



Universidade de Aveiro Departamento de Química

Ano 2014/2015

**Susana Estela
Faustino Malaquias
Pereira**

**Projeto de uma unidade de produção de
ácido sulfanílico**



**Universidade de
Aveiro**

Ano 2014/2015

Departamento de Química

**Susana Estela
Faustino Malaquias
Pereira**

**Projeto de uma unidade de produção de
ácido sulfanílico**

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 do Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho, professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e do Professor Francisco Avelino da Silva Freitas, professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

O júri

Presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Silva

Professor auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João Manuel da Costa e Araújo Pereira Coutinho

Professor catedrático do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor Nuno Manuel Clemente de Oliveira

Professor auxiliar do Departamento de Eng. Química da Universidade de Coimbra

Agradecimentos

Ao Engenheiro Vilela de Matos pelo entusiasmo e apoio durante todo o projeto da unidade fabril em questão.

Um agradecimento muito especial ao Engenheiro Manuel Eiras por poder sempre contar ao longo deste projeto e fora deste com a sua longa experiência, o seu entusiasmo e com a sua palavra amiga, de reconhecimento e de incentivo, especialmente nos piores momentos.

Aos Professores Doutores João Coutinho e Francisco Avelino pela revisão científica dos vários conteúdos e pela disponibilidade com que sempre o fizeram.

Por último, um sentido e profundo agradecimento à minha família e amigos pelo apoio incondicional ao longo destes anos.

Palavras-chave

engenharia, CUF, indústria química, ácido sulfanílico, dimensionamento

Resumo

Pretende-se com esta monografia apresentar um projeto que culminou com o arranque e afinação de uma unidade industrial de produção de químicos orgânicos. O trabalho foca-se nas atividades de engenharia desenvolvidas no âmbito do projeto, construção, arranque e afinação da unidade de produção de ácido sulfanílico da CUF, em Estarreja, inicialmente desenhada para uma capacidade de 2,500 t/ano de ácido sulfanílico puro. Ao longo da monografia são descritas em detalhe as principais atividades no âmbito da engenharia química desde a pesquisa bibliográfica relativa aos processos de produção de ácido sulfanílico e, dada a escassez de informação, à realização de ensaios laboratoriais e piloto para se proceder ao desenho da unidade industrial. Após o desenvolvimento do Anteprojecto, iniciado em 1995, e envolvendo atividades essenciais como a realização dos balanços de material, desenvolvimento dos diagramas de processo e dimensionamento do equipamento fabril a CUF aprovou a execução do projeto no final de 1997. Após o desenvolvimento dos pacotes de engenharia e a construção da unidade, fases executadas com o apoio de técnicos e firmas especializadas procedeu-se ao comissionamento e arranque da unidade. Na parte final desta monografia são ainda descritas as ações de melhorias que foram desenvolvidas essencialmente nos dois anos seguintes ao arranque da unidade e que permitiram estabilizar o processo, assim como as alterações posteriores que permitiram atingir a capacidade nominal atual que ronda as 4,000 t/ano de ácido sulfanílico puro.

Keywords

engineering, CUF, chemical industry, sulfanilic acid, plant design

Abstract

This work describes an engineering project that resulted in the start up and optimization of an industrial plant for the production of organic chemicals. It will focus on the engineering activities related to the process and plant design, erection, commissioning and start up of CUF's sulfanilic acid plant, located in Estarreja, with a design capacity of 2,500 tpy, which became operational in 1998. Process and plant design activities from literature surveys up to pilot plant testing, due to lack of relevant information from the survey, will be detailed in this report. These include material and energy balances calculation, development of the process diagrams as well as equipment specification, design and cost analysis. By the end of 1997, an economic feasibility study based on the market data and the expected plant and production costs led to CUF's decision to invest in the new plant, which was followed by the development of the engineering packages, with the support of external companies. CUF completed the plant erection, commissioning and start up by the end of 1998. In the last chapters of this work, details of the problems which followed plant start up as well as some of the most relevant measures and modifications made to the process will also be detailed. More recent modifications allowed for the plant debottlenecking which increased the initial plant capacity from 2,500 tpy to 4,000 tpy.

ÍNDICE

Lista de Figuras	vii
Lista de tabelas	viii
Abreviaturas	ix
Nomenclatura	x
1. A Indústria química	1
1.1 Posicionamento CUF	3
1.2 Desenvolvimento do projeto da fábrica de ácido sulfanílico	7
2. Metodologia do projeto	9
2.1. Pré estudo viabilidade económica	9
2.1.1. Pesquisa Bibliográfica	9
2.1.2. Instalação Piloto	10
2.1.3. Anteprojeto	14
2.1.3.1 Descrição Processo	14
2.1.3.2 Balanço de Material e de Energia	15
2.1.3.3 Diagrama preliminar de processo.....	22
2.1.3.4 Dimensionamento preliminar do equipamento	24
2.1.3.5 Estimativa do Investimento	27
2.1.3.6 Estimativa dos custos de produção	32
2.1.3.7 Estudo de viabilidade económica	33
2.2. Pacotes Engenharia	34
2.2.1 Pacote de Engenharia Base	35
2.2.2 Pacote de Engenharia de Detalhe	43
2.3. Procura	48
2.4. Montagem	48
2.5. Comissionamento e arranque da unidade	49
3. Afinação do processo	53
4. Conclusões	59
Bibliografia	60

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1. História do Grupo CUF
- Figura 1.2. Mercado do ácido sulfanílico
- Figura 2.1. Instalação piloto para a produção ácido sulfanílico bruto
- Figura 2.2. Pormenor do sistema agitação do reator piloto para produção ácido sulfanílico
- Figura 2.3. Instalação piloto para a purificação do ácido sulfanílico bruto
- Figura 2.4. Esquema simplificado da produção de ácido sulfanílico puro
- Figura 2.5. Diagrama de blocos para a produção de ácido sulfanílico puro
- Figura 2.6. Diagrama preliminar de processo (área produção ácido sulfanílico bruto)
- Figura 2.7. Diagrama preliminar de processo (área purificação ácido sulfanílico bruto)
- Figura 2.8. Determinação dos custos de investimento
- Figura 2.9. Metodologia seguida para ao cálculo dos custos de investimento
- Figura 2.10. Estudos de viabilidade económica
- Figura 2.11. PFD/PID da preparação de ácido sulfanílico bruto
- Figura 2.12. Procedimento cálculo de permutadores de calor
- Figura 2.13. Exemplo de um *datasheet* para um permutador de calor
- Figura 2.14. Exemplo de um *datasheet* para uma bomba
- Figura 2.15. Implantação final do equipamento unidade ácido sulfanílico
- Figura 2.16. Exemplo de uma isométrica
- Figura 2.17. Fases da montagem da instalação
- Figura 2.18. Fases da montagem da instalação
- Figura 2.19. Montagem final da unidade
- Figura 3.1. Pormenor da corrosão das tubagens em aço carbono
- Figura 3.2. Pormenor deficiente vedação entre placas do filtro prensa adquirido em 2ª mão
- Figura 3.3. Pormenor da acumulação de cristais no interior tanque recirculação água mãe

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.1. Características do ácido sulfanílico puro
- Tabela 1.2. Especificação técnica do ácido sulfanílico puro
- Tabela 2.1. Dados e pressupostos para a realização dos balanços de material
- Tabela 2.2. Cálculo das correntes relativas à produção de a.s.bruto
- Tabela 2.3. Dados e pressupostos para a realização dos balanços de material (purificação a.s.bruto)
- Tabela 2.4. Cálculo do rendimento do processo de purificação de a.s.bruto
- Tabela 2.5. Cálculo das correntes relacionadas com a purificação de a.s.bruto
- Tabela 2.6. Determinação do equipamento necessário área produção de ácido sulfanílico bruto
- Tabela 2.7. Definição do equipamento necessário na área produção de ácido sulfanílico puro
- Tabela 2.8.1. Dimensões preliminares do equipamento necessário para a produção a.s. bruto
- Tabela 2.8.2. Especificação das bombas necessárias para a produção ácido sulfanílico bruto
- Tabela 2.9.1. Dimensões preliminares do equipamento para a purificação do a.s. bruto
- Tabela 2.9.2. Especificação das bombas necessárias para purificação do ácido sulfanílico bruto
- Tabela 2.10. Estimativa preliminar do custo do equipamento para a produção de a.s. bruto
- Tabela 2.11. Estimativa preliminar do custo bombas (área produção ácido sulfanílico bruto)
- Tabela 2.12. Estimativa preliminar do custo do equipamento para a purificação do a.s. bruto
- Tabela 2.13. Estimativa preliminar do custo das bombas (área purificação de a.s. bruto)
- Tabela 2.14. Estimativa preliminar do custo motores elétricos para a fábrica ácido sulfanílico
- Tabela 2.15. Estimativa preliminar do custo de instrumentação para a fábrica ácido sulfanílico
- Tabela 2.16. Custos de investimento unidade ácido sulfanílico
- Tabela 2.17. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico bruto (matérias primas)
- Tabela 2.18. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico bruto (utilidades)
- Tabela 2.19. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico puro (matérias primas)
- Tabela 2.20. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico puro (utilidades/mat. Subsidiárias)
- Tabela 2.21. Custo de produção de ácido sulfanílico puro

ACRÓNIMOS

AP	Amoníaco Português
AS	Ácido sulfanílico
CAF	Companhia Aliança Fabril
CIRES	Companhia Industrial de Resinas Sintéticas
CUF	Companhia União Fabril
EFTA	<i>European Free Trade Association</i>
FISIPE	Fibras Sintéticas de Portugal
MDI	Metil-di-isociano
NP	Nitratos de Portugal
PET	Politereftalato de etileno
PTA	Ácido tereftálico Purificado
PVC	Policloreto de Vinilo
SACOR	Sociedade Anónima Concessionária da Refinação petróleos em Portugal
SONAE	Sociedade Nacional de estratificados
UFA	União fabril do Azoto
UNITECA	União Industrial Têxtil e Química

NOMENCLATURA

A	Área transferência calor	m^2
B	Distância entre chicanes	m
CC	Capital Circulante	€
CDC	Custos Diretos de Capital	€
CFC	Custo Fixo de Capitla	€
CI	Custos Indiretos	€
d_o	Diâmetro externo dos tubos	m
F	Fator corretivo da diferença logarítmica das temperaturas	
h	Coeficientes de filme	$W/m^2.ºC$
L	Comprimento dos tubos	m
NPASS	Número de passagens na carcaça	
Q	Quantidade de calor a transferir	W
Símbolos		
gregos		
ΔP	Perda de carga (carcaça/tubos)	Pa
ε	Espessura da parede dos tubos	m
Índices		
i	interno	
o	externo	

1. A Indústria Química

A Indústria Química Mundial

A “Indústria de Processos” inclui os subsectores da Indústria Química, da Refinação do Petróleo, da Indústria da Celulose e do Papel, da Cerâmica e do Vidro, da Indústria Alimentar e Têxtil, entre outros, com peso relevante para a economia mundial^[1].

Dentro da “Indústria de Processos” destaca-se a Indústria Química, correspondendo às atividades de fabrico industrial de produtos químicos por transformação química. Responsável pela produção de alguns milhares de produtos químicos, a indústria química é uma das maiores, mais complexas e diversificada das indústrias atuais^[2].

Ela pode ser segmentada em função da natureza dos produtos manufaturados (produtos químicos orgânicos e inorgânicos) ou no mercado onde atua sendo responsável pela produção de produtos químicos orgânicos e inorgânicos de base, adubos, agroquímicos e produtos para nutrição animal, plásticos, fibras, resinas e borrachas sintéticas, produtos farmacêuticos, tintas e vernizes, colas e adesivos, cosméticos e variados produtos de limpeza, entre outros.

As matérias-primas de base da indústria química são essencialmente o petróleo e seus derivados, o sal, o calcário, a fosforite, o enxofre, o ar e a água^[2].

O sector petroquímico fornece uma parte significativa das matérias-primas para os diversos sectores desta indústria: do petróleo obtemos os sete *building blocks* deste sector industrial – o metano, olefinas (etileno, propileno e o butadieno) e aromáticos (benzeno, tolueno e xileno)^[2].

Dentro dos produtos químicos orgânicos inclui-se a produção de plásticos, fibras, resinas e borrachas sintéticas, fertilizantes assim como de produtos químicos de especialidade e química fina.

A Indústria química inorgânica inclui essencialmente a produção de químicos inorgânicos em larga escala como os produtos derivados da indústria de cloro-alcáli (cloro, hidrogénio e soda cáustica), ácido sulfúrico, ácido fosfórico e fertilizantes. Inclui ainda a área da refinação de metais a partir dos respetivos minérios.

O sal é a base da indústria de cloro-alcalis, a partir da qual se obtém o cloro, soda cáustica e ácido clorídrico. O enxofre é a base da indústria do ácido sulfúrico, usado maioritariamente na produção de ácido fosfórico a partir da fosforite^[2].

A Indústria Química em Portugal

A Indústria química em Portugal nasceu no início do Séc. XX com a criação do complexo industrial da *Companhia União Fabril* (CUF) no Barreiro, em 1908. Iniciado por Alfredo da Silva a CUF chegou a ser o maior grupo económico da Península Ibérica e um dos cinco maiores da Europa.

Até então, a indústria em Portugal compreendia essencialmente a indústria do Vidro (Marinha Grande), da cerâmica (Norte do país), de sabões e óleos vegetais (Lisboa e Porto), alimentar, celulose e alguns laboratórios farmacêuticos.

Apesar de em 1931 a “lei do condicionamento industrial”, introduzida pelo regime de Salazar, que condicionava a instalação ou a expansão de capacidade de unidades industriais à autorização do Estado, algumas áreas da indústria química nacional foram sendo desenvolvidas das quais se destacam a áreas da Petroquímica, Adubos e Cerâmica^[3].

Com efeito, em 1940 é inaugurada a refinaria de Cabo Ruivo e em 1950 é constituída, em Estarreja, a UNITECA (hoje parte integrante da CUF) com o objetivo de produzir cloro, soda cáustica, ácido clorídrico e hidrogénio. Em 1952 é inaugurada, em Estarreja, a fábrica do Amoníaco Português (AP) para a produção de sulfato de amónio e entram em operação as fábricas da União Fabril do Azoto (UFA, pertencentes à CUF) em Alferrarede e Barreiro, para a produção de amoníaco e sulfato de amónio^[4].

Só no final dos anos cinquenta, com a adesão de Portugal ao EFTA (*European Free Trade Association*) o Estado aliviou o seu peso sobre a indústria promovendo o investimento estrangeiro em Portugal, permitindo assim um rápido crescimento da indústria química nacional^[3].

Em 1963, a CIRES inicia, também em Estarreja, a produção de PVC e em 1964 a FINICISA (hoje Selenis) inicia em Portalegre a produção de fibras de poliéster.

Em 1970 é inaugurada a refinaria do Porto (Matosinhos) e promulgado o Decreto Lei que desencadearia o início da construção da atual refinaria de Sines. A FISIFE inicia, no Lavradio, em conjunto com a Mitsubishi, a produção de fibras acrílicas e em 1973 é assinado um acordo entre a SACOR e a CUF para a criação de uma unidade de separação e purificação de aromáticos (benzeno e tolueno) junto à refinaria de Matosinhos e de produção de anilina em Estarreja^[4].

Contudo, este acordo é contudo colocado em *stand by* após o 25 de Abril de 1974. Com efeito, após o 25 de Abril ocorre a nacionalização da indústria e o desenvolvimento da indústria química é fortemente afetado pela instabilidade política dos anos setenta.

Em 1975 é nacionalizado o sector dos petroquímicos dando origem à Petrogal e em 1978, é também nacionalizado o sector adubeiro (nas mãos da CUF, AP e Nitratos de Portugal) dando

origem à Quimigal.

Em 1975 a SONAE (Euroresinas, parte do grupo Sonae-Indústria) inicia na Maia a produção de formaldeído e resinas fenólicas e a FINICISA inicia, em Portalegre, a produção de polímeros PET e em 1988, resinas PET. Em 1978 é inaugurada a refinaria de Sines, assim como a sua unidade de olefinas (hoje Repsol YPF)^[4].

A Quimigal (hoje CUF) inicia em Estarreja, em 1979, a produção de anilina. A Isopor (hoje parte integrante da *Dow Chemicals*) inicia, em 1982, a produção de MDI em Estarreja.

Em 1983 é construída a unidade de compostos aromáticos na refinaria de Matosinhos (fornecimento de benzeno para o pólo químico de Estarreja) e a Carbogal inicia, em Sines, a produção de negro de fumo, a matéria-prima para a produção de borrachas sintéticas^[4].

Mais recentemente, em 2000, a Euroresinas transferiu a sua produção para a nova unidade de produção de formaldeído e resinas fenólicas em Sines (tirando partido da sua plataforma logística para a importação de metanol e ureia) e a Artland (parte do grupo espanhol La Seda) iniciou, também em Sines, em 2012 a produção de PTA.

Como resultado dos investimentos no sector petroquímico, Portugal tem hoje três grandes polos industriais na área da Indústria Petroquímica: Sines, Matosinhos e Estarreja, produzindo-se uma vasta gama de derivados petroquímicos como o MDI, o PVC, PET/PTA, borrachas, resinas e fibras sintéticas.

Em Setúbal, Lavradio e Alverca mantém-se a produção de adubos (hoje parte integrante da Fertiberia). Com impacto significativo na economia nacional mantém-se a indústria Cimenteira, a indústria da cerâmica e do vidro e da Pasta e do Papel.

1.1. Posicionamento da CUF

Em 1865 é fundada, pelas mãos do industrial Alfredo da Silva a *Companhia União Fabril* (CUF), sendo-lhe concedido o licenciamento para a produção de sabões, estearina e óleos vegetais. Em 1898, Alfredo da Silva, acionista da *Companhia Aliança Fabril* (CAF), promove a fusão desta empresa com a CUF e avança para a produção de adubos em grande escala. Dando seguimento ao forte ritmo de expansão da CUF é criada o complexo industrial da CUF no Barreiro, em 1908, dando início à produção de ácidos, transformando óleo de bagaço de azeitona para o fabrico de sabões.

O lema de Alfredo da Silva era “*O que o país não tem, a CUF cria*”^[5].

Este lema era confirmado pela evolução da CUF, que, dedicando-se inicialmente à produção de

estearina, óleos e sabões, a CUF realiza elevados investimentos na indústria dos adubos. Em torno dela crescem atividades diversas nas áreas da química orgânica (refinação de óleos, azeite, sabões, farinhas e rações), química inorgânica (fabrico de ácidos), da metalúrgica (cobre, chumbo, ouro e prata e tratamento de cinzas de pirite), da metalomecânica e do têxtil (primeiro com embalagens de adubos e, depois, alargada à produção de diversos tecidos).

Na década de 70, a CUF atinge o seu apogeu. Quando ocorre a nacionalização do grupo, em 1975, a CUF empregava perto de 110 mil pessoas, e valia cinco por cento de toda a riqueza produzida em Portugal. Desde aí a sua história passa pela nacionalização e extinção do grupo CUF^[5].

Com efeito, na sequência da revolução ocorrida em 25 de Abril de 1974, o Estado Português procede à nacionalização da CUF a 12 de Agosto de 1975 e, em 1977, a CUF é fundida com duas empresas do sector adubeiro: Nitratos de Portugal e Amoníaco Português, passando a designar-se QUIMIGAL – Química de Portugal, EP. O Estado Português mantém-se como único acionista da empresa até 1997. Durante este período, efetuam-se investimentos em novas fábricas de amoníaco e de produtos azotados e, em 1979, inicia-se a produção de anilina em Estarreja^[4].

No final dos anos 70 é criada a empresa holding *José de Mello*, tendo como acionistas alguns dos antigos proprietários da CUF. A reentrada do grupo no sector químico acontece com a compra, em 1979, da UNITECA, uma indústria de produção de cloro e alcális, após a qual procede à sua renovação tecnológica melhorando as condições de todo o processo de fabrico e reduzindo os problemas ambientais desta indústria^[6].

Numa perspetiva de assegurar a matéria-prima necessária para a indústria do cloro e álcalis, o Grupo José de Mello adquire ainda as minas de sal-gema da Clona, em Loulé. Consegue ainda estabelecer contratos que asseguram um mercado importante para a sua produção de cloro e prepara a aquisição da Quimigal, quando o governo português inicia, em 1997, o processo de reprivatização desta^[6].

O Grupo José de Mello ganha o concurso e procede depois a uma reestruturação profunda do Grupo Industrial Químico, o qual volta a adotar a denominação CUF – Companhia União Fabril.

Em 1999, a CUF inicia a produção de ácido sulfanílico, no âmbito da sua estratégia de diversificação de produção e em 2006 dá início ao processo de ampliação das suas instalações no Pólo Químico de Estarreja, no âmbito de um Projeto de Interesse Nacional (PIN), que abrange os sectores da produção do cloro, da anilina e dos seus derivados.

Com este projeto de expansão da capacidade, concretizado em 2010, a CUF duplicou a sua capacidade de produção de anilina para 200 mil toneladas por ano, das quais 60% são consumidas

no mercado interno, sendo o principal cliente a Dow Portugal, subsidiária da Dow Chemicals, a qual produz MDI crudo a partir da anilina fornecida pela CUF. No mercado externo, destacam-se entre os seus clientes grandes grupos químicos multinacionais (como sejam a Bayer, BASF, Huntsman/ICI, entre outros).

O percurso da CUF desde a sua fundação em 1865 encontra-se resumida na Figura 1.1.

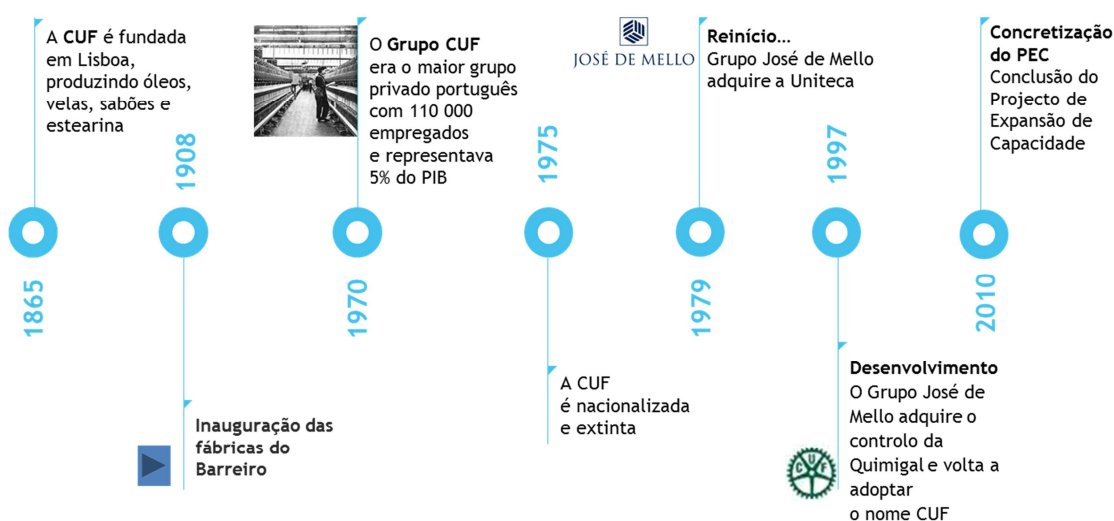


Figura 1.1. Historia do Grupo CUF^[6]

A CUF e suas participadas, juntamente com a Dow Portugal, Air Liquide e a CIRES, fazem parte de um grupo de empresas que constitui o Pólo de Estarreja.

A área de química industrial do Grupo CUF, baseada no Pólo industrial de Estarreja, dedica-se hoje à produção e comercialização de produtos intermédios da química orgânica pesada e predominante na fileira do MDI/poliuretanos.

Também atua na área da química inorgânica, nomeadamente cloro e álcalis, através da utilização de modernas células de membrana, ácido clorídrico e hipoclorito de sódio, predominantemente na fileira do MDI/Poliuretanos, mas também nas fileiras da celulose e têxtil, exportando atualmente uma parcela considerável da produção destes produtos.

A produção de anilina em Estarreja é feita a partir das matérias-primas de base **amoníaco**, **benzeno** e **hidrogénio** e inclui a produção de ácido nítrico (pela oxidação do amoníaco), a produção de nitrobenzeno (pela nitração do benzeno com o ácido nítrico produzido) e finalmente a hidrogenação do nitrobenzeno a anilina.

É assim uma produção integrada de anilina, cuja cadeia de processos se descreve abaixo^[5]:

- **Produção de Ácido Nítrico**

Na CUF, obtido a partir da oxidação catalítica do amoníaco, o Ácido Nítrico é fornecido a granel. Com fórmula química HNO_3 e também conhecido como “água-forte”, o Ácido Nítrico é um líquido sem cor nem cheiro e algo viscoso. Hoje em dia, a produção industrial de Ácido Nítrico é executada pelo chamado Processo Ostwald, inventado pelo químico francês Kuhlmann, em que o amoníaco é oxidado na presença de um catalisador.

- **Produção de Mononitrobenzeno (MNB)**

A fórmula química do nitrobenzeno é $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Trata-se de um líquido oleoso, insolúvel na água, que pode ser incolor ou amarelo-claro, com um pronunciado cheiro a amêndoas amargas. Ao congelar, o Nitrobenzeno apresenta-se na forma de cristais amarelo-esverdeados.

Adquirida nos EUA, com tecnologia da *American Cyanamid/Chemetics*, baseada na nitração adiabática do benzeno, esta fábrica iniciou a sua laboração em Maio de 1991. A fábrica que inicialmente possuía uma capacidade de 57,000 t/ ano, após algumas alterações introduzidas pela CUF, pode hoje produzir 300,000 t/ ano.

- **Produção de Anilina**

A Anilina, igualmente conhecida como fenilamina ou aminobenzeno, é um dos mais úteis e polivalentes compostos orgânicos. De fórmula $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, é, no seu estado puro, um líquido oleoso sem cor e com um cheiro agradável. A CUF – Químicos Industriais possui uma unidade de produção de anilina pelo processo de hidrogenação catalítica de nitrobenzeno, em fase líquida, que se encontra em funcionamento desde 1978, utilizando o processo *Rhone-Poulenc/Tolochimie*. É uma fábrica de hidrogenação catalítica em fase líquida do MNB e que através de um laborioso processo de desenvolvimento tecnológico foi sendo melhorada e aumentada, possuindo atualmente uma capacidade instalada de 200,000 t/ ano.

- **Produção de Ácido Sulfanílico**

Para além da produção integrada de anilina, a CUF opera ainda, desde 1999 uma unidade de produção de Ácido Sulfanílico. É uma fábrica de desenvolvimento tecnológico interno que iniciou a sua produção em Dezembro de 1998, com capacidade instalada de 2,000 t/ano. Depois de uma

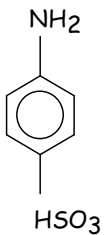
série de modificações processuais, a capacidade atual da instalação situa-se agora nas 4,000 t/ano. A sua fórmula química é $C_6H_7NO_3S$, sendo este produto também conhecido como ácido para-aminobenzeno sulfónico. O Ácido Sulfanílico produzido na CUF apresenta-se como um sólido cristalino branco, ligeiramente solúvel em água.

É o projeto desta unidade, desde a sua conceção ao arranque e subsequente afinação e expansão de capacidade que será detalhado neste relatório.

1.2. Desenvolvimento do projeto da fábrica de ácido sulfanílico

A fábrica de ácido nasceu do desejo da CUF, então Anilina de Portugal SA, estender o seu negócio na cadeia do valor do benzeno diversificando ao mesmo tempo a sua carteira de produtos. Assim, em 1993 o Departamento Comercial da CUF, então Anilina de Portugal SA, ficou encarregue de estudar vários mercados e selecionar que derivados de anilina e nitrobenzeno seriam passíveis de produzir em Estarreja. Da pesquisa resultaram vários produtos, dos quais o **ácido sulfanílico**. Na Tabela 1.1 resumem-se as principais características do ácido sulfanílico puro.

Tabela 1.1. Características do ácido sulfanílico puro^[7]

Ácido Sulfanílico	
Nomes alternativos	Ácido 4-aminobenzenosulfónico Ácido p-amino-benzeno-sulfónico
Fórmula química	$C_6H_7NO_3S$
Fórmula estrutural	
Estado normal	sólido
Peso molecular	173,19 kg/kmol
Densidade real	1 500 kg/m ³
Temperatura de decomposição	288 °C
Solubilidade na água	1 g/100 g H ₂ O
Cor	Branco
Odor/cheiro	Nulo
Estabilidade	Estável
Reatividade	Nula

O ácido sulfanílico é comercializado sob três formas distintas^[7]— ácido sulfanílico bruto, ácido sulfanílico puro e sulfanilato de sódio. De uma forma simplificada o mercado do ácido sulfanílico pode traduzir-se pelas seguintes aplicações (Figura 1.2):

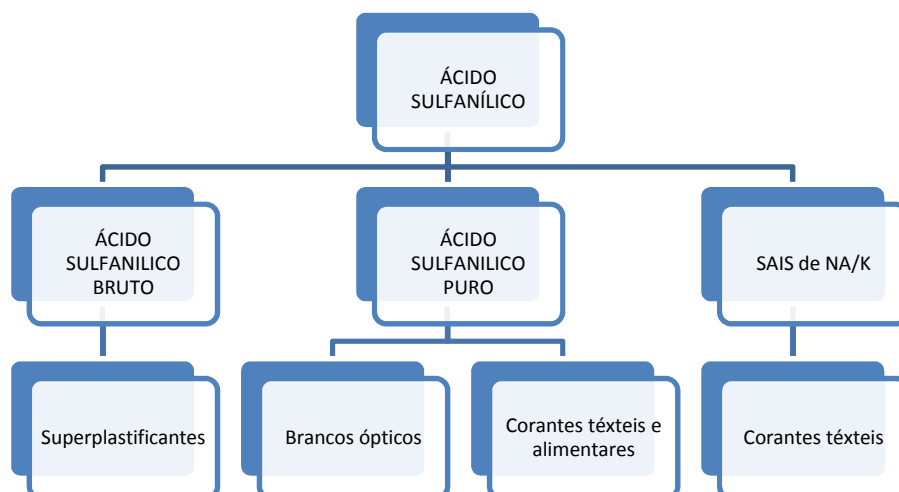


Figura 1.2. Mercado do ácido sulfanílico

A grande vantagem competitiva da CUF neste mercado tinha a ver com o fato de a CUF ser produtora da principal matéria-prima (a anilina) enquanto os concorrentes teriam de a comprar. Além disso existia já uma empresa de *trading* interessada na sua comercialização.

A estratégia inicial da CUF passava por construir uma instalação que permitisse produzir 2,500 toneladas de ácido sulfanílico bruto por ano. No entanto, durante o período em que decorreram estes ensaios, verificou-se um crescimento do mercado de ácido sulfanílico puro, em detrimento do mercado de ácido sulfanílico bruto devido ao aparecimento de diversos produtores de ácido sulfanílico puro com preços competitivos face aos custos da purificação in loco do ácido sulfanílico bruto.

A CUF viu-se assim forçada a alterar a sua estratégia em relação à produção de ácido sulfanílico e considerar também a necessidade de purificar o ácido sulfanílico bruto. A estratégia finalmente adotada pela CUF passava então por construir uma instalação que permitisse produzir 2,500 toneladas de ácido sulfanílico puro por ano, prevendo uma capacidade de expansão para 3,500 t/ano. A especificação técnica de venda do ácido sulfanílico, acordada com o *trader* da CUF, apresenta-se na tabela 1.2.

Tabela 1.2. Especificação técnica do ácido sulfanílico puro

Aparência	Pó cristalino, seco e <i>free flowing</i> , branco.	
		Método Analítico
Pureza	> 99%	HPLC
Teor de anilina	< 100 ppm	GC
Humidade residual	<1%	Karl Fisher
Insolúveis em água	< 0.1%	
Teor de ferro	<500 ppm	Espectrofotometria

2. Metodologia

Com o âmbito do projeto definido no capítulo anterior, passou-se à sua execução. A execução deste projeto teve as seguintes fases, que serão detalhadas nos capítulos 2.1 a 2.5.

- **Pré-estudo de viabilidade económica**
- **Desenvolvimento do pacote de engenharia de Base**
- **Desenvolvimento do pacote de engenharia de Detalhe**
- **Procura**
- **Montagem**
- **Comissionamento e arranque da unidade fabril**

Supostamente estas são fases sequenciais mas, na maior parte das vezes, e este projeto não foi exceção, devido aos curtos prazos de execução do projeto, algumas destas fases decorreram em paralelo.

2.1. Pré estudo de viabilidade económica

Inclui o desenvolvimento do anteprojecto desde a seleção do processo de fabrico, estimativa preliminar do investimento e custos de operação à decisão de investimento feito com base no respetivo estudo de viabilidade económica. É estabelecido também o cronograma do projeto.

2.1.1. Pesquisa bibliográfica

Após a decisão de estudar a viabilidade de se vir a produzir de ácido sulfanílico em Estarreja, fez-se uma primeira pesquisa em enciclopédias especializadas em produtos químicos, revistas e livros da mesma área, nomeadamente a enciclopédia *Kirk&Othmer* para obter informações sobre a tecnologia disponível para o fabrico de ácido sulfanílico.

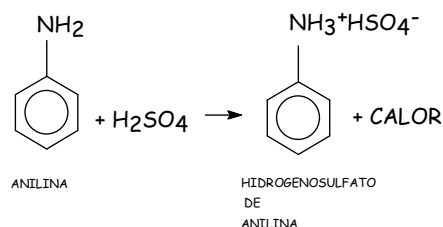
Desta pesquisa resultou muito pouca informação sobre este produto: apesar de ser um produto cuja utilização remonta ao início do século, não houve grandes evoluções em termos dos processos industriais de fabrico.

O processo clássico de produção de ácido sulfanílico bruto consiste na mistura direta da anilina com ácido sulfúrico concentrado, a 90%. Numa primeira fase, obtém-se o hidrogenosulfato de anilina.

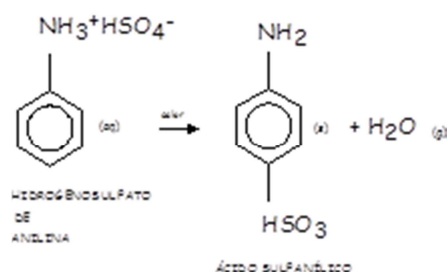
Após a formação deste sal, segue-se a chamada fase do cozimento. Durante o cozimento, reação endotérmica, a temperatura do sal é elevada a 190°C e ocorre o rearranjo molecular do sulfato de

anilina a ácido sulfanílico com perda de uma molécula de água. As reações que traduzem os dois passos descritos acima são:

Sulfonação da anilina:



Cozimento do sulfato de anilina:



Como resultado da pesquisa bibliográfica referida acima concluiu-se que o processo clássico, que consistia na produção do sulfaniliato de anilina e posterior cozimento em estufa seria pouco atrativo, essencialmente devido à excessiva mão-de-obra que implicava, já que o ácido sulfanílico bruto, após o cozimento seria descarregado dos tabuleiros na forma de blocos sólidos de produto final e posteriormente moídos até à forma de pó. Assim, optou-se por uma pesquisa mais aprofundada, recorrendo a bases de dados especializadas.

Desta pesquisa obtiveram-se diversas patentes. No entanto, não se encontraram patentes que tivessem qualquer aplicação a nível industrial. Os materiais envolvidos também tornavam a sua aplicação economicamente inviável.

2.1.2. Instalação Piloto

Devido ao insucesso obtido da pesquisa de patentes ou processos licenciados a CUF optou por estudar o processo à escala piloto antes de avançar com o projeto.

Para ensaiar à escala piloto as operações unitárias envolvidas no processo de produção do ácido sulfanílico bruto foi feito o *scale down* de um reator industrial de uma antiga empresa europeia produtora de ácido sulfanílico (Figura 2.1). Nesta unidade a fase do cozimento era feita em

reatores/moinhos e o produto era descarregado do reator já em pó eliminando assim a necessidade de o moer.

É importante referir que esta reação dificilmente se podia estudar à escala laboratorial já que os agitadores típicos de reatores de laboratório não garantem, devido à elevada viscosidade da mistura resultante na altura da mudança de fase, o torque necessário para garantir a sua rotação – na verdade, à temperatura da reação o sulfanilato de anilina encontra-se na forma de um sal fundido mas à medida que sofre desidratação com a consequente formação do ácido sulfanílico a mistura passa por um fase muito viscosa até se tornar um pó.

O reator piloto permitia produzir 42 kg de ácido sulfanílico bruto por ciclo. Estava equipado com um sistema de vácuo que permitia extrair a água de reação formada durante a reação de cozimento. A entalpia da reação de cozimento era fornecida por resistências elétricas aplicadas ao corpo exterior do reator.

Neste caso a reação de sulfonação da anilina pelo ácido sulfúrico para originar o sulfanilato de anilina era feita também no reator de cozimento e não num equipamento à parte como na unidade industrial.

O ácido sulfúrico era alimentado ao reator e a anilina adicionada, sob agitação, a partir de um tanque calibrado. Depois de adicionada a anilina era ligado o sistema de aquecimento pelas resistências elétricas e extraída a água de reação pelo sistema de vácuo.

A taxa de remoção de água, que corresponderia à velocidade de reação era registada em cada ciclo.

Foram executados inúmeros ciclos de reação com o objetivo de observar os fenómenos que ocorrem durante o cozimento (especialmente a transição de fase) e determinar as condições ótimas de reação (relação anilina/ácido sulfúrico e temperatura/pressão de operação) –

Paralelamente foram desenvolvidos os meios analíticos necessários ao controlo da qualidade do produto (HPLC e GC).

Na Figura 2.2 encontra-se o detalhe do sistema de agitação do reator de cozimento. É na verdade um moinho (onde ocorre uma reação química) já que a rotação das pás é muito lenta (cerca de 10 rpm) e as barras fixas impedem que a mistura pastosa que se forma durante a transição de fase se concentre, imóvel, na parte central do vaso.

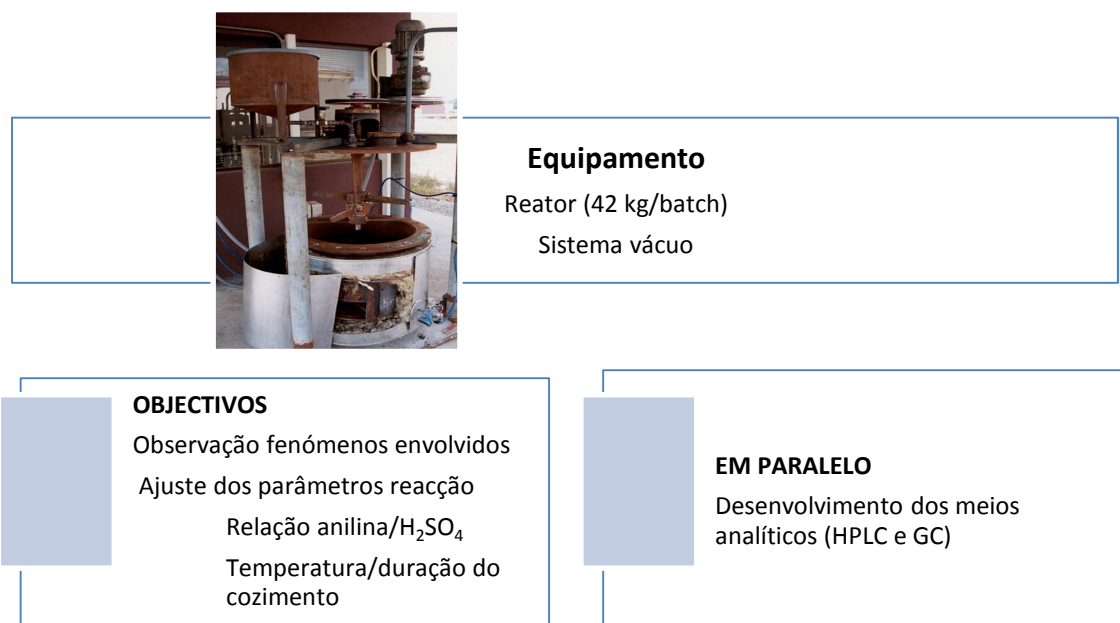


Figura 2.1. Instalação piloto para a produção ácido sulfanílico bruto

Figura 2.2. Pormenor do sistema de agitação do reator piloto para a produção ácido sulfanílico^[8]

A purificação do ácido sulfanílico bruto consiste na remoção das impurezas coradas do ácido sulfanílico bruto pela sua dissolução em água e adição de carvão ativado à mistura resultante, remoção do carvão usado por filtração e destilação do filtrado resultante para remoção da anilina

residual e posterior cristalização, separação e secagem.

Para ensaiar à escala piloto as operações unitárias envolvidas no processo de purificação do ácido sulfanílico foi construído, um pequeno tanque de dissolução equipado com um anel distribuidor de ar comprimido para agitação e adquiriu-se um pequeno filtro prensa piloto que permitiu efetuar os ensaios de filtração e o posterior *scale up* para um filtro industrial (Figura 2.3).

Com estes ensaios foram ainda otimizadas as condições de operação e determinadas as necessidades de carvão ativado para o dimensionamento do filtro industrial.

Os ensaios de filtração permitiram ainda determinar o material mais adequado das telas, o tipo de placas a utilizar assim como a espessura máxima do bolo de forma a garantir uma boa filtrabilidade deste.

As amostras preparadas através da unidade piloto foram posteriormente entregues aos eventuais clientes para avaliação. Foram também usadas posteriormente por empresas da especialidade que mais tarde fizeram o dimensionamento das unidades industriais de cristalização, centrifugação e secagem.

Como se verá posteriormente, a estrutura e dimensão dos cristais que se vieram a produzir na unidade industrial diferiram muito daquelas que se obtiveram na instalação piloto o que causou muitos problemas durante o ajuste da operação destes equipamentos na fase de comissionamento da unidade.

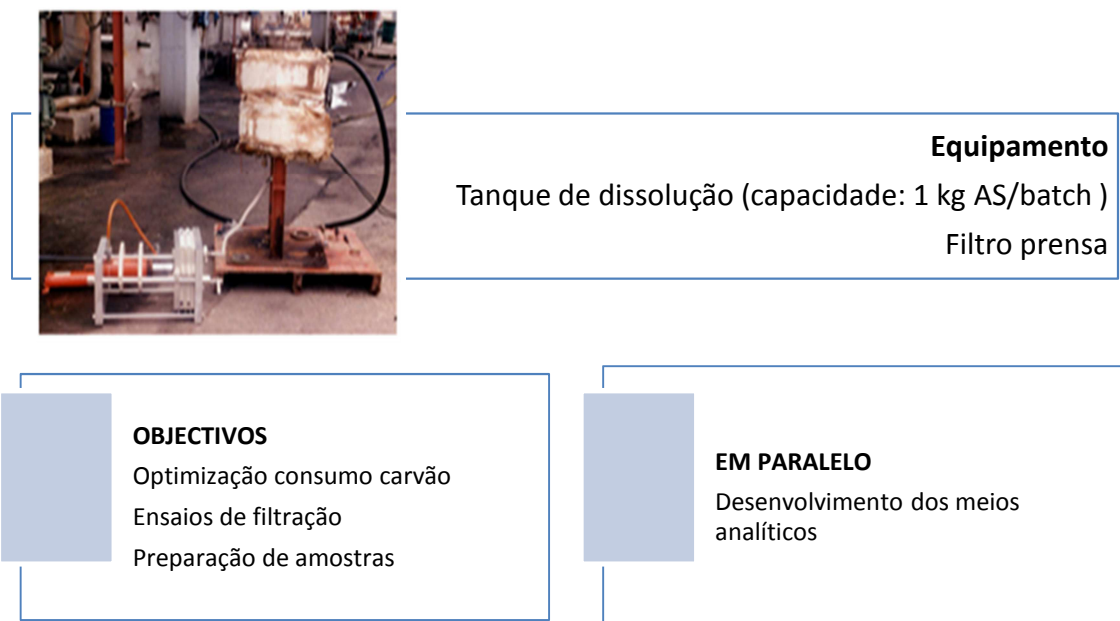


Figura 2.3. Instalação piloto para a purificação do ácido sulfanílico bruto

2.1.3. Anteprojeto

Os ensaios realizados na instalação piloto permitiram definir o processo industrial, realizar os diagramas de processo e realizar um dimensionamento preliminar do respetivo equipamento com o objetivo de realizar o estudo de viabilidade económica do projeto.

Parte do equipamento foi dimensionado/especificado internamente (reatores de sulfonação e de cozimento; tanques de dissolução e respetivo sistema de agitação; permutadores de calor, colunas de destilação e silos) enquanto que as operações de cristalização, centrifugação e secagem foram entregues a empresas da especialidade já que a CUF não dispunha de *know how* interno sobre estas operações.

Com esta informação foi realizado o pré-estudo de viabilidade económica que conduziu à aprovação investimento por parte da direção da então Anilina de Portugal SA.

As várias fases do anteprojeto encontram-se descritas de seguida.

2.1.3.1. Descrição sumária do processo

O processo definido pela CUF após a realização dos ensaios pilotos dividia-se em duas secções: produção de ácido sulfanílico bruto e purificação do ácido sulfanílico bruto. O processo pode ser representado de uma forma simplificada pelo diagrama da Figura 2.4. As operações unitárias associadas à secção da purificação do ácido sulfanílico bruto encontram-se detalhadas no diagrama de blocos da Figura 2.5.

O ácido sulfanílico bruto obtém-se pela mistura direta da anilina com ácido sulfúrico concentrado, a 90%. Numa primeira fase, obtém-se o hidrogenosulfato de anilina. Esta reação é exotérmica e é realizada em reatores perfeitamente agitados, revestidos a vidro (representados pelo bloco de pré-reação da Figura 2.5).

Após a formação deste sal, segue-se a chamada fase do cozimento. Durante o cozimento, reação endotérmica, a temperatura do sal é elevada a 190°C e ocorre o rearranjo molecular do sulfato de anilina a ácido sulfanílico com perda de uma molécula de água. Por forma a acelerar a conversão, o cozimento é feito sob vácuo. Desta reação resulta o que se chama o ácido sulfanílico bruto. O cozimento é representado pelo bloco de reação da Figura 2.5.

A purificação do ácido sulfanílico consiste na sua dissolução, a quente, nas águas mãe do processo, com formação de uma solução saturada a cerca de 6% (em peso) e posterior precipitação por arrefecimento da solução - o ácido sulfanílico é dissolvido em água quente, 98°C. Após a sua dissolução, é adicionado carvão ativo com propriedades descorantes para remoção

das impurezas coradas do ácido sulfanílico bruto. O carvão é recuperado num filtro (e posteriormente descartado como resíduo) e o ácido sulfanílico puro é recuperado do filtrado, incolor, por cristalização. Os cristais são posteriormente filtrados numa centrífuga, secos e embalados. As águas mãe que resultam da centrifugação dos cristais, saturadas a 2% de ácido sulfanílico são recirculadas ao tanque de dissolução reduzindo-se assim a perda de ácido sulfanílico no processo da purificação. Após secagem, obtêm-se o Ácido Sulfanílico Puro, em forma de cristais brancos.

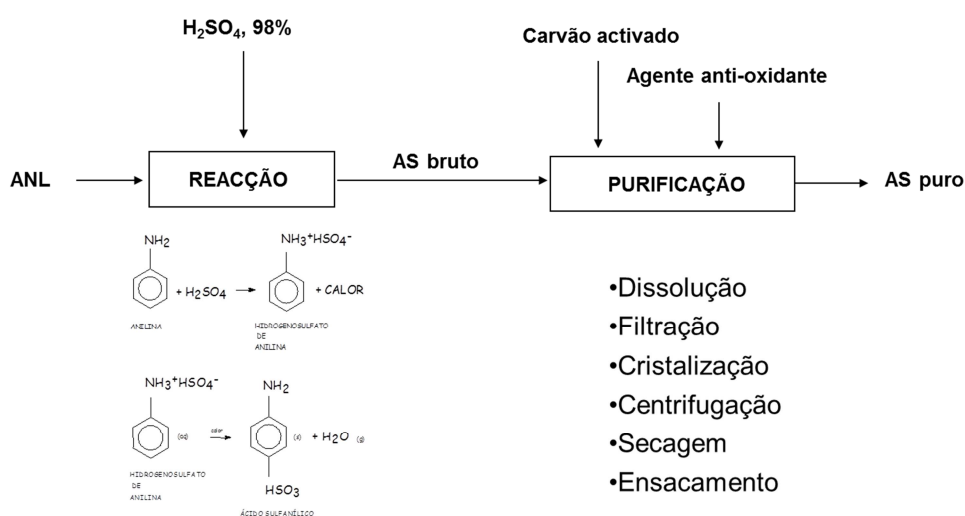


Figura 2.4. Esquema simplificado da produção de ácido sulfanílico puro

2.1.3.2. Balanços de material e de energia

Os balanços de material foram resolvidos para uma capacidade 2,500 t/ano de ácido sulfanílico puro, dado que a futura expansão de capacidade para as 3,500 t/ano seria apenas por alteração do regime de operação (passar dos 5d/semana para regime contínuo de 7d/semana).

A fase de preparação de ácido sulfanílico bruto é, por natureza, descontínua, o mesmo se passando com a dissolução, tratamento com carvão ativado e respetiva filtração.

A fase de cristalização, centrifugação e secagem é contínua. Assim, foi considerado um tanque pulmão entre as áreas de reação/dissolução/filtração e a de cristalização/centrifugação/secagem de forma a garantir uma alimentação contínua de produto de uma área processual para a outra. Foi ainda definido que o reator industrial produziria, por ciclo, ---- kg ácido sulfanílico bruto.

Os balanços de material nesta fase do projeto tinham dois objetivos principais: a) **definir as correntes de processo** associadas à produção de ácido sulfanílico puro e b) devido à natureza

descontínua do processo, **definir o número de equipamentos por unidade processual** (reatores, tanques dissolução, entre outros) necessários para esta. Foram divididos em duas seções: a seção de **produção de ácido sulfanílico** bruto e a seção de **purificação do ácido sulfanílico bruto**.

2.1.3.2.1. Definição das correntes do processo (matérias-primas; água da reação...)

SECÇÃO DE PRODUÇÃO ÁCIDO SULFANÍLICO BRUTO

Os balanços de material foram resolvidos tendo por base **um ciclo de reação** já que se conhecia a produção de ácido sulfanílico bruto por ciclo. Estes foram baseados nas diferentes fronteiras definidas no diagrama de blocos da Figura 2.5. Apresenta-se de seguida um resumo do procedimento e os principais resultados obtidos.

No balanço de material à **fronteira I** (Pré-reator+Reator) as incógnitas são a) a pureza do ácido sulfanílico bruto (que se queria superior a 97%), b) a quantidade de ácido sulfúrico a 90% e anilina a fornecer por cada ciclo de reação e c) quantidade de água gerada pela reação.

De acordo com os dados e pressupostos da Tabela 2.1, as incógnitas acima foram obtidas pela resolução simultânea dos balanços de material parciais à água, ácido sulfúrico e à anilina.

Tabela 2.1. Dados e pressupostos para a realização dos balanços de material (área preparação a.s.bruto)

Produção ácido sulfanílico bruto por ciclo		Kg/ciclo
Excesso de ácido sulfúrico	2	% (molar)
Pureza	> 97	% (massa)
Teor de anilina	< 0.45	% (massa)
Anilina arrastada pelo vapor de água da reação	<1	% (massa)

Do balanço de material global à **fronteira II** (Pré-Reator) foi obtida a quantidade de sulfanilato de anilina por ciclo, que, serviria posteriormente para definir os volumes dos reatores.

Finalmente, uma vez conhecida a quantidade de H_2SO_4 , 90% por ciclo é possível calcular o caudal de H_2SO_4 a 98% e a respetiva água de diluição.

Os volumes de anilina e ácido sulfúrico a 98% a fornecer por ciclo serviram de base ao dimensionamento dos respetivos tanques calibrados.

Na Tabela 2.2 apresentam-se os principais resultados do balanço de material à área da purificação do ácido sulfanílico.

Tabela 2.2. Cálculo das correntes relativas à produção de a.s.bruto

Caraterísticas do ácido sulfanílico bruto		
Pureza	97.8%	%
Insolúveis em água/outros compostos	1.75%	%
Teor de anilina	0.45%	%
Balanço de material global		
Quantidade de anilina por ciclo	665	kg/ciclo
Quantidade de H ₂ SO ₄ , 90% por ciclo	794	kg/ciclo
Quantidade de água (reação e diluição do H ₂ SO ₄) a remover por ciclo	209	kg/ciclo
Quantidade de sulfanilato de anilina formado por ciclo	1,459	kg/ciclo

SECÇÃO DA PURIFICAÇÃO ÁCIDO SULFANÍLICO BRUTO

Para se poder resolver o balanço de material à área da purificação do ácido sulfanílico bruto era necessário conhecer a produção de **ácido sulfanílico puro por ciclo**. Assim, a parte inicial da resolução dos balanços de material a esta área passou pela determinação do rendimento deste processo.

O rendimento do processo de purificação do ácido sulfanílico depende das perdas de ácido sulfanílico resultantes das várias operações unitárias consideradas neste processo.

Dado que foram consideradas operações unitárias que permitiam retirar o excesso de anilina e as impurezas coradas do ácido sulfanílico bruto (adsorção por carvão ativado) não foi considerada nesta fase do projeto a necessidade de qualquer purga das águas mãe recirculadas aos tanques de dissolução e conseqüentemente a única perda de ácido sulfanílico seria aquela arrastada pela humidade residual do bolo de carvão ativado.

Conhecendo o consumo esperado de carvão ativado por ciclo de dissolução, o teor de insolúveis do ácido sulfanílico bruto e a humidade do bolo resultante da filtração (dados obtidos pelos ensaios pilotos realizados anteriormente) foi possível estimar a perda correspondente de ácido sulfanílico e assim calcular o rendimento do processo de purificação do ácido sulfanílico bruto.

Os dados e pressupostos necessários para a resolução dos balanços de material e de energia à secção da purificação do produto bruto encontram-se na Tabela 2.3.

Com estes dados (valores de (1) a (10) na Tabela 2.3) foi possível determinar a perda de ácido sulfanílico esperada no processo de purificação do ácido e assim calcular o ácido sulfanílico puro produzido por cada ciclo de reação.

Os resultados apresentam-se na Tabela 2.4.

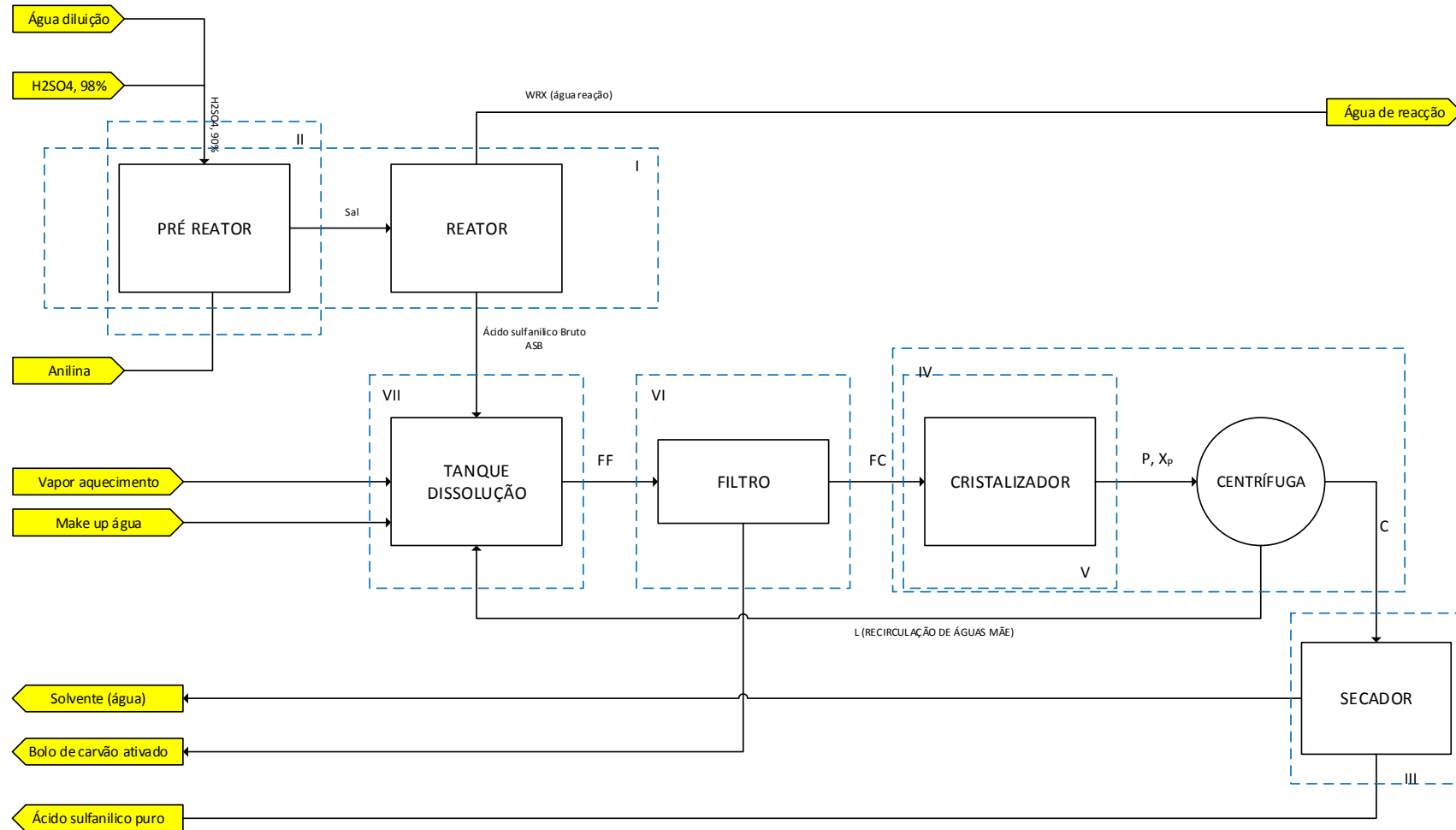


Figura 2.5. Diagrama de blocos para a produção de ácido sulfanílico puro

Tabela 2.3. Dados e pressupostos para a realização dos balanços de material (área purificação a.s.bruto)

(1). Produção anual	2,500	t/ano a.s. puro
(2). Produção de ácido sulfanílico bruto/ciclo		kg/ciclo
(3). Pureza do ácido sulfanílico bruto	97.8	%
(4). Teor de anilina no ácido sulfanílico bruto	0.45	%
(5). Teor de insolúveis/outras compostos no ácido sulfanílico bruto	1.75	%
(6). Consumo de carvão ativado por ciclo	12.5	kg/ciclo reação
(7). Teor de humidade do bolo do filtro prensa	75	%
(8). Solubilidade ácido sulfanílico a 30°C	2	g/100 g solução
(9). Solubilidade ácido sulfanílico a 98 °C	6	g/100 g solução
(10). Fração de sólidos à saída da centrífuga	80	%

Tabela 2.4. Cálculo do rendimento do processo de purificação de a.s.bruto

(11). Total insolúveis/outras compostos por ciclo de reação [=(2)x(5)/100]	22.1	kg/ciclo
(12). Total sólidos bolo do filtro prensa, por ciclo de reação [=(6)+(11)+(2)*(4)/100]. Inclui a anilina adsorvida pelo carvão ativado	40.3	kg/ciclo
(13). Total ácido sulfanílico no bolo filtro prensa [=(12)x(7)/(1-(7)/100)]x(9)]	7.3	kg/ciclo
(14). Ácido sulfanílico puro/ciclo [=(2)*(3)/100-(13)]	1,215	kg/ciclo

Uma vez conhecida a produção de ácido sulfanílico puro por ciclo foi possível realizar o resto dos balanços de material a esta área do processo.

Estes iniciaram-se pelo balanço de material à **fronteira III** (secador), Figura 2.5. No balanço de material à fronteira III a única incógnita era a quantidade de bolo produzido pela centrífuga (a corrente C do diagrama de blocos anterior). Admitindo que o solvente (água) evaporado no secador não contém ácido sulfanílico esta quantidade foi determinada pelo balanço de material parcial ao ácido sulfanílico, uma vez conhecida a fração de sólidos na corrente que deixa a centrífuga. Para este balanço admitiu-se que esta era de 80%.

Passando à **fronteira IV** (cristalizador+centrífuga), as incógnitas eram a) a alimentação do cristalizador (corrente FC do diagrama de blocos anterior) e b) a recirculação de águas mãe ao processo (corrente L do diagrama de blocos anterior). Estas incógnitas foram obtidas pela resolução simultânea dos balanços de material global e do balanço de material parcial ao ácido sulfanílico.

Passando à **fronteira V** (cristalizador), as incógnitas eram a) a alimentação da centrífuga (corrente P do diagrama de blocos anterior) e b) a fração de sólidos na alimentação da centrífuga (variável

X_p do diagrama de blocos anterior). Estas incógnitas foram obtidas pela resolução simultânea dos balanços de material global e do balanço aos cristais. Ainda em relação à fronteira V, do balanço de energia calculou-se o valor do calor a remover no cristalizador.

Passando à **fronteira VI** (filtro prensa), a única incógnita era a alimentação do filtro (corrente FF do diagrama de blocos anterior). Com base nos dados já conhecidos do bolo do filtro esta foi obtida pela resolução do balanço de material global.

Passando à **fronteira VII** (tanque de dissolução), a única incógnita era o *make up* de água ao processo (corresponde ao solvente perdido na secagem). Esta corrente foi obtida resolução do balanço de material global. Do balanço de energia a esta fronteira calculou-se também o valor do calor a adicionar para elevar a temperatura da mistura dos 30 para os 98°C.

Na Tabela 2.5 apresentam-se os principais resultados do balanço de material à secção da purificação do ácido sulfanílico.

Tabela 2.5. Cálculo das correntes relacionadas com a purificação de a.s.bruto

(15). Alimentação do secador (bolo da centrifuga) [=(14)/((10)+(1-(10))x(8))]	kg/ciclo
(16). Total águas mãe recirculadas ao tanque de dissolução [=((15)x((10)+(1-(10))x(8))-(9))/((9)-(8))].	kg/ciclo
(17). Alimentação do cristalizador [=(16)+(15)]	kg/ciclo
(18). Alimentação centrifuga [=(17)]	kg/ciclo
(19). Fração sólidos à entrada centrifuga [=(15)x(10)/(18)]	%
(20). Alimentação filtro prensa [=(17)+(12)/(1-(7))]	kg/ciclo
(21). "Make up" água aos tanques de dissolução [=(20)-((2)+(6)+(16))]	kg/ciclo

2.1.3.2.2. Determinação do número de equipamentos por unidade processual

SECÇÃO DE PRODUÇÃO ÁCIDO SULFANÍLICO BRUTO

Uma vez conhecida a produção de ácido sulfanílico puro por ciclo foi possível determinar o número anual de ciclos de forma a garantir a produção desejada.

A determinação do número de pré-reatores e reatores a utilizar depende do número diário de ciclos necessário para garantir a capacidade desejada assim como da duração de cada ciclo.

A duração do ciclo de pré-reação está dependente da taxa de transferência de calor que se consegue através da camisa do reservatório vidrado. Assumindo as taxas típicas de transferência

de calor do fabricante calculou-se a duração total o ciclo de pré-reator como 2.5 h, incluindo já os tempos de carga de matérias-primas.

Quanto ao reator, e assumindo as mesmas taxas de transferência de calor obtidas na instalação piloto previa-se que a duração dos ciclos de cozimento rondaria as 10 horas (incluindo os tempos de carga do sal).

Na Tabela 2.6 apresentam-se os principais resultados da área da produção de ácido sulfanílico.

SECÇÃO DA PURIFICAÇÃO ÁCIDO SULFANÍLICO BRUTO

Nesta fase do projeto apenas foi determinado o número de tanques de dissolução. Com efeito, devido ao pouco conhecimento sobre o equipamento envolvido nas operações de cristalização e secagem este apenas foi dimensionado após a aprovação do investimento estimado, na fase da engenharia de base.

Tabela 2.6. Determinação do equipamento necessário na área produção de ácido sulfanílico bruto

(22). Número de ciclos de reação por ano* [=(1)x1000/(14)]		ciclos/ano
(23). Tempo de ciclo da pré-reação		h/ciclo
(24). Tempo de ciclo da reação de cozimento		h/ciclo
(25). Número de dias de operação por ano**	260	dias/ano
(26). Número diário de ciclos [=(22)/(25)]		ciclos/dia
(27). Tempo entre ciclos [=24/(26)]		horas
(28). Número de pré-reatores [=(26)x(23)/24]	0.8	reatores
(29). Número de reatores [=(26)x(24)/24]	3.3	reatores

* 1250 kg ácido sulfanílico bruto por ciclo

** 5 dias por semana, 52 semanas/ano

- **Tanques de dissolução**

O número de tanques de dissolução foi baseado na duração prevista para a dissolução dos ----- kg ácido sulfanílico bruto e da filtração da mistura. O ciclo de dissolução+filtração inclui as operações de a) enchimento do tanque de dissolução com águas mãe (20 min), b) aquecimento das águas a 98°C (40 min), c) descarga do reator (20 min), d) dissolução (3 horas) e e) filtração (1 hora e 30 min). Isto dava um **tempo total e ciclo de 6 horas**. Pela metodologia utilizada acima para determinar o número de reatores conclui-se que seriam necessários dois tanques de

dissolução com um volume de -- m³ cada.

- **Filtro prensa**

Considerou-se que a prensa seria desenhada para um total de oito ciclos de filtração, ou seja, ao fim de oito ciclos esta seria aberta, descarregado o bolo e reiniciada a sua operação.

- **Cristalizador**

Assumindo, nesta fase, um cristalizador descontínuo, o volume do tanque de cristalização seria igual ao volume do tanque de dissolução.

Apresentam-se na Tabela 2.7 os principais resultados da definição do equipamento da fábrica.

Tabela 2.7. Definição do equipamento necessário na área produção de ácido sulfanílico puro

Equipamento	Nº ciclos por ano	dias operação/ano (dias/ano)	Nº ciclos diários	Duração do ciclo (h/ciclo)	Nº reatores (por cálculo)	Nº reatores (final)
Pré reator					0.9	1
Reator					3.5	4
Tanque dissolução					2	2
Cristalizador					1	1

Como resultado dos balanços de material, a produção de 2,500 t/ano ácido sulfanílico puro previa a utilização de um reator de sulfonação, 4 reatores de cozimento aos quais estavam associados um sistema de vácuo, por injetores de vapor, comum aos 4 reatores. A anilina seria adicionada por gravidade, através de um tanque calibrado e o ácido sulfúrico, por peso. Previa ainda a montagem de 2 tanques de dissolução, um filtro prensa e um cristalizador.

A instalação ficaria preparada para a instalação de mais um reator de sulfonação, dois reatores de cozimento e um novo tanque de dissolução para o caso de se optar por ampliar a capacidade para além daquela conseguida pelo aumento do tempo de operação semanal.

2.1.3.3. Diagrama preliminar de processo

Com base na descrição do processo e a resolução dos balanços de material foi possível desenvolver os diagramas preliminares de processo de onde se obteve a listagem do

equipamento necessário, que, serviria depois de base ao cálculo do investimento esperado.

Estes diagramas preliminares encontram-se nas Figuras 2.6 e 2.7.

Figura 2.6. Diagrama preliminar de processo (área produção ácido sulfanílico bruto)^[9]

Figura 2.7. Diagrama preliminar de processo (área purificação ácido sulfanílico bruto)^[9]

2.1.3.4. Dimensionamento preliminar do equipamento

Com base nos resultados dos balanços de material procedeu-se ao dimensionamento preliminar do equipamento chave.

No entanto, e como foi referido atrás, o pouco conhecimento sobre o equipamento envolvido nas operações de cristalização e secagem (este equipamento apenas foi desenhado já após a aprovação do investimento estimado, na fase da engenharia de base) apenas permitiu uma estimativa muito aproximada, utilizando como referência o custo de equipamentos semelhantes já existentes mas em aplicações diferentes.

Apresentam-se de seguida os critérios utilizados no dimensionamento preliminar do equipamento necessário para a fábrica de ácido sulfanílico.

SECÇÃO DE PRODUÇÃO ÁCIDO SULFANÍLICO BRUTO

- **Tanques de matérias-primas**

Os reservatórios de matérias-primas (reservatório de anilina e de ácido sulfúrico) foram tanques reaproveitados de outras instalações da CUF.

- **Pré-reator**

Assumiu-se nesta fase que o pré-reator teria o dobro do volume da mistura final de sulfanilato de anilina (50% de espaço livre acima do nível do líquido).

- **Reatores**

Com uma capacidade de produzir ----- kg a.s. bruto/ciclo, o volume dos quatro reatores de cozimento foi definido tendo em conta uma expansão de volume do sulfanilato de anilina após a sua conversão em ácido sulfanílico em pó como sendo quatro vezes o volume de sulfanilato.

- **Tanques calibrados**

O volume dos tanques calibrados de anilina e ácido sulfúrico foi definido pelo consumo de anilina e de ácido sulfúrico por ciclo, determinados acima no capítulo dos balanços de material e de energia (Tabela 2.2).

- **Transportadores:**

Dimensionado de forma a garantir a descarga dos ----- kg/ciclo de ácido sulfanílico bruto em 20 minutos.

É importante referir que deste dimensionamento preliminar se obtiveram essencialmente volumes do equipamento, mas não a sua geometria. Esta apenas seria determinada posteriormente após a aprovação do investimento e desenvolvimento da engenharia de base do projeto. Nas Tabelas 2.8.1 e 2.8.2 apresentam-se as dimensões preliminares obtidas para o equipamento relacionado com a área de produção de ácido sulfanílico bruto.

Tabela 2.8.1: Dimensões preliminares do equipamento necessário para a produção ácido sulfanílico bruto

Descrição	ID	Material	Capacidade	Diâmetro (m)	Altura (m)	Qde
Reservatório H ₂ SO ₄	R1	a.c.				1
Reservatório ANL	R2	a.c.				1
Doseador água	R3	inox				1
Doseador H ₂ SO ₄	R4	inox				1
Doseador ANL	R5	inox				1
Pré reactor*	PR1	inox				1
Reactor*	K1-4	a.c.				4
Parafuso transportador	TR1					1
Parafusos elevadores	E1e E2					2
Silo	S1	inox				1
Ponte rolante	PR1					1
Permutador de calor	PC1	inox				1
Permutador de calor	PC2	a.c.				1

* inclui agitador
a.c.: aço carbono

Tabela 2.8.2: Especificação das bombas necessárias para a produção ácido sulfanílico bruto

Bombas	ID	Tipo	Material	Caudal m ³ /h	Qde
H ₂ SO ₄ , 98%	B1	Membrana	EPDM		2
Anilina	B2	Membrana	EPDM		2
Condensados reação	B3	Centrífuga	inox		2

SECÇÃO DA PURIFICAÇÃO ÁCIDO SULFANÍLICO BRUTO

Para os processos contínuos (bombas, centrífuga...)

Para aos processos contínuos, a capacidade do equipamento foi calculada tendo em conta a duração entre cada ciclo (Tabela 2.6 – -- horas). Assim, para todo o equipamento contínuo do processo (bombas, parafusos/elevadores) a sua capacidade foi obtida dividindo o total do ciclo pela sua duração.

Para os processos descontínuos (tanques de dissolução, cristalizador...):

- **Tanques de dissolução**

De acordo com o balanço de material aos tanques de dissolução, este teriam um volume mínimo de -- m³, o volume total do ciclo de dissolução (Tabela 2.5).

- **Tanque de filtrado e de águas mãe**

Optou-se por reaproveitar tanques existentes.

- **Silos**

No caso dos silos, o critério utilizado para definir a sua capacidade foi a necessidade de armazenamento da produção de dois dias (ao fim de semana não se previa o ensacamento do produto). Por questões de flexibilidade da produção optou-se por dois silos, cada um com a capacidade de produção de um dia.

- **Balança (ensacamento)**

Especificada para o enchimento de 2 sacos 25 kg/min.

Nas Tabelas 2.9.1 e 2.9.2 encontram-se os resultados do dimensionamento do equipamento para a unidade de ácido sulfanílico puro.

Tabela 2.9.1. Dimensões preliminares do equipamento necessário para a purificação ácido sulfanílico bruto

Descrição	ID	Material	Capacidade	Qde
Tanques dissolução*	T1.1/T1.2	inox		2
Filtro carvão activo	F1	inox		1
Tanque filtrado	T2	inox		1
Cristalizador	CR1/CR2	inox		2
Centrífuga	C1	inox		1
Tanque águas mãe	T3	inox		1
Tapete rolante	TR1/TR2			2
Elevador	E3			1
Silos	S2 e S3	inox		2
Balança	B1	inox		1
Condensador	PC3	a.c.		1
Hidrociclone	HC1	inox		1
Secador	SC1	inox		1
Filtro sacos	FS1			1
Tremonha carvão activo		inox		1
Alimentador de carvão activo:		inox		2

* inclui agitador

a.c.: aço carbono

Tabela 2.9.2. Especificação das bombas necessárias para a purificação do ácido sulfanílico bruto

Bombas	ID	Material	Potência kW	Caudal m ³ /h	Qde
Alimentação filtro prensa	B4				2
Alimentação cristalizador	B5	inox			2
Alimentação hidrociclone	B6	inox			1
Circulação	B7	inox			1
Águas mãe	B8	inox			2
Condensados	B9	inox			2

2.1.3.5. Estimativa do investimento

Das atividades descritas acima obteve-se uma listagem de todo o equipamento necessário, assim como a sua especificação/dimensão. Com a implantação preliminar do equipamento obtiveram-se as dimensões do edifício. Com base nestes dados, é possível efetuar um cálculo aproximado do Investimento necessário (Figura 2.8).



Figura 2.8. Determinação dos custos de investimento

A metodologia seguida para o cálculo dos custos de investimento encontra-se representada na Figura 2.9^[10].

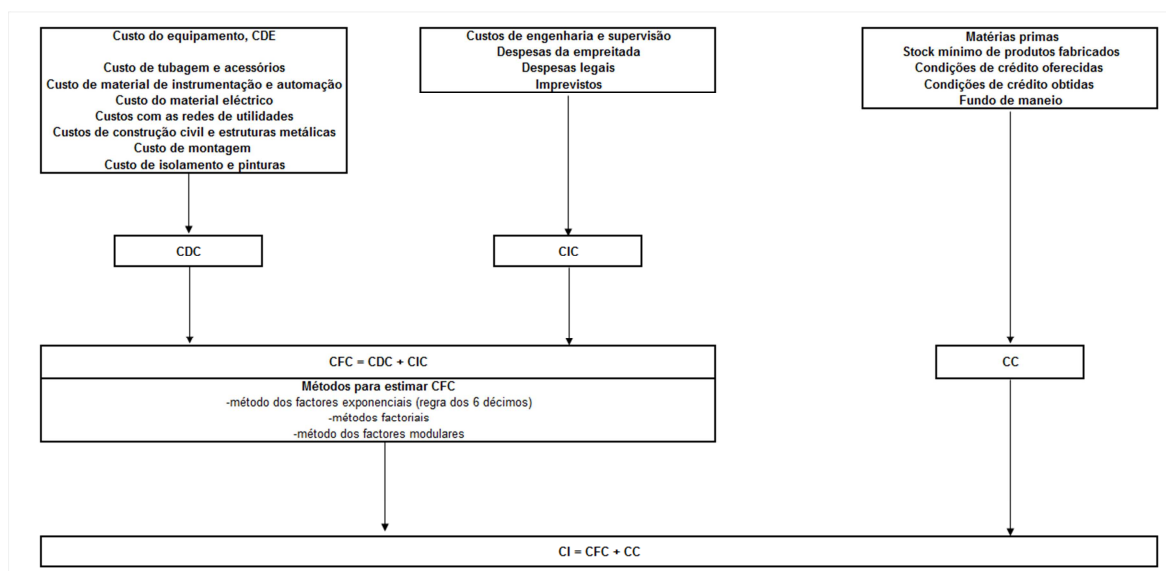


Figura 2.9. Metodologia seguida para ao cálculo dos custos de investimento

Os custos de investimento relacionam-se essencialmente com os custos diretos de construção que englobam os custos de construção civil, equipamento e montagem (mecânica, instrumentação/automação e eletricidade).

Dado que nesta fase do projeto havia pouco conhecimento de detalhe sobre custos construção civil e de montagem nas várias disciplinas envolvidas, estes foram obtidos por índices relacionados com o custo de equipamento. Estes índices podem ser valores típicos da literatura ou índices internos da empresa, obtidos por exemplo com base em projetos anteriores da CUF. No caso deste projeto foram utilizados estes últimos.

Assim, nesta fase foram estimados o custo do equipamento chave (com base no seu dimensionamento preliminar), assim como da instrumentação associada de forma a obter o valor das restantes rúbricas do investimento.

Parte dos tanques da unidade tinham “custo zero” dado que seriam reaproveitados de outras instalações que entretanto foram colocadas fora de serviço.

Com base no custo da instrumentação de campo foram obtidas também estimativas preliminares para o custo de automação da unidade.

Dada a grande incerteza nesta fase do projeto os custos associados a imprevistos foram calculados como 10% dos custos diretos de investimento.

Os custos estimados com o equipamento que serviram de base para a aplicação dos índices mencionados acima encontram-se nas Tabelas 2.10 a 2.14 e com a instrumentação, na Tabela 2.15.

Tabela 2.10. Estimativa preliminar do custo do equipamento necessário para a produção de ácido sulfanílico bruto

Descrição	ID	Material	Capacidade	Custo unitário (€)	Fonte
Reservatório H ₂ SO ₄	R1	a.c.			..da antiga fábrica MNB
Reservatório ANL	R2	a.c.			..da antiga fábrica MNB
Doseador água	R3	inox			Estimativa interna CUF
Doseador H ₂ SO ₄	R4	inox			Estimativa interna CUF
Doseador ANL	R5	inox			Estimativa interna CUF
Pré reator*	PR1	inox			Estimativa interna CUF
Reator*	K1-4	a.c.			FL Coutinho & Filhos
Parafuso transportador	TR1				Estimativa interna CUF
Parafusos elevadores	E1e E2				Estimativa interna CUF
Silo	S1	inox			Estimativa interna CUF
Ponte rolante	PR1				Tegopi
Permutadores de calor	PC1	inox			Estimativa interna CUF
Permutadores de calor	PC2	a.c.			Estimativa interna CUF

* inclui agitador

Tabela 2.11. Estimativa preliminar do custo das bombas (área produção de ácido sulfanílico bruto)

Bombas	ID	Tipo	Material	Custo unitário (€)	Fonte
H ₂ SO ₄ , 98%	B1	Membrana	EPDM		Aplidráulica
Anilina	B2	Membrana	EPDM		Aplidráulica
Condensados reação	B3	Centrífuga	inox		Aplidráulica

Tabela 2.2. Estimativa preliminar do custo do equipamento necessário para a purificação do ácido sulfanílico bruto

Descrição	ID	Material	Capacidade	Custo unitário (€)	Fonte
Tanques dissolução*	T1.1/2	inox			Estimativa interna CUF
Filtro carvão activo	F1	inox			QJC
Tanque filtrado	T2	inox			"tanque de fundo sujo"
Cristalizador	CR1	inox			Estimativa interna CUF
Centrífuga	C1	inox			Alfa Laval
Tanque águas mãe	T3	inox			"antigo tanque HNO ₃ "
Tapete rolante	TR1/2				Estimativa interna CUF
Elevador	E3				Estimativa interna CUF
Silos	S2 e S3	inox			Estimativa interna CUF
Balança	B1	inox			Duran Garcia
Condensador	PC3	a.c.			Estimativa interna CUF
Hidrociclone	HC1	inox			Estimativa interna CUF
Secador	SC1	inox			ProZinco
Filtro sacos	FS1				Estimativa interna CUF
Tremonha carvão ativo		inox			Estimativa interna CUF
Alimentador de carvão ativo		inox			Estimativa interna CUF

* inclui agitador

Tabela 2.13. Estimativa preliminar do custo das bombas (área purificação de ácido sulfanílico bruto)

Bombas	ID	Material	Caudal m ³ /h	Custo unitário (€)	Fonte
Alimentação filtro prensa	B4				Robbins Myers
Alimentação cristalizador	B5	inox			Aplidráulica
Alimentação ciclone	B6	inox			Aplidráulica
Circulação	B7	inox			Aplidráulica
Águas mãe	B8	inox			Aplidráulica
Condensados	B9	inox			Aplidráulica

Tabela 2.14. Estimativa preliminar do custo dos motores elétricos para a fábrica ácido sulfanílico

Motor/Redutor	ID	Potência kW	Custo unitário (€)	Qde
Reatores	M1 a M4			4
Pré-reator	M5**			1
Tanques de dissolução	M6 e M7**			2

** motor +variador frequência

Tabela 2.15. Estimativa preliminar do custo de instrumentação para a fábrica ácido sulfanílico

Instrumentação	Área: produção a.s. bruto	Área: purificação a.s. bruto	Qde total	Custo unitário (€)	Custo total (€)
Controladores	9	3	12	500	6 000
Válvulas de controlo	9	1	10	1 500	15 000
Válvulas eletromagnéticas	7	0	7	400	2 800
Indicadores T (locais)	4	4	8	75	600
Transmissores T	8	6	14	200	2 800
Manómetros (locais)	7	11	18	100	1 800
Transmissores P	4	1	5	850	4 250
Pressão diferencial	0	1	1	1 000	1 000
Medidores de nível	0	2	2	900	1 800
Transmissores caudal	2	3	5	1 400	7 000
Caudalímetros eletromagnéticos	0	4	4	1 750	7 000
Rotâmetros	1	1	2	750	1 500
Registadores	3	4	7	2 100	14 700
Alarmes (2 funções)	3	4	7	150	1 050
Medidores amperagem	5	0	5	75	375
Variadores de frequência	0	2	2	500	1 000
Purgadores	5	2	7	500	3 500
Válvulas de segurança	1	0	1	250	250
TOTAL INSTRUMENTAÇÃO, €					72 425

Apresentam-se de seguida os custos obtidos para as várias rubricas do investimento (Tabela 2.16), assim como o valor final do investimento – **1 315 000 €**.

Tabela 2.16. Custos de investimento unidade ácido sulfanílico

Rúbrica do Investimento	Investimento (€)
Construção civil	
Equipamento mecânico	
Peças de reserva	
Piping	
Isolamento e pintura	
Instrumentação/automação	
Electricidade	
Montagem	
Custos Diretos	
Material laboratório (HPLC)	
Projecto e engenharia	
Gestão projecto	
Imprevistos	
Custos Fixos de capital	
Despesas de arranque	
Valor Investimento	

2.1.3.6. Estimativa dos custos de produção

Para o estudo de viabilidade económica do projeto era necessário calcular ainda o custo de produção. Nas tabelas seguintes (Tabelas 2.17 e 2.18), apresentam-se os consumos específicos, por tonelada de ácido sulfanílico bruto, esperados para matérias-primas e utilidades obtidos pela resolução os balanços de material e energia:

Tabela 2.17. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico bruto (matérias primas)

Matérias Primas:	FORNECEDOR	UNIDADE	CONSUMO ESPECÍFICO
1. Anilina	Anilina	ton	
2. Ácido sulfúrico, 96%	Central Vapor	ton	

Tabela 2.18. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico bruto (utilidades)

Gastos gerais de fabrico:	FORNECEDOR	UNIDADE	CONSUMO ESPECÍFICO
1. Energia elétrica	ECE	KWh	
2. Gás natural	Transgás	Nm ³	
3. Água doce	ECE	m ³	
4. Vapor média pressão	Central Vapor	ton	

Nas tabelas seguintes (Tabelas 2.19 e 2.20), apresentam-se os consumos específicos, por tonelada de ácido sulfanílico puro, esperados para matérias-primas e utilidades:

Tabela 2.19. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico puro (matérias-primas)

Matérias Primas:	FORNECEDOR	UNIDADE	CONSUMO ESPECÍFICO
1. Ácido sulfanílico bruto		ton	
2. Sacos			
3. Paletes			
4. Filme retráctil		m	

Tabela 2.20. Consumos específicos por tonelada de ácido sulfanílico puro (utilidades/mat. Subsidiárias)

Gastos gerais de fabrico:	FORNECEDOR	UNIDADE	CONSUMO ESPECÍFICO
1. Energia elétrica	ECE	kWh	
2. Gás natural	Transgás	Nm ³	
3. Água doce	ECE	m ³	
4. Vapor de média pressão	Central Vapor	ton	
5. Vapor de baixa pressão	Anilina	ton	
6. Carvão activo		kg	
7. Água Desmineralizada		m ³	

Restava definir que regime de operação se iria utilizar - a CUF optou por iniciar a operação em

regime semanal, ou seja trabalhando apenas 5 dias por semana parando ao fim de semana. Este regime obriga a 3 turnos diários de 8h/turno, com folga fixa ao fim de semana. Para isso foi necessário contratar 3 novos operadores destacados apenas para a fábrica de ácido sulfanílico.

Na tabela 2.21 encontra-se o resumo da estimativa do custo de produção do ácido sulfanílico puro, a utilizar posteriormente pelo departamento financeiro da CUF no seu estudo de viabilidade económica do projeto.

Tabela 2.21. Custo unitário de produção de ácido sulfanílico puro

2.1.3.7. Estudo de viabilidade económica

Com base nos custos industriais de produção e na estimativa do Investimento foi feito um primeiro estudo sobre a viabilidade económica do projeto.

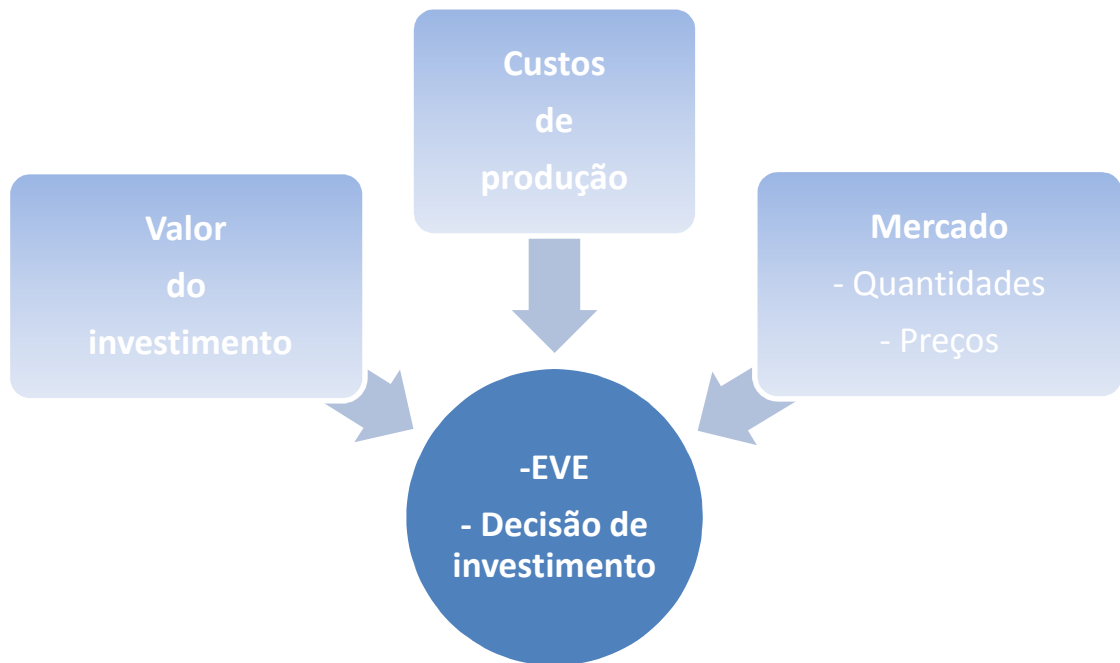


Figura 2.10. Estudos de viabilidade económica

Este estudo foi feito pelo departamento financeiro da CUF e serviu de base para a aprovação, em 1997, do Investimento pela Administração da então Anilina de Portugal, SA.

2.2. Pacotes de engenharia

Após a decisão de investimento é iniciado o desenvolvimento dos pacotes de engenharia de base e de detalhe. O objetivo final destes pacotes de engenharia é desenvolver a extensa documentação técnica necessária para se iniciar a procura do equipamento, materiais e serviços para a execução do projeto.

A engenharia de base resume toda a informação de base do processo, desde a sua descrição à especificação dos fluidos e equipamento/materiais necessários com base na qual se pode iniciar o pacote de engenharia de detalhe.

2.2.1. Pacote engenharia de base

Antes de se iniciar o desenvolvimento do pacote de engenharia de base a CUF definiu o “caderno de especificações básicas do projeto” onde se especifica, entre outros:

- **Codificações de projeto**

Critérios de numeração de fluidos, linhas, equipamentos e instrumentos

- **Seleção dos códigos de construção (ASME, DIN, outros)**
- **Condições locais**

Condições ambientais, atividade sísmica do local, outros...

- **Especificação e disponibilidade de utilidades**

Vapor, água de refrigeração, ar comprimido, outros

As atividades desenvolvidas no desenvolvimento do pacote de engenharia de base nas várias áreas do projeto incluíram:

NA AREA DO PROCESSO

1. Descrição detalhada do processo e listas do projeto

As listas de projeto incluem, entre outras:

- **MSDS** (“Material Safety Datasheets”)

(as **fichas de segurança** de todos os produtos envolvidos na produção de ácido sulfanílico como a anilina, ácido sulfúrico, ácido sulfanílico e carvão ativo)

- **Lista de fluidos**

(de acordo com a codificação do “design basis”)

- **Lista de consumos específicos**

(matérias-primas, utilidades e matérias subsidiárias)

- **Lista de efluentes**

(levantamento dos efluentes produzidos pelo fabrico de ácido sulfanílico e estudo da capacidade da atual estação de tratamento de efluentes da CUF em os tratar)

2. Atualização dos balanços de material e de energia

Nesta fase foram fechados os balanços de material e de energia já com um conhecimento mais detalhado das operações e cristalização, centrifugação e secagem.

3. Desenvolvimento dos PFD's (*Process Flow Diagrams*) da unidade

Para realizar os PFD e os PID da instalação foi necessário, de acordo com a “lista de especificações do projeto” definida acima, definir:

- ID dos equipamentos de processo
- ID das correntes de processo e utilidades
- Condições de operação (composição, pressão e temperatura)
- Caudais e propriedades físicas (mais relevantes) das correntes
- Principais “loops” de controlo

Nesta fase foram já considerados todos os equipamentos relacionados com as operações de cristalização, centrifugação e secagem.

4. Desenvolvimento dos PID (*Process and Instrumentation Diagram*) da unidade

Os PID's têm por base o PFD do processo e são uma representação gráfica detalhada do processo incluindo o equipamento, *piping*/acessórios e instrumentação necessário para construir e operar a instalação. Estão representados:

- Equipamentos com todas as ligações com o exterior
- Tubagens e acessórios
- Instrumentos e suas funções

Nestes diagramas são ainda representados as válvulas e outros acessórios de tubagem mais importantes.

No caso particular da unidade de ácido sulfanílico o PID foi desenvolvido por cima do PFD existindo assim apenas um único diagrama com a informação comum aos dois tipos de representação. Na Figura 2.11 encontra-se a versão final de um destes diagramas, já integrando a tabela de balanços de material, assim como a identificação de todas as linhas e equipamento da unidade.

Figura 2.11. PFD/PID da preparação de ácido sulfanílico bruto^[9]

NA ÁREA DA MECÂNICA

1. Dimensionamento rigoroso do equipamento

O dimensionamento rigoroso do equipamento permite obter, para cada um, a seguinte informação de base:

- Capacidade/geometria
- Condições de operação
(Caudais, pressão, temperatura e outra informação relevante)
- Desenho esquemático
- Materiais de construção

Resulta numa folha de especificações técnicas onde se inclui capacidade, geometria, material de construção e um desenho esquemático do equipamento. É com base nesta especificação técnica de base que se farão, posteriormente o projeto mecânico, e conseqüentemente o desenho de construção do equipamento.

A falta de experiência nas operações de secagem e cristalização fizeram com que o projeto e

fornecimento deste tipo de equipamento fosse entregue a firmas especializadas que seriam responsáveis pelo seu dimensionamento, projeto e fornecimento. O restante equipamento foi dimensionado utilizando meios internos da CUF, entre os quais:

- Pré-reator (especificação e consulta equipamento em 2ª mão)
- Reatores
- Permutadores de calor
- Filtro prensa
- Tanques de dissolução/sistemas de agitação
- Coluna de destilação

São descritos de seguida os critérios/procedimentos utilizados no dimensionamento rigoroso do equipamento mencionado acima.

- **Pré-reator**

Do dimensionamento preliminar do pré-reator era conhecido o volume deste, mas não a sua geometria. Dado que seria necessário um reator vidrado e que estes são comercializados com geometrias/capacidades totais pré-definidas, a CUF consultou nesta fase diversos fornecedores de equipamento em segunda mão de forma a obter custos e dimensões deste equipamento.

- **Reatores**

Do dimensionamento preliminar dos reatores era conhecido o volume deste, mas não a sua geometria. Esta foi determinada com base no coeficiente de expansão da mistura desde a fase inicial (sulfaniliato de anilina na forma de um sal fundido) até ao produto final em pó (ácido sulfanílico bruto).

O critério utilizado para definir a geometria do vaso foi determinar o diâmetro deste que permitisse que pelo menos a primeira pá do agitador se encontrava submersa após a descarga do sal e que as três pás se encontravam submersas no final da reação de cozimento.

- **Tanques de dissolução/sistema de agitação**

Do dimensionamento preliminar do equipamento era conhecido o volume do tanque, mas não a sua geometria. Esta foi determinada com base nas correlações empíricas de mistura de

sólidos/dispersão de gases em líquidos a partir das quais se obteve a relação altura/diâmetro (H/D) assim como as dimensões do agitador, a sua rotação e potência absorvida. Durante o cálculo dos tanques foi feita uma otimização da relação H/D de forma a minimizar a potência de agitação.

- **Filtro prensa**

Com os resultados experimentais obtidos dos ensaios de filtração do carvão com o filtro prensa piloto foi calculado o número e dimensão das placas, permitindo assim especificar a prensa e adquiri-la em segunda mão, reduzindo assim significativamente os custos de investimento na unidade. A CUF consultou nesta fase diversos fornecedores de equipamento em segunda mão de forma a obter cotações de equipamentos cujas dimensões se aproximassem o mais possível daquelas determinadas pela CUF.

- **Coluna de stripping**

A CUF especificou os critérios de separação desejados (<100 ppm anilina na base da coluna) assim como o vapor disponível para a sua operação e foram consultadas diversas empresas da especialidade que definiram a altura de enchimento. A CUF procedeu depois ao cálculo da carcaça, do distribuidor interno e do condensador de topo.

- **Permutadores de calor**

O procedimento utilizado no dimensionamento dos vários permutadores de calor encontra-se na Figura 2.12. É um procedimento geral. O tipo de correlações empíricas para o cálculo dos coeficientes de filme depende do tipo de permutador a calcular (PC sem mudança fase ou condensadores com ou sem desobreaquecimento prévio do vapor).

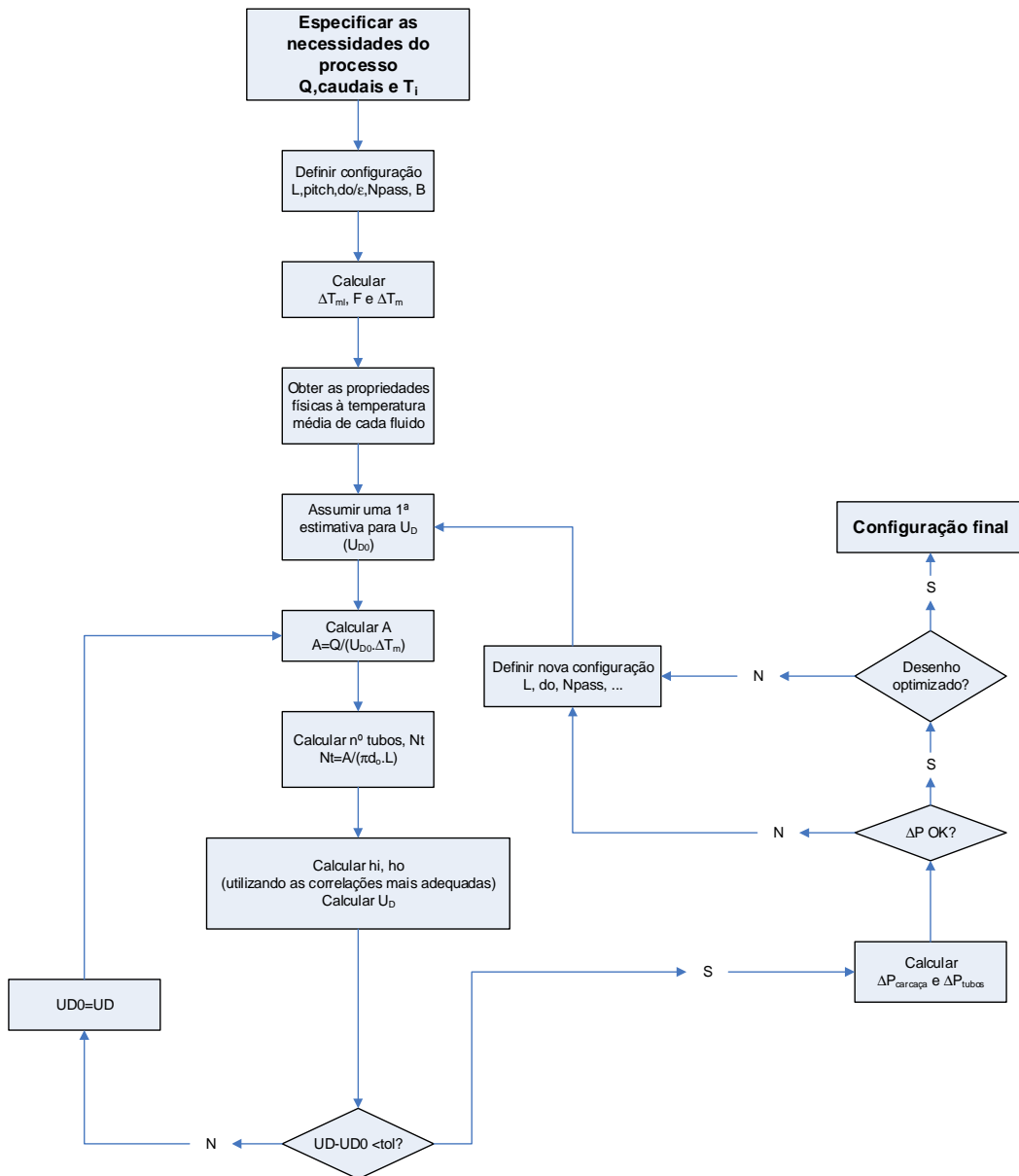


Figura 2.12. Procedimento cálculo de permutadores de calor^[10]

Os resultados do dimensionamento de um dos permutadores da unidade encontram-se na Figura 2.13, a folha de especificação técnica do condensador E1102.

2. Localização da fábrica

Nesta fase definiu-se o local onde a fábrica seria implantada. Os fatores mais relevantes na seleção da localização relacionavam-se com a disponibilidade de terrenos da CUF, acessibilidades ao local, assim como da existência de áreas livres para a armazenagem local do produto final (10t/dia).

Atendendo à localização dos corredores de serviço (corredores onde estão instaladas as tubagens de utilidade e matérias primas) optou-se por demolir a antiga fábrica de nitrobenzeno e construir no mesmo local a nova fábrica de ácido sulfanílico.

A.P. Anilina de Portugal		Permutador de calor		Rev.:1 Data: 18.6.97	Data Sheet
1	Designation	E1102			
2	Shape	Shell and tube			
3	Total heat transfer	502 046kJ/h			
4	Area	16.1 m ²			
5	Fluid	tube side	cooling water		
		Shell side	water vapour + traces of aniline		
6	Temperature inlet / outlet	23 °C 27.3 °C		200 °C 52 °C	
6a	Average temperature	25.4 °C			
7	Pressure inlet / outlet	4,5 bar 4,3 bar		150 mbar _a 150 mbar _a	
8	Mass flow rate	25 000 kg/h		200 kg/h	
9	latent heat of vaporization	2 225 kJ/kg			
10	density*	997.0 kg/m ³		0.0837 kg/m ³	
11	heat capacity*	4,178 kJ/(kg.°C)		1.925 kJ/(kg.°C)	
12	thermal conductivity*	0.608 W/(°C.m)		0.0266 W/(°C.m)	
13	Viscosity*	0,000950 Pa.s		0,0000135 Pa.s*	
		Number of baffles / cut type		4 25% / vertical	
14	Number of passes	2		1	
15	Pitch	Δ: 1,25			
16	Dirt factor	1 500 W/(m ² .°C)		1 500 W/(m ² .°C)	
17	Pressure drop				
17	Overall heat transfer coefficient, clean	561 W/(m ² .°C)			
18	Overall dirt factor	638 W/(m ² .°C)			
19	Overall heat transfer coefficient, service	298 W/(m ² .°C)			
20	Log mean temperature difference (corrected)	28.9 °C			
21	Heat transfer area required	16.1 m ²			
22	Number of tubes	62			
23	Nominal tube diameter	1,2"			
24	external diameter	thickness		2,1,3 mm 2,77mm	
25	linear tube length	4 m			
26	Internal shell diameter (by calculation)	345 mm			
27	Nominal shell diameter (standard)				
28	shell thickness				
29	internal shell diameter				
30					
* à temperatura média de operação					
		A1	vapour inlet, φ?"		
		A2	water outlet, φ1,2"		
		B1	cooling water inlet, φ?"		
		B2	cooling water outlet, φ?"		
		D	vent 1"		
C	pressure measurement φ1/2"				
1	shell				
2					
3					
4					

Figura 2.13. Exemplo de um *datasheet* para um permutador de calor^[9]

3. Implantação preliminar do equipamento

Aproximados, até se obter os elementos finais da engenharia de detalhe

4. Pré-dimensionamento das tubagens (*Piping*).

Com base nos balanços de material e na localização do equipamento foram calculados os diâmetros das tubagens. O cálculo das perdas de carga que serve de base ao cálculo destes diâmetros é um cálculo aproximado, com base na implantação preliminar dos equipamentos, uma vez que nesta altura ainda não se tem uma ideia definitiva do traçado das condutas. O material de construção das tubagens também é selecionado nesta fase.

5. Bombas, ventiladores e compressores

Nesta fase foi feita a seleção do tipo de bomba para cada aplicação. O cálculo da sua potência, altura manométrica e NPSH disponível foi feito com base nos resultados extraídos do dimensionamento das condutas e cálculo das perdas de carga. O material de construção das bombas é também selecionado nesta fase. Na Figura 2.14 encontra-se a curva característica de umas das bombas selecionadas nesta fase do projeto da fábrica de ácido sulfanílico.

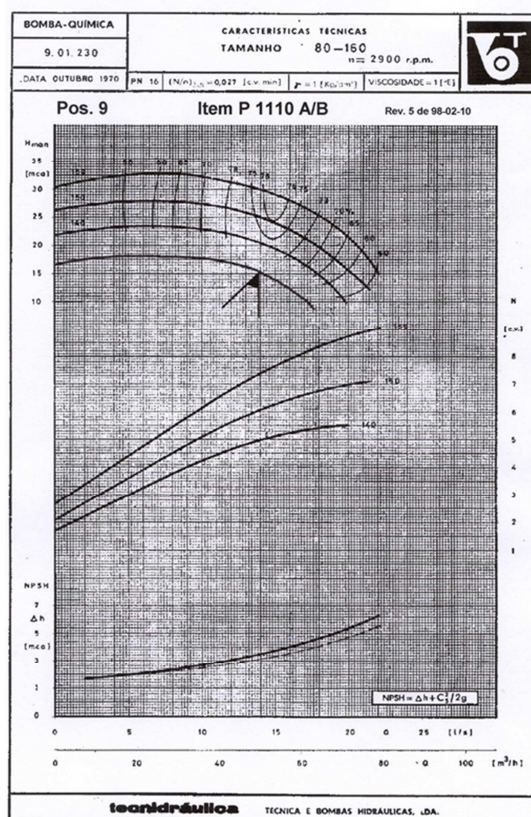


Figura 2.14. Exemplo de um *datasheet* para uma bomba^[9]

NA ÁREA INSTRUMENTAÇÃO/AUTOMAÇÃO

Na área da instrumentação ficou definido com o pacote de engenharia de base:

- **Especificação geral de instrumentação**

(símbolos, materiais de construção, áreas classificadas, tipo de sinal...)

- **Especificação dos instrumentos para consulta**

- Princípio da medida
- Dados de processo e gama de medida
- Tipo ligação ao processo (roscado, flangeado...)
- Tipo de sinal a transmitir (4-20mA; FF...)

- **Especificação geral do sistema de controlo para consulta**

Estas especificações foram desenvolvidas pelo departamento de instrumentação da CUF.

ÁREA DE ELETRICIDADE

Na área da instrumentação ficou definido com o pacote de engenharia de base

- **Especificação geral de eletricidade**

(símbolos, materiais de construção...)

- **Classificação de áreas (Ex, Exx..)**
- **Lista de consumidores elétricos**
- **Especificação de motores elétricos**
- **Especificação dos quadros elétricos/iluminação para consulta**

Estas especificações foram desenvolvidas pelo departamento de eletricidade da CUF.

2.2.2. Pacote engenharia de detalhe

O passo seguinte consistiu na execução do projeto de Engenharia de Detalhe, de onde resultam os projetos de construção civil, instrumentação e eletricidade que permitem efetuar as consultas e posterior adjudicação para iniciar a montagem.

A CUF não dispunha de recursos internos que permitissem, em tempo útil, finalizar este tipo de projeto. Assim, todo o projeto de engenharia de detalhe foi entregue como um pacote a uma empresa da especialidade (uma empresa do grupo CUF, a Aquatro).

A engenharia de detalhe envolveu as seguintes atividades:

NA ÁREA DO PROCESSO

As principais atividades na área do processo foram:

1. Manuais de operação e analítico

Execução dos manuais operatórios da instalação, manuais onde se descrevem os procedimentos normais de operação, as seguranças e procedimentos a seguir em caso de avaria ou paragem imprevista da instalação.

2. Formação dos operadores da fábrica

Com base nos manuais operatórios da instalação foram desenvolvidas várias sessões de formação com os três futuros operadores da unidade quer em sala quer no campo durante a construção da unidade. Estes operadores tiveram também uma participação ativa no comissionamento da unidade.

NA ÁREA DA MECÂNICA

As principais atividades na área da mecânica foram:

1. Projeto mecânico e desenhos de construção

Execução, pela Aquatro dos desenhos definitivos de construção do equipamento cujo dimensionamento foi feito pela CUF.

Estes desenhos são desenhos à escala e incluem os pormenores de construção, como soldaduras, cortes, localização dos suportes, peso, etc, do equipamento e servem de base para a consulta formal dos equipamentos e são utilizados pela construção civil para o projeto das estruturas de suporte e fundações.

Os desenhos do equipamento proprietário como as bombas, o cristalizador ou o secador são fornecidos pelos respetivos fornecedores com a adjudicação do equipamento e ficaram de fora do pacote de engenharia desenvolvido pela Aquatro.

2. Execução dos cadernos de encargos

Desenvolvimento dos pedidos de cotação, fixando as garantias, prazos de entrega e penalidades no fornecimento (por incumprimento de prazos ou performance).

Para os equipamentos mais simples não se executou qualquer caderno de encargos.

3. Consulta preliminar do equipamento crítico

Antecipando a fase da procura, foi realizada nesta fase a consulta formal do equipamento crítico para a execução do projeto de construção civil, já que este necessitava de informações detalhadas sobre dimensões, suportes e peso do equipamento.

4. Implantação final do equipamento

É o passo crítico para a execução do projeto de construção civil e estruturas metálicas.

Na Figura 2.15 encontra-se a implantação final do equipamento da fábrica de ácido sulfanílico da CUF, desenvolvido pela Aquatro.

Figura 2.15. Implantação final do equipamento unidade ácido sulfanílico^[9]

5. Execução do projeto de construção civil

O projeto de construção civil inclui o desenho e projeto mecânico do edifício e estruturas metálicas, cálculo das fundações (lajes, maciços, outros) e infra-estruturas (esgotos, ruas, pavimentos, etc) entre outros. Baseia-se na informação disponível sobre o equipamento, nomeadamente as suas dimensões e peso.

Todo o projeto de construção civil/estruturas foi da responsabilidade da Aquatro. A CUF apenas foi responsável pela supervisão e aprovação final deste.

6. Execução do projeto de Piping

O projeto de *piping* inclui o desenho das isométricas, ou seja, o traçado, à escala e ao pormenor, de toda a tubagem envolvida na instalação e a definição dos MTO (*Material Take Offs*) de tubagens e acessórios.

É com base nestas isométricas, onde se encontra o número de acessórios (válvulas manuais, automáticas, curvas, T's, filtros, etc) que se faz o chamado MTO da tubagem, ou seja, a listagem de todo o material necessário adquirir para o início da montagem. Na Figura 2.16 encontra-se o exemplo de uma das isométricas desenvolvidas para o projeto da fábrica de ácido sulfanílico. Todo o projeto de *piping* foi da responsabilidade da Aquatro. A CUF apenas foi responsável pela supervisão e aprovação final deste. Após a aprovação do projeto de piping da Aquatro por parte da UHDE a CUF procedeu ainda à correção do cálculo preliminar das perdas de carga esperada e, quando necessário, procedeu à alteração da especificação das bombas entretanto já especificadas. Nalguns casos conduziu à alteração do diâmetro do impulsor inicialmente proposto pelo fornecedor.

NA ÁREA DA INSTRUMENTAÇÃO/AUTOMAÇÃO

Com base nos P&I e nas condições de operação definidas nos PFD's, procedeu-se à especificação de consulta da instrumentação e a definição das estratégias de controlo dos diversos parâmetros de condução da instalação. Do projeto de instrumentação resulta o chamado MTO de instrumentos e automação, ou seja, a listagem de todo os instrumentos, acessórios, cabos, etc. necessário adquirir para o início da montagem.

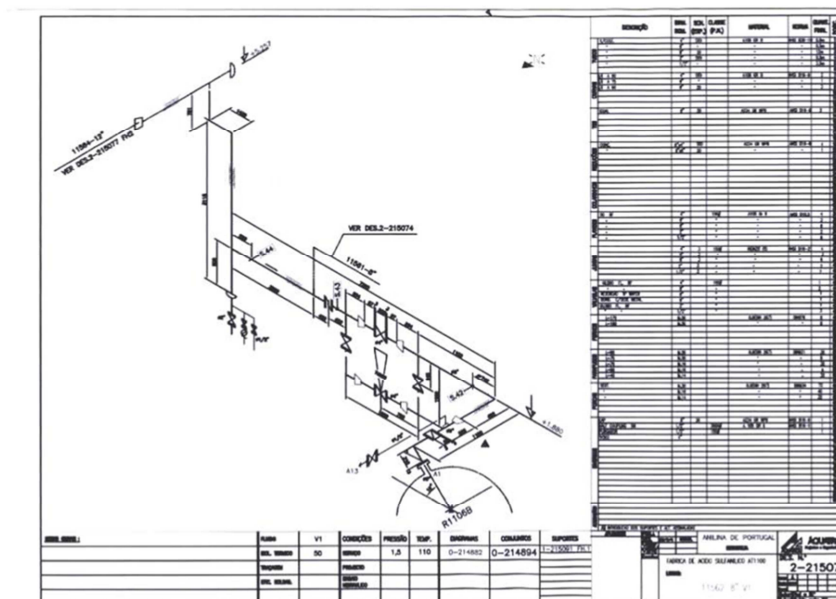


Figura 2.16. Exemplo de uma isométrica^[9]

Como se optou por um sistema de controlo por autómato, nesta fase foi também definida a programação do autómato.

O projeto de instrumentação foi da responsabilidade da Aquatro. Contudo este foi feito em estrita cooperação com a CUF dado que o desenvolvimento dos diagramas lógicos subjacentes à programação do autómato são definidos pela CUF no manual operativo da instalação.

NA ÁREA DA ELETRICIDADE

Incluiu a especificação do quadro elétrico e o respetivo diagrama unifilar onde são representados todas as saídas para os respetivos equipamentos elétricos como as motorizações das bombas, agitadores, etc.

Nesta fase ficou ainda definido quais os equipamentos que teriam de ser ligados a geradores de emergência para poder efetuar o dimensionamento do grupo de emergência. Este último serve para alimentar os equipamentos críticos após um corte de energia. Daqui resulta o chamado MTO de eletricidade, ou seja, a listagem de todo o material elétrico necessário adquirir para o início da montagem.

Todo o projeto de eletricidade foi da responsabilidade da Aquatro. A CUF apenas foi responsável pela supervisão e aprovação final deste.

2.3. Procura

É uma atividade técnico-comercial que consiste no aprovisionamento do equipamento/materiais e serviços necessários para a execução do projeto com base na informação disponibilizada pela execução do pacote de engenharia de detalhe.

Sucedo geralmente após a execução do pacote de engenharia, mas o mais comum, especialmente a nível do equipamento, é suceder em paralelo com esta pois a maior parte das vezes é necessário informação do fornecedor para terminar a engenharia de detalhe.

Idealmente, a procura de serviços de montagem é feita após a execução do pacote de engenharia de detalhe mas geralmente esta é feita à medida que o pacote de detalhe de cada disciplina (construção civil, mecânica, eletricidade, instrumentação e automação) o permita com um certo rigor, dando-se geralmente prioridade aos pacotes de construção civil/mecânica.

Neste projeto a procura incluiu a) adjudicação do equipamento (estático e rotativo), b) adjudicação dos trabalhos de construção civil, c) aquisição do material de tubagem e acessórios, d) aquisição da instrumentação (campo e automação), e) aquisição do material elétrico (quadros/geradores) e f) serviço de montagem nas disciplinas de mecânica, Piping, instrumentação e eletricidade

2.4. Montagem

Nesta fase foi executada a construção da instalação (disciplinas de Construção Civil, mecânica, eletricidade e instrumentação/automação) de acordo com os desenhos e critérios definidos pela engenharia de detalhe.

Em paralelo com a montagem da instalação foram ainda desenvolvidas as seguintes atividades:

- Controlo do progresso da obra
 - Supervisão dos empreiteiros
 - Reuniões periódicas com os empreiteiros
 - Relatórios de progresso
 - Controlo de prazos de execução (análise contínua do “caminho crítico”)
- Discussão e implementação de alterações ao projeto.
- Resolução de imprevistos
- Controlo de custos.

O controlo de prazos e custos foi feito por um departamento de aprovisionamentos especialmente criado para este projeto.

Em paralelo com a montagem decorreu a programação em *off-line* do autómato e a formação dos três futuros operadores da instalação.

Nas figuras abaixo (Figuras 2.17 a 2.19) apresentam-se algumas fotografias da montagem da unidade de ácido sulfanílico da CUF.

2.5. Comissionamento e arranque da unidade fabril

Após a montagem e antes de se proceder à alimentação de matérias-primas foi necessário fazer o chamado *check out* de toda a montagem (que incluía atividades como a verificação das linhas de acordo com a respetiva isométrica, alinhamentos de tubagem, entre outros) e lavar todas as condutas por forma a evitar que resíduos de soldadura ou outros objetos estranhos pudessem danificar a instrumentação de controlo, como válvulas de controlo, caudalímetros, etc.

Ainda antes de iniciar a alimentação de matérias-primas, toda a programação do autómato foi testada com água eliminando o risco de mistura indesejável de diferentes correntes do processo por ex. por uma condição incorreta de abertura de válvulas.

O arranque da instalação foi feito em duas fases. Numa primeira fase, ensaiou-se a produção de ácido sulfanílico bruto, fazendo a sintonização dos diversos controladores e ajustando na prática os parâmetros da reação – pressão, temperatura e duração da fase de cozimento.

O arranque do resto da instalação foi feito gradualmente e no caso dos equipamentos de cristalização e secagem, em presença dos respetivos fornecedores que em operação contínua fizeram as afinações finais do respetivo equipamento.

O arranque esteve longe de decorrer bem. Os principais problemas traduziram-se na corrosão de tubagens e/ou equipamento em diversas partes da instalação e problemas de operação de determinados equipamentos. Estas questões serão abordadas no Capítulo 3.



Demolição do edifício fabril existente



Fundações e muros



Conclusão da estrutura metálica do edifício

Figura 2.17. Fases da montagem da instalação^[8]



Montagem do equipamento



Montagem do equipamento



Corredores de serviço

Figura 2.18. Fases da montagem da instalação^[8]



Figura 2.19. Montagem final da unidade^[8]

3. Afinação do processo

A instalação de ácido sulfanílico arrancou em Dezembro de 1998 com uma configuração muito diferente da atual, prevendo-se uma produção anual de 2,500 toneladas de ácido sulfanílico puro (equivalente a uma produção média semanal de 48 toneladas de ácido sulfanílico).

Sabia-se que a decisão de investir numa instalação como esta, com base apenas em ensaios à escala laboratorial e piloto, no *timing* definido pelo mercado, trazia alguns riscos. Assim sendo, surgiram algumas surpresas a nível da corrosão provocada pelo ácido sulfanílico em solução e a nível da fiabilidade de alguns equipamentos comprados em segunda mão. Para além disso, o comissionamento da instalação de secagem do produto final não correu como o previsto, já que o comportamento do produto à escala industrial mostrou ser significativamente diferente daquele observado à escala piloto.

Estes factos prolongaram significativamente o período de *start up* da fábrica, tendo esta atingido gradualmente ao longo do primeiro ano de laboração apenas 50% da capacidade prevista.

Com efeito, com a configuração original da fábrica, a produção estava limitada a 20t/semana. Os períodos de paragem para reparação da tubagem e equipamento eram elevados, bem como os respetivos custos de manutenção. Além disso, a qualidade do produto final era instável, saindo sistematicamente fora de especificação em termos de cor. Das principais limitações do projeto inicial da instalação há a destacar:

1. PROBLEMAS CORROSÃO DAS LINHAS

A taxa de corrosão de soluções aquosas de ácido sulfanílico é extremamente elevada, sendo o material de construção mais adequado o aço inox 316L. A maior parte das tubagens relacionadas com os ciclos de dissolução foram construídas em aço carbono. Estas sofreram assim um ataque significativo durante todo o período de comissionamento da unidade (Figura 3.1)

2. DILUIÇÃO DO ÁCIDO SULFÚRICO

A diluição do ácido sulfúrico de 98% a 70% provocou uma elevação significativa da temperatura do ácido resultante, tornando o ácido sulfúrico extremamente corrosivo. A corrosão provocada pelo ácido sulfúrico originava uma cor avermelhada no ácido que alimenta os tanques calibrados, um tom também detetado no produto final. Este problema foi parcialmente resolvido após a montagem de um permutador de calor após o misturador estático (não considerado no desenho

original da instalação).

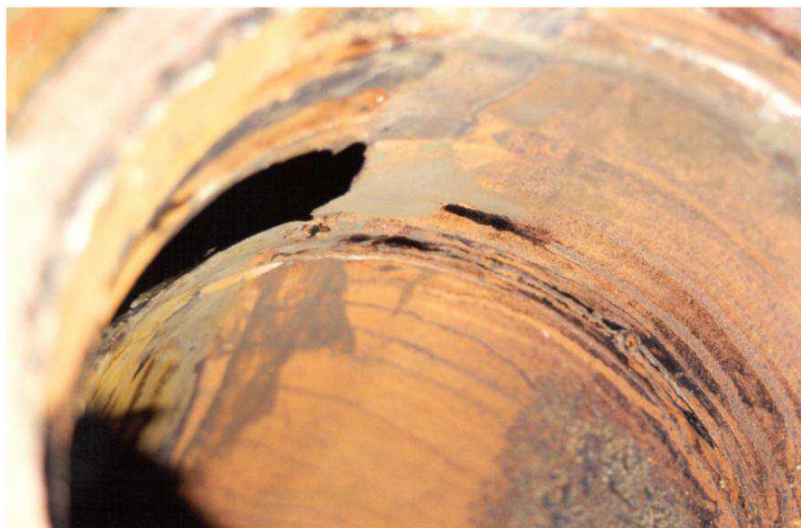


Figura 3.1. Pormenor da corrosão das tubagens em aço carbono^[8]

3. COLORAÇÃO DO PRODUTO FINAL

Após os primeiros ciclos de operação verificou-se uma oxidação significativa das águas mães ao longo de todo o circuito do processo provocando uma coloração significativa destas águas. Ao contrário do que os testes laboratoriais indicavam a quantidade de carvão utilizado nos tanques de dissolução o carvão ativado não conseguia por si só eliminar esta coloração das águas provocando uma produção significativa de ácido sulfanílico fora de especificação em termos de cor.

4. FILTRO PRENSA

O filtro prensa adquirido em segunda mão apresentou muitos problemas de vedação entre as placas criando uma perda significativa de filtrado (cuja fração de ácido sulfanílico rondava os 6%), logo, de produção (Figura 3.2).

5. COLUNA DE STRIPPING

Após os primeiros ciclos de produção concluiu-se que a coluna de *stripping* não tinha capacidade para remover a anilina em excesso das águas mãe. Estudos posteriores mostraram que em meio ácido a anilina forma um sal, impossível de destilar. Assim, a coluna foi colocada fora de serviço e o teor de anilina do produto final regulado por purgas intermitentes das águas mãe do processo.



Figura 3.2. Pormenor da deficiente vedação entre placas filtro prensa adquirido em 2ª mão^[8]

Estas purgas levavam obrigatoriamente a uma perda inesperada de produção visto que estas águas mãe continham ainda cerca de 2% em peso de ácido sulfanílico.

6. CRISTALIZADOR

Devido às diferenças significativas na estrutura e dimensões dos cristais obtidos pelos ensaios piloto realizados pela HPD Evatherm (a empresa responsável pelo dimensionamento do sistema de cristalização do ácido sulfanílico puro) e aqueles que se vieram a obter no sistema de cristalização industrial, a eficiência do sistema de decantação interno do cristalizador mostrou-se aquém do esperado pelos testes. Isto provocou um arrastamento significativo de sólidos para o tanque de recirculação de água mãe, um tanque que não estava preparado para o manuseamento de sólidos (ver Figura 3.3).

7. CENTRÍFUGA-SECADOR

Após o comissionamento do sistema centrífuga/secador concluiu-se que a centrífuga não conseguia reproduzir os valores especificados de humidade residual na altura da consulta do equipamento. Isto por haver uma quebra significativa de cristais no interior da centrífuga. Variando os parâmetros de operação, sugeridos pelo fabricante, não se conseguiu uma melhoria significativa no valor de humidade residual. Devido a esta quebra significativa dos cristais, o secador não operava como um secador de leiteo fluidizado uma vez que parte significativa do produto andava em circuito fechado, deixando o secador não pelo circuito normal mas sim pelo seu filtro de mangas, o que originava um encravamento constante da descarga do ciclone e do

filtro de mangas.

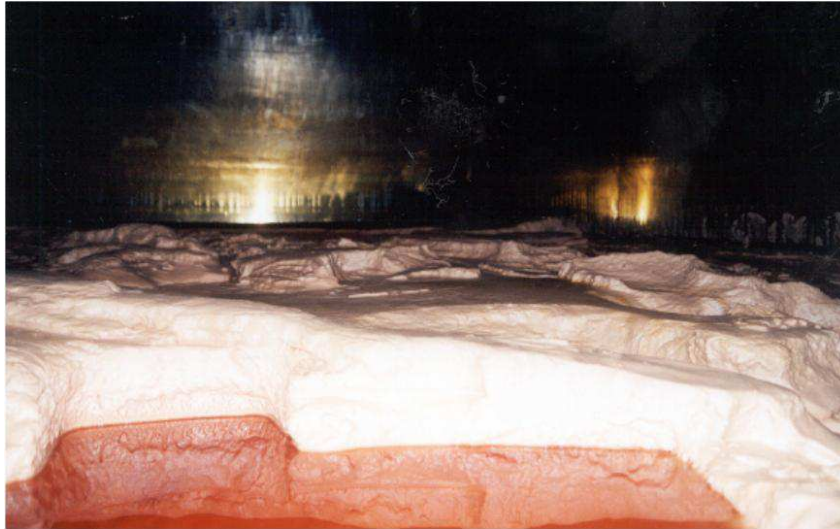


Figura 3.3. Pormenor da acumulação de cristais no interior do tanque recirculação de água mãe^[8]

As limitações referidas atrás impuseram que no decorrer dos dois primeiros anos de laboração fossem feitas alterações significativas na instalação por forma a melhorar, quer a capacidade desta, quer a qualidade do produto final tornando-o no “melhor ácido sulfanílico do mercado”, nas palavras do nosso *trader*. Destas ações destacam-se:

- Durante o ano de 1999 otimizaram-se os parâmetros de controlo da pré reação e reação de modo a tentar estabilizar a qualidade do ácido sulfanílico bruto produzido. O controlo da quantidade de ácido sulfúrico por ciclo de reação deixou de ser por volume mas por peso;
- O problema da coloração das águas mãe apenas foi resolvido pela adição de um agente anti-oxidante aos tanques de dissolução. Depois de testar a eficiência de diversos agentes anti-oxidantes, optou-se pela utilização de ácido cítrico;
- O problema de vedação do filtro prensa apenas ficou resolvido pela aquisição de um equipamento novo, posto ao serviço durante o ano de 1999;
- Em Julho 1999 o problema do arrastamento de cristais para o tanque de recirculação das águas mãe foi resolvido pela instalação de um decantador entre o cristalizador e este tanque (este decantador foi reaproveitado da antiga instalação de adubos da ADP). A montagem do decantador resolveu o problema do arrastamento de sólidos para o tanque de águas mães. No entanto, a material de construção deste decantador (fibra de vidro) não se mostrou o mais adequado e a regulação do nível de sólidos, para a capacidade nominal de instalação, mostrou ser muito difícil, provocando uma acumulação

significativa de sólidos no seu interior;

- Ainda durante o ano de 1999 iniciou-se o estudo à escala laboratorial da reação de sulfonação da anilina com ácido sulfúrico concentrado, com resultados bastantes animadores;
- Em 2000 foram adquiridas mais três tremonhas de ácido sulfanílico bruto, que permitiram colmatar a falta de produção no primeiro turno da semana;
- Em Junho de 2000 instalou-se um permutador de calor para aquecimento das águas mães do processo antes da sua recirculação aos tanques de dissolução. Isto permitiu uma redução em cerca de 1h na duração dos ciclos de dissolução;
- Em Julho de 2000 alterou-se a filosofia da pré-reação, substituindo-se o H_2SO_4 90% por H_2SO_4 98%. Esta alteração permitiu:
 - Reduzir os custos de manutenção, eliminando o sistema de diluição de H_2SO_4 ;
 - Uniformizar a qualidade do sulfato de anilina formado no pré reator;
 - Reduzir os tempos de reação criando uma capacidade instalada de ácido sulfanílico bruto, adicional;
 - Eliminar os tempos mortos de diluição do H_2SO_4 (por vezes de 12h) contribuindo igualmente para um aumento da capacidade de produção de ácido sulfanílico bruto.
- Em paralelo, foi-se procedendo à alteração gradual do material de construção de equipamento e tubagem refletindo-se numa redução do número de paragens para reparação e respetivos custos;
- Passagem para o regime de laboração de 7 dias/semana com paragem de 16 horas à 5ª feira.

A partir do segundo semestre de 2000, face a estas alterações à configuração original da instalação, a capacidade da instalação passou de uma produção média de 20t/semana (metade fora de especificação) para as 35 t/semana (produzindo ácido sulfanílico puro sempre dentro da especificação).

Em Julho de 2000 foi tomada a decisão de expandir a capacidade da instalação mediante a instalação de um terceiro tanque de dissolução, permitindo assim um aumento da capacidade instalada da fábrica para as 55 t/semana (equivalente a 2 600 t/ano).

A instalação deste tanque, em Dezembro 2000 permitiu detetar outros estrangulamentos à capacidade da unidade, sendo os mais críticos:

- Tempos de reação de cozimento: o desgaste elevado das pás do reator/moinho

provocava um aumento gradual do tempo de cozimento pela acumulação significativa de produto nas paredes, limitando a taxa de transferência de calor e assim a velocidade da reação. Este problema foi solucionado, em Dezembro 2001 pela instalação de um quinto reator de cozimento, associado a um 2º pré-reator;

- Operação do novo filtro prensa: a operação do novo filtro prensa veio resolver o problema da correta vedação entre as placas. Contudo, verificava-se por diversas vezes um comportamento irregular no enchimento da prensa. Isto levava a que muitas vezes se atingisse o limite de pressão alta de operação, apenas em duas filtrações (o filtro foi dimensionado para ser aberto apenas de 8 em 8 filtrações) o que obrigava à interrupção da filtração em curso e conseqüente redução do regime de operação, por falta de alimentação ao cristalizador. A substituição desta prensa por um filtro de velas, em Março de 2002 eliminou este estrangulamento permitindo ainda um aumento da capacidade instalada da fábrica para as 4,000 t/ano;
- Operação do decantador de fibra: o material de construção (fibra de vidro) do decantador de fibra instalado em 1999 não se mostrou o mais adequado ao processo em questão. Ensaios de laboratório mostram que a área de decantação parece ser a adequada (se não superior à necessária). É a não existência de raspadores nas paredes cónicas que faz com que a acumulação de sólidos nessa zona seja significativa, com a conseqüente perda de produção visto após a limpeza, este produto não ser reaproveitado, encontrando-se neste momento acumulado no parque de resíduos sólidos. A CUF viveu com este problema muitos anos, tendo-se apenas substituído o decantador original em fibra por um de polipropileno mas mais recentemente, em 2014, foi instalado um outro tipo de decantador (decantador de lamelas) que permitiu ultrapassar o problema da acumulação de sólidos no interior do decantador de fibra.

A unidade de ácido sulfanílico continua hoje em operação, com uma capacidade instalada de 4,000 t/ano tendo sofrido já diversas modificações à medida que o conhecimento do processo foi crescendo mas, não deixa de ser uma instalação difícil devido ao manuseamento de sólidos, e especialmente, sólidos corrosivos

4. Conclusões

No âmbito de uma estratégia de diversificação da produção de orgânicos em Estarreja, a CUF, então Anilina de Portugal, SA, iniciou, em 1993 um estudo técnico para a eventual produção, em Estarreja, de ácido sulfanílico. Devido à falta de *know how* interno e informação sobre os processos industriais de fabrico de ácido sulfanílico, todo o processo foi estudado à escala laboratorial e piloto mediante a construção de unidades piloto de reação, dissolução e filtração. Estes ensaios permitiram desenvolver os diagramas de processo assim como resolver os balanços de material e de energia da unidade industrial e por fim a especificação técnica do seu equipamento.

Estes dados estiveram na base do estudo de viabilidade económica que levou, em 1995, à decisão de investimento por parte da então Anilina de Portugal, SA. Após uma decisão favorável de investimento, a instalação de ácido sulfanílico arrancou em Dezembro de 1998 com uma configuração muito diferente da actual, prevendo-se uma produção anual de 2,500 toneladas de ácido sulfanílico puro.

Sabia-se que a decisão de investir numa instalação como esta, com base apenas em ensaios à escala piloto e laboratorial, no *timing* definido pelo mercado, trazia alguns riscos. Assim sendo, surgiram algumas surpresas a nível da corrosão provocada pelo ácido sulfanílico em solução e a nível da fiabilidade de algum equipamento comprado em segunda mão. Para além disso, o comissionamento da instalação de secagem do produto final não correu como o previsto, já que o comportamento do produto à escala industrial mostrou ser significativamente diferente do previsto à escala piloto. Estes factos prolongaram significativamente o período de *start up* da fábrica.

Com a configuração original da fábrica, a produção estava limitada a 20t/semana (metade fora de especificação). Os períodos de paragem para reparação da tubagem e equipamento eram elevados, bem como os respetivos custos de manutenção. Além disso, a qualidade do produto final era instável, saindo sistematicamente fora de especificação em termos de cor. À medida que o conhecimento do processo foi crescendo foram realizadas diversas modificações na fábrica que culminaram com a montagem de um filtro de velas, em Março de 2002 e de um decantador de lamelas já em 2014, conseguindo-se assim uma capacidade instalada de 4,000 t/ano.

A unidade de ácido sulfanílico continua hoje em operação, com uma capacidade instalada de 4,000 t/ano mas, não deixa de ser uma instalação difícil devido ao manuseamento de sólidos, e especialmente, sólidos corrosivos.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Feyo de Azevedo, S.; Indústria Química: Identidade, relevância e futuro, *Ingenium II Série* **87**, 20-22, (Maio/Junho 2005).
- [2] Heaton, A. *The Chemical Industry, 2nd Ed.*; Blackie Academic & Professional: New York, 1994.
- [3] Brandão de Brito, J.M.; Heitor, M.V. e Rollo, M.F. *Engenho e Obra: Uma abordagem à História da Engenharia em Portugal no Século XX*; Dom Quixote, 2003.
- [4] Teixeira, D. “Análise Estratégica do Cluster Petrolífero/Petroquímico Português”, Departamento Engenharia e Gestão – Instituto Superior Técnico de Lisboa, 2010 (Tese de Mestrado em Engenharia e Gestão Industrial).
- [5] CUF; História da CUF [consultado em 14 de Agosto 2015]
Disponível em URL: <http://www.cuf.pt/irj/cuf/pt/cuf/historia>
- [6] Apresentação Institucional da CUF.
- [7] Kirk, R.E., Othmer, D.F., Kroschwitz, J.I e Howe-Grant, M. *Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Ed.*; Wiley, 1995.
- [8] Arquivo Fotográfico da CUF, Estarreja.
- [9] Arquivo Técnico da CUF, Estarreja.
- [10] Coulson J.M. e Richardson, J.F. *Tecnologia Química, Vol. 6*; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 1989.