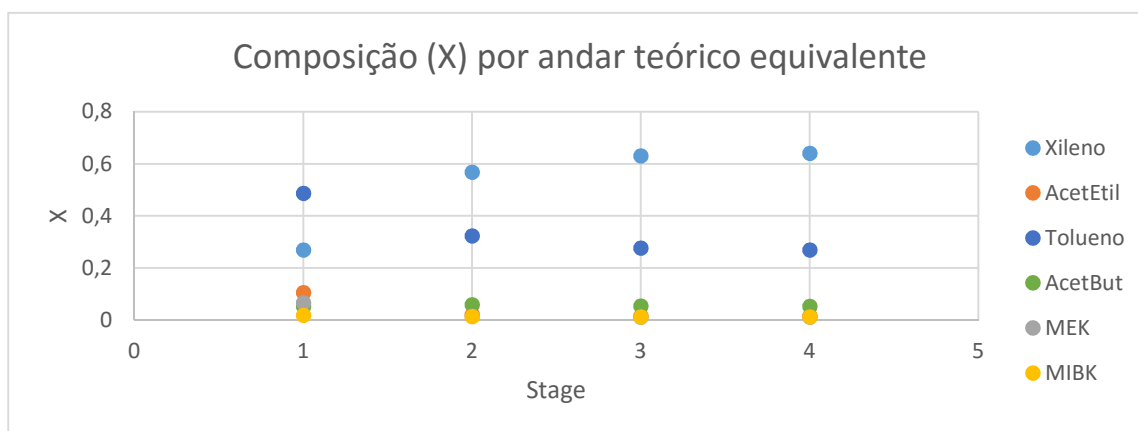


Figura 11 - Variação das composições mássicas da mistura ao longo da separação por cada andar teórico equivalente na coluna com enchimento.

Após a análise do gráfico da Figura 11, não se verificou diferenças significativas entre as composições das misturas em cada andar teórico de equilíbrio para ambos os casos, com e sem enchimento.

Apresenta-se de seguida na Figura 12 o caudal de vapor e líquido nos dois andares teóricos equivalentes de separação na coluna com enchimento.

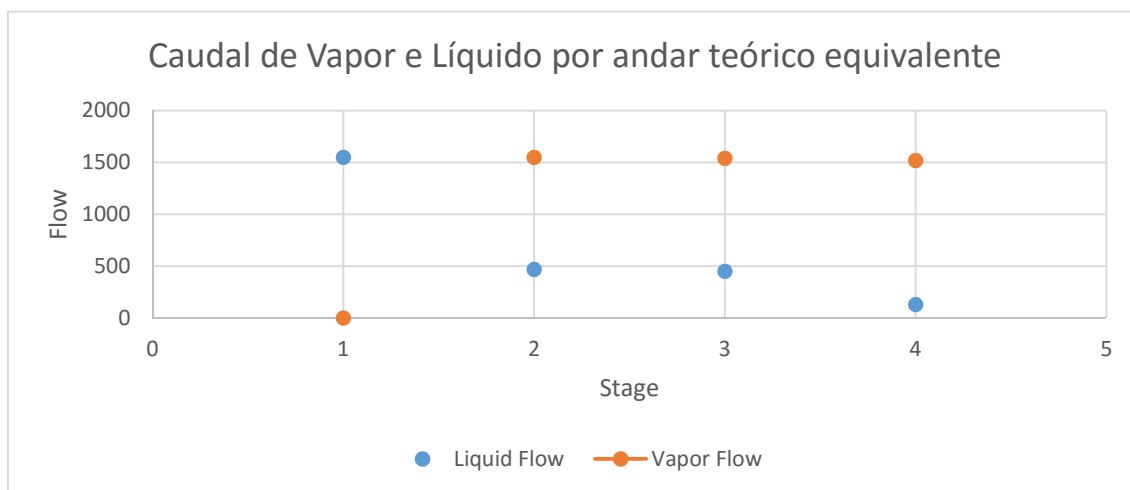


Figura 12 - Caudal de líquido e vapor presente em cada andar teórico equivalente em kg/h na coluna com enchimento

É possível notar pela análise do gráfico que com a utilização de enchimento é possível obter um perfil de caudal em cada andar teórico equivalente constante sem grandes flutuações em ambos os andares em estudo, 2 e 3.

Por fim efetuou-se o estudo de comparação da velocidade superficial mínima de fluido com a velocidade real de circulação de fluido na coluna real com recurso à utilização de enchimento. Isto permite perceber se, para um determinado valor de caudal, ocorre ou não inundação da coluna. Assim, calculou-se o valor real de velocidade superficial através da expressão B.2 apresentada no anexo B, onde “Q” é o caudal volúmico de operação do fluido, “ A_{trans} ” a área de seção transversal e a velocidade superficial real da fase na coluna, “ u_s ”. Realizados os cálculos e após realizada a devida simulação no software AspenPlus® para a obtenção do valor máximo de velocidade superficial admissível por projeto, apresenta-se na Tabela 10 os seguintes resultados:

Tabela 10 – Comparação dos valores de velocidade superficial real da fase na coluna (us) com o seu valor máximo admissível de forma a possibilitar a previsão de inundação da coluna consoante o caudal de operação escolhido.

Com enchimento - Cr-Kar									
Q(kg/h)	Q=360	Q=500	Q=600	Q=700	Q=800	Q=900	Q=1000	Q=1500	Q=1200
Q(m ³ /s)	0,0001	0,000138	0,000166	0,000194	0,000222	0,00025	0,000278	0,000417	0,000333
r(m)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
A(m ²)	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
us(m/s)	0,000795	0,00110	0,00132	0,00154	0,00176	0,00198	0,00221	0,00331	0,00265
Valor máximo us(m/s)	0,00300	0,00267	0,00244	0,00221	0,00196	0,00171	0,00145	0,00123	0,00127
Dry up?	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim	não	não
Inunda?	não	não	não	não	não	sim	sim	sim	sim
Veredito:	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona

Nesta tabela foi ainda efetuada uma interseção de dados com os caudais nos quais a coluna iria secar. Desta forma, é possível observar para que caudais a coluna seca e para que caudais a coluna tem a possibilidade de inundar. Verificou-se ainda que para uma restrita gama de caudais ocorre simultaneamente inundação e coluna seca no andar imediatamente abaixo do ponto de inundação. Este fenómeno pode ocorrer por duas razões: Devido à incapacidade do líquido escoar pela coluna devido a uma pressão de vapor exercida de forma excessiva, causando um recuo e acumulação da fase líquida numa determinada zona levando a que a zona imediatamente abaixo seque por falta de fase líquida que ficou retida.

Assim, é possível afirmar que, devido ao facto de o diâmetro da secção de enchimento ser demasiado pequeno, em nenhuma das gamas de caudal recomendadas para operação o enchimento irá permitir uma operação sem problemas, pois até a um caudal de 1000kg/h a coluna irá secar ao mesmo tempo que a partir de um caudal de 900kg/h a coluna irá inundar (ver Tabela 10).

VII.1.2 – Diâmetro de secção de enchimento recomendado

De forma a completar o estudo efetuado, após se ter chegado à conclusão que o problema que impede a utilização de enchimento na coluna da EGEO Solventes S.A é o diâmetro da secção de colocação de enchimento ser demasiado pequena, procedeu-se ao cálculo dos diâmetros mínimos recomendados para que se tornasse possível a operação sem ocorrer inundação da coluna. Estes valores são particularmente interessantes a partir de $Q=1100\text{kg/h}$ permitindo assim saber qual o valor de diâmetro de secção de enchimento a utilizar sem que ocorra nem secagem nem inundação da coluna.

Assim através da seguinte expressão:

$$dc = 2. \sqrt{\frac{Q}{\pi.us}} \quad (5)$$

É possível calcular o diâmetro de secção de enchimento, dc . Os resultados foram apresentados na Tabela 11:

Tabela 11 – Tabela com os valores recomendados de diâmetro de secção de enchimento de forma a que não ocorra inundação na coluna.

Diâmetro de secção de enchimento recomendado - Cr-Kar									
Q(kg/h)	Q=360	Q=500	Q=600	Q=700	Q=800	Q=900	Q=1000	Q=1200	Q=1500
Q(m ³ /s)	0,0001	0,000138	0,000166	0,000194	0,000222	0,00025	0,000277	0,000333	0,000416
Max us value(m/s)	0,00300	0,00267	0,00244	0,00221	0,00196	0,00171	0,00145	0,00127	0,00123
dc (m)	0,205	0,256	0,294	0,334	0,379	0,431	0,492	0,576	0,654

Analisando a Tabela 11 e tendo em conta a realidade da empresa EGEO Solventes S.A, na eventualidade de decisão de colocação de enchimento, seria recomendável a instalação de uma secção de enchimento entre os 0,6-0,7 metros de forma a possibilitar a operação sem ocorrer inundação da coluna.

VII.2 – Ensaio com ECOSOLVE 01

De forma semelhante ao ensaio desenvolvido com a mistura CR-KAR foi efetuada uma análise dos perfis de destilação obtidos pela recolha de dados de operação periódicos da coluna de destilação preexistente nas instalações da empresa. Assim, observa-se nas Figuras 13 e 14 as respectivas representações gráficas de forma análoga ao efetuado anteriormente para a mistura CR-KAR.

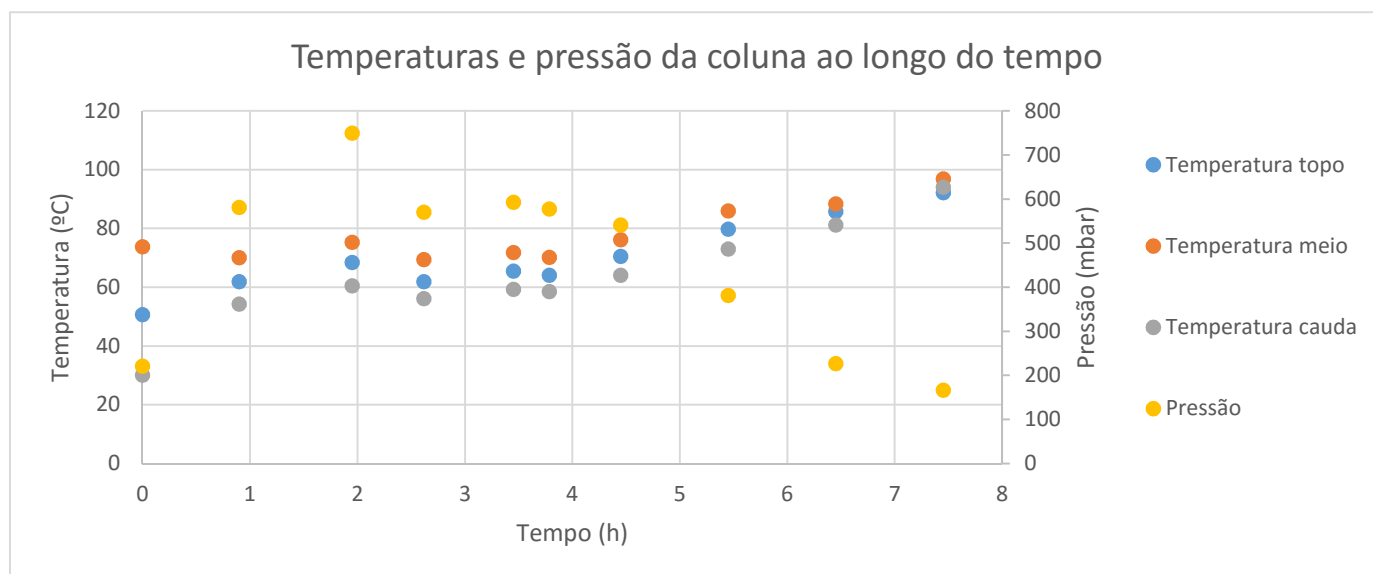


Figura 13 – Representação gráfica da evolução das temperaturas de topo, meio e cauda bem como da pressão de operação em relação ao tempo de operação decorrido na coluna de destilação analisada.

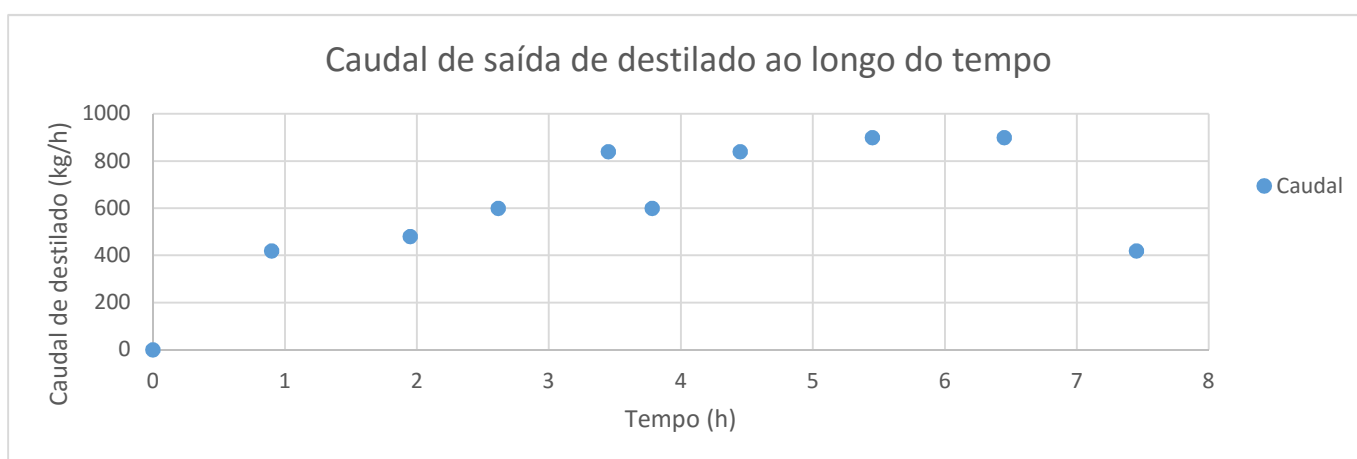


Figura 14 - Representação gráfica dos valores detetados pelo sensor do caudal de saída de destilado obtidos periodicamente ao longo do tempo de operação da destilação decorrida na coluna em análise.

De forma semelhante ao que foi efetuado para o CR-KAR, o histórico de temperatura no ponto de topo, meio e cauda da coluna de destilação da mistura

ECOSOLVE01 também foi analisado no gráfico da Figura 13. As temperaturas de operação nas 3 zonas da coluna foram, também como no caso do CR-KAR, aumentando ao longo do tempo devido ao aumento gradual da presença de componente menos volátil no ebulidor, o que irá tornar o ponto de ebulição da totalidade da mistura mais elevado ao longo da operação. Relativamente á pressão de operação da coluna, durante as primeiras 4,5h, aproximadamente, verificou-se uma pressão na ordem dos 500-600mbar e a partir deste ponto até ao fim da operação uma pressão na ordem dos 380-160mbar. É ainda possível também observar uma anomalia no comportamento das condições operatórias para o marco de tempo de aproximadamente 2h. Esta anomalia pode também ser explicada pelo mesmo problema com a mesma bomba de vácuo já reportado para a mistura de CR-KAR, onde a mesma sobrecarregou e desligou-se de forma de salvaguardar a segurança do processo em decurso.

Ao observar o gráfico da Figura 14, que representa o caudal de saída de destilado ao longo do tempo de operação da coluna, observa-se novamente alguma dispersividade nos dados obtidos devido à utilização do mesmo sensor com pouca precisão. Ainda assim, é possível notar uma tendência de aproximação do caudal para valores na ordem dos 600-800kg/h.

Foram ainda efetuados os cálculos necessários assim como realizadas as simulações no software AspenPlus[®]. Assim foi possível obter a Tabela 12, onde se compara, tal como anteriormente, a velocidade superficial mínima da fase com a velocidade real de circulação superficial do fluido na coluna utilizando enchimento.

Tabela 12 – Comparação dos valores de velocidade superficial real da fase na coluna (us) com o seu valor máximo admissível de forma a possibilitar a previsão de inundação da coluna consoante o caudal de operação escolhido.

Com enchimento - Ecosolve 01							
Q(kg/h)	Q=700	Q=800	Q=900	Q=1000	Q=1100	Q=1500	Q=1200
Q(m ³ /s)	0,000194	0,000222	0,00025	0,000277	0,000306	0,000417	0,000333
r(m)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
A(m ²)	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125	0,125
us(m/s)	0,00154	0,00176	0,00198	0,00221	0,00243	0,00331	0,00265
Max us value(m/s)	0,00205	0,00184	0,00164	0,00141	0,00137	0,00134	0,00136
Dry up?	sim	sim	sim	sim	não	não	não
Inunda?	não	não	sim	sim	sim	sim	sim
Verdict:	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona	Não funciona

De forma análoga ao estudo efetuado à mistura CR-KAR, nesta tabela foi inserida também informação relativa ao caudal a partir do qual a coluna seca. Assim é possível, após cruzar os dados, concluir que não há nenhum caudal, dentro da gama normal de operação, em que a coluna possa operar sem ocorrer ou inundação ou secagem, sendo, uma vez mais, o pequeno diâmetro da secção de enchimento o principal responsável por este problema.

VII.2.1 – Diâmetro de secção de enchimento recomendado

Tal como foi realizado no estudo para a mistura CR-KAR, foram calculados os diâmetros de secção de enchimento recomendados para a gama de caudais de operação mais frequentemente utilizados na empresa. Assim apresenta-se na Tabela 13 os valores obtidos através do processo de cálculo mencionado na equação 5.

Tabela 13 - Tabela com os valores recomendados de diâmetro de secção de enchimento de forma a que não ocorra inundação na coluna.

Diâmetro de secção de enchimento recomendado - ECOSOLVE 01							
Q(kg/h)	Q=700	Q=800	Q=900	Q=1000	Q=1100	Q=1500	Q=1200
Q(m ³ /s)	0,000194	0,000222	0,00025	0,000278	0,000305	0,000416	0,000333
Max us value(m/s)	0,00205	0,00184	0,00164	0,00141	0,00137	0,00134	0,00136
dc (m)	0,346	0,391	0,440	0,500	0,532	0,627	0,557

Analisando a Tabela 13 e tendo, de novo, em conta a realidade da empresa, sugere-se a aplicação de uma secção de enchimento entre os 0,55 e 0,65 metros de forma a garantir uma operação sem riscos de secagem ou inundação da coluna.

Capítulo VIII – Conclusões e recomendações

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a exequibilidade da renovação das colunas de destilação descontínuas presentes nas instalações da empresa EGEO Solventes, S.A através da incorporação de uma seção de enchimento nas mesmas. Para este efeito o trabalho foi dividido em duas grandes fases: Primeira no qual foi observado o processo de separação da empresa e efetuado um perfil de operação dos equipamentos para dois tipos de misturas com composições e destino final diferentes. Segunda onde se realizou a modelação dos equipamentos de forma a simular o processo de operação que decorre na EGEO Solventes S.A com e sem enchimento.

Assim, após ambas as fases terem sido realizadas com sucesso, é possível retirar algumas conclusões da análise efetuada ao perfil de operação e ao *output* de resultados que foi gerado através das simulações efetuadas.

Verificou-se através do acompanhamento de múltiplas destilações efetuadas nas colunas de destilação descontínuas de um andar de separação, que num volume total de 10m^3 , os operadores apenas colocavam cerca de 5m^3 de mistura a tratar de cada vez. Apesar de não ser possível a utilização do espaço total das colunas por motivos de segurança, a utilização de apenas 50% da capacidade total das colunas aparenta ser um excesso de zelo. A utilização de 70-80% da capacidade total da coluna representava ainda uma margem considerável de segurança de operação e seria uma utilização mais eficiente dos recursos da empresa.

Tendo em conta que já se encontra em utilização um sistema de supervisão geral informatizada do processo, o próximo passo natural seria a empresa apostar num sistema de registo de dados e condições de operação dos equipamentos de uma forma automatizada. Esta alteração seria importante pois não só permitiria a obtenção de dados de uma forma muito mais precisa quando comparado com uma aquisição manual, como também, tendo um registo do historial de dados de operação, facilitaria a identificação, o diagnóstico e, conseqüentemente, a resolução de eventuais futuros problemas que possam surgir nas colunas. Seria também uma mais valia para futuros estudos de otimização que a empresa possa querer efetuar pois iria existir uma base de dados com informação

importante e necessária para traçar os perfis de funcionamento dos equipamentos e assim ajustar os estudos realizados de forma a aproximar os resultados do caso real.

Também seria recomendável a reparação de alguns dos sensores que estão, ao momento da escrita deste documento, avariados e que dificultam a aquisição de dados de alguns dos equipamentos. Relativamente às colunas em estudo, apesar de este não ser um problema significativo para a coluna de destilação descontínua simples número um, existem sensores que seriam necessários para a coluna número dois que não estavam em funcionamento durante o tempo em que foi realizada a aquisição manual dos dados, como é o caso do sensor de temperatura de topo da coluna ou o sensor de caudal de saída de destilado.

Relativamente às simulações efetuadas no software de modelação AspenPlus[®], verificou-se, após a análise detalhada dos resultados obtidos, que não há nenhuma gama de caudal que permita operar, sem problemas, as colunas de destilação em estudo com enchimento. Tendo obtido um HETP de 3,2m para CR-KAR e de 3,1m para o ECOSOLVE 01, tendo a zona de enchimento uma altura de 5,4m e tendo obtido um número de andares de separação teóricos de 2 perfazendo um total 6,49m e 6,16m respetivamente de altura de enchimento necessária, torna-se restringido efetuar a operação referida nas condições atuais do equipamento. Ainda assim, assumindo a presença de altura de enchimento suficiente de forma a possibilitar completar o presente estudo, para o ensaio com CR-KAR utilizando uma gama de caudais de 360-1000kg/h verifica-se que a coluna seca não permitindo efetuar com sucesso a separação desejada pois existe uma maior quantidade de vapor a sair da coluna do que aquele que consegue ser introduzido na coluna. Na gama de 1000-1500kg/h ocorre inundação da coluna devido a haver um desequilíbrio entre o balanço de produção de vapor e fornecimento de fase líquida na entrada. Para o ensaio com ECOSOLVE 01 verifica-se uma situação semelhante à que ocorre com CR-KAR. Isto deve-se ao facto de o diâmetro da zona de colocação de enchimento ser demasiado pequena, $d=0,4\text{m}$, o que faz com que não permita uma operação dentro da gama de caudais que se necessita de utilizar. Caso o diâmetro da zona de enchimento fosse superior, iria permitir uma maior gama de caudais de operação devido a haver mais espaço para circulação de vapor, logo iria ser possível escoar este de forma mais rápida permitindo que fosse utilizado um maior valor de caudal de entrada, como seria o caso de $Q=1200\text{kg/h}$. Foi também apresentada uma tabela com os valores

de diâmetros de secção de enchimento recomendados para cada valor de caudal desejado de forma a não ocorrer inundação da coluna.

No que diz respeito á análise e processamento de amostras recolhidas das operações de destilação na empresa, é possível concluir que as instalações científicas da EGEO Solventes S.A encontram-se a operar em boas condições, tendo fornecido, com elevada precisão, todas as informações necessárias á identificação dos componentes principais das misturas em estudo neste trabalho.

Por fim, é possível concluir que o principal objetivo deste trabalho foi concluído com sucesso, uma vez que se conseguiu modelar e simular respetivamente os equipamentos e o processo de separação que decorre nas instalações da EGEO Solventes S.A, chegando-se à conclusão que não é uma boa aposta a utilização de enchimento sem que antes seja efetuada um aumento à secção de enchimento das colunas de separação descontínua de andar único. Numa perspetiva mais pessoal, este trabalho permitiu ao autor adquirir muito conhecimento na área da separação industrial, computação e simulação em software de última geração assim como permitiu ter um primeiro contacto com uma experiência profissional em ambiente empresarial, permitindo assim experienciar em primeira mão a organização hierárquica de uma empresa assim como as relações interpessoais com os seus trabalhadores.

Bibliografia

- [1] EGEO, “EGEO”, 2017. [Online]. Disponível em: <http://www.egeo.pt/>. [Acedido a: 13-03-2017]
- [2] Território Ministério do Ambiente e do Ordenamento. Decreto-Lei nº73/2011 de 17 de junho. Diário da República 2011.
- [3] S.Peres, Análise do circuito de água de refrigeração de uma unidade de regeneração de solventes, Tese de Mestrado Integrado, Aveiro: Universidade de Aveiro, 2015.
- [4] G.C. Marques, Diagnóstico de funcionamento de uma coluna de enchimento: Análise da instrumentação, simulação e otimização, Tese de Mestrado, Aveiro: Universidade de Aveiro, 2015.
- [5] L.P. Fernandes, Diagnóstico e otimização do circuito de refrigeração de uma unidade de regeneração de solventes, Tese de Mestrado Integrado, Aveiro: Universidade de Aveiro, 2016
- [6] R. H. Perry, Perry’s Chemical Engineer’s Handbook, 7th ed., McGraw-Hill, 1999
- [7] A.B. Fernandes, Diagnóstico e Otimização das operações de destilação da EGEO Solventes, Tese de Mestrado, Coimbra: Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, 2011
- [8] Aspen Plus: Getting started building and running a process model, Version number: 8.4, Aspen Technology Inc. , MA, USA, 2013
- [9] H. Z. Kister, Distillation Design, California, USA: McGraw-Hill, Inc; 1992
- [10] R.K Skinnott, Coulson and Richardson’s Chemical Engineering – Volume 6: Chemical Engineering Design, vol. 6, 4th, Ed., Oxford, England: Elsevier Butterworth-Heinemann; 2005
- [11] S. M. Walas, Chemical Process Equipment, Newton, Massachusetts USA: Butterworth-Heinman; 1990
- [12] Raschig, “Raschig”, 2017. [Online]. Disponível em: <http://raschig.de/index-en.php>. [Acedido a: 12-10-2017]
- [13] Mist-eliminator Demister, “Ceramic Berl Saddle.”, 2017. [Online]. Disponível em: <http://www.mist-eliminator-demister.com/mist-eliminator-demister/goods-828--Random+tower+packing-Saddle+ring-Ceramic+Berl+Saddle.html>. [Acedido a: 12-10-2017]
- [14] Sulzer “Random-Packings”, 2017. [Online]. Disponível em: <https://www.sulzer.com/pt/Products-and-Services/Separation-Technology/Random-Packings>. [Acedido a: 12-10-2017]
- [15] IMTP® High Performance Packing, 1st ed. Koch-Glitsch, 2010 [Online]. Disponível em: <http://www.koch-glitsch.com/Document%20Library/KGIMTP.pdf>. [Acedido a: 12-10-2017]
- [16] Process Modelling, 1st ed. J.E.Edwards, 2008 [Online]. Disponível em: http://www.chemstations.com/contente/documents/Technical_Articles/thermo.pdf. [Acedido a: 16-10-2017]
- [17] Claudia J. G. Vasconcelos and Maria Regina Wolf-Maciel (2004); Heterogeneous Azeotropic Distillation – Operational Policies and Control; State University of Campinas, School of Chemical Engineering, Campinas/SP, Brazil.
- [18] H. R. Null, Phase equilibrium in Process Design, New York, USA: Wiley & Sons, Inc; 1970
- [19] R. Nath, R. L. Motard, Evolutionary synthesis of separation processes, AiChE J.; 1981
- [20] J. M. Douglas, Conceptual design of chemical processes, New York, USA: McGraw-Hill, Inc; 1988

- [21] Sulzer “Structured Packings”, 2017. [Online]. Disponível em: <http://www.sulzer.com/pt/Products-and-Services/Separation-Technology/Structured-Packings>. [Acedido a: 12-10-2017]
- [22] J. Stichlmair, J.L.Bravo, J.R.Fair, “General model for prediction of pressure drop and capacity of countercurrent gas/liquid packed columns”, University of Essen, Texas, Austin, USA, 1988

Anexos

Anexo A – Cromatograma representativo do destilado CR-KAR

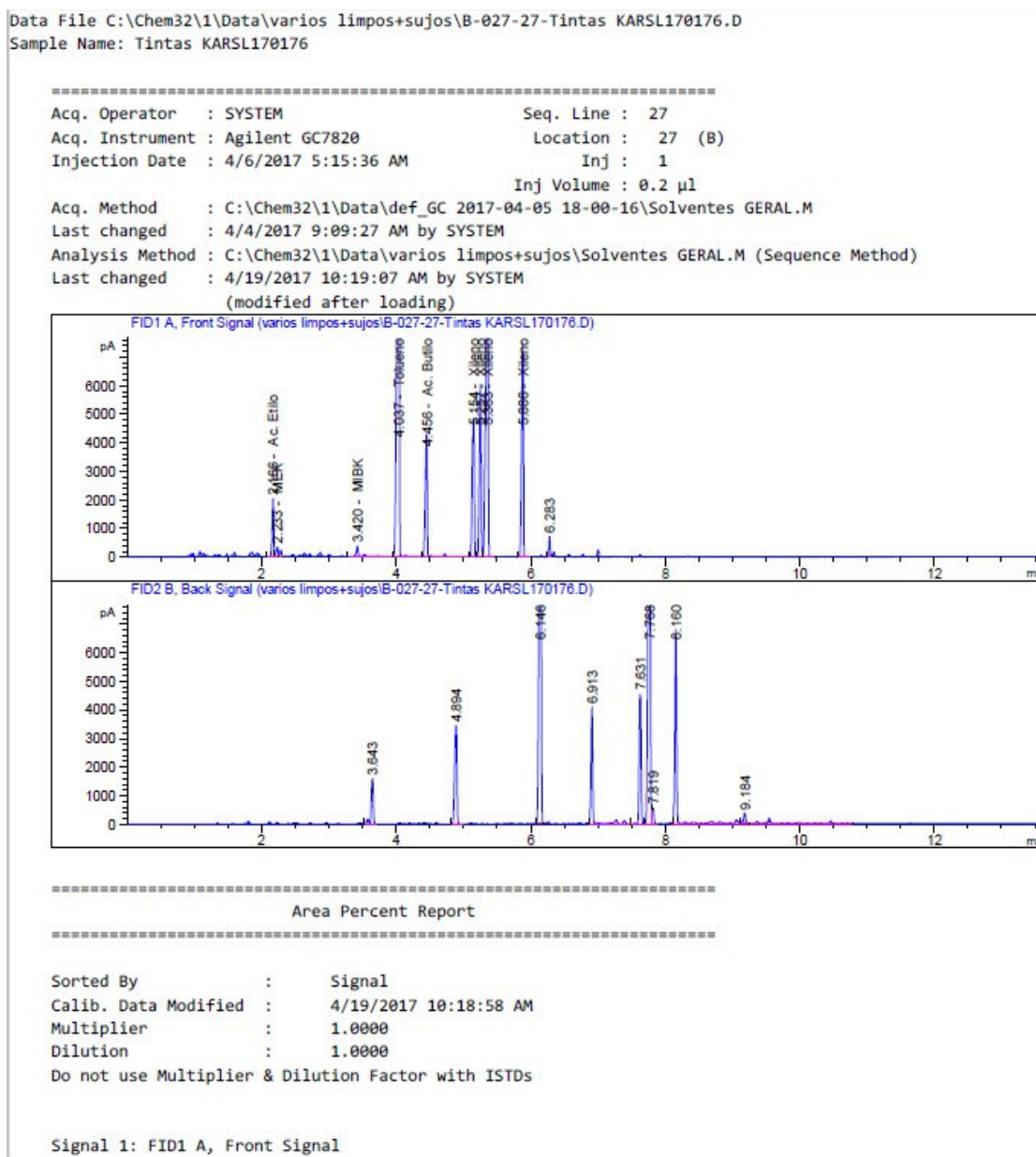


Figura A.1 - Cromatograma representativo do produto final da destilação de CR-KAR que permite saber a sua composição em massa.

Anexo B – Exemplos de cálculo

Caudal aproximado da destilação:

Para verificar um caudal aproximadamente representativo da destilação ocorrida, foi efetuada o seguinte cálculo:

$$Q_{aprox} = \frac{m_{total\ processada}}{t} = \frac{10520}{7} = 1502,85\ kg/h \quad (B.1)$$

Este valor permite ter uma ideia da grandeza do valor ótimo de caudal a simular o qual, cruzado com o valor médio obtido pelas medições efetuadas, irá originar um valor mais aproximado do valor de caudal que possa originar uma simulação com menor erro associado.

Velocidade superficial real:

Expressão analítica utilizada para o cálculo da velocidade superficial real do fluido na coluna. Segue-se um exemplo de cálculo para $Q=800\text{kg/h}$

$$u_s = \frac{Q}{A_{trans}} = \frac{0,000222\ m^3/s}{0,1256\ m^2} = 0,001768\ m/s \quad (B.2)$$

O resultado será comparado com o valor de velocidade superficial máxima admissível no projeto da coluna de forma a perceber se a coluna estará em condições ou não de inundar.

Estimativa de queda de pressão espectável devido à utilização de enchimento:

Através da equação:

$$dp = \frac{6*(1-\varepsilon)}{a_p} = \frac{6*(1-0,74)}{219} = 0,00712\text{m} \quad (B.3)$$

foi possível obter um valor de diâmetro equivalente de enchimento de $dp = 0,00712\text{m}$. De seguida, utilizando alguns dados recolhidos graficamente em J. Stichlmair, J.L.Bravo, J.R.Fair^[22] especificamente para *pall rings*, em aplicou-se a equação que permite o cálculo do fator de fricção de caudal:

$$f_0 = \frac{C1}{Re} + \frac{C2}{Re^{1/2}} + C3 = \frac{1}{170,66} + \frac{4}{170,66^{1/2}} + 1 = 1,312 \quad (B.4)$$

Com este valor, utilizou-se a expressão analítica que permite determinar um valor aproximado da queda de pressão que será expectável que a coluna tenha com a utilização do enchimento proposto:

$$\Delta P_{teo} = \frac{3}{4} * f_0 * \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^{4,65}} * \rho_g * \frac{Z}{d_p} * U_G^2 = \frac{3}{4} * 1,312 * \frac{1-0,74}{0,74^{4,65}} * 1,84 * \frac{6}{0,00712} * 4^2 \quad (B.5)$$

$$\Delta P_{teo} = 25731,56\text{N/m}^2 = 257,32\text{mbar}$$