



**Patrícia Isabel Duarte Santos**      **Estudo da absorção de formaldeído na produção de concentrados de ureia-formaldeído**



**Patrícia Isabel Duarte Santos**      **Estudo da absorção de formaldeído na produção de concentrados de ureia-formaldeído**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação do Engenheiro Eugénio Gonçalves Aires, Responsável de Produção da Bresfor – Indústria do Formol, S.A.

*"This is not the end. It is not even the beginning of the end. But it is the end of the beginning."* – Winston Churchill

## **o júri**

presidente

**Professor Doutor Carlos Manuel Silva**

Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professor Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas**

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

## **Agradecimentos**

Em primeiro lugar, gostaria de expressar a minha gratidão pela oportunidade de realizar uma dissertação em ambiente empresarial com uma ligação tão forte a diversos temas abordados durante o curso de Engenharia Química. De facto, foi uma experiência muito desafiante e enriquecedora, que ficou marcada não só pelos conhecimentos que adquiri, mas também por todas as pessoas que, de alguma forma, me ajudaram a superar todas as dificuldades. Por este motivo, desejo expressar os meus sinceros agradecimentos:

À Professora Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, pela sua orientação, apoio incondicional e disponibilidade ao longo de todo o percurso.

Ao Engenheiro Eugénio Gonçalves Aires, pela simpatia e pela forma incansável com que sempre se dispôs a ajudar-me durante a realização da dissertação.

Ao Engenheiro Fernando Gabriel Dias de Pina Mendes que possibilitou a realização desta dissertação na Bresfor – Indústria do Formol, S.A.

A todos os colaboradores da Bresfor – Indústria do Formol, S.A. pela excelente integração na empresa e por todos os conhecimentos que me transmitiram.

Ao Miguel que esteve sempre presente para me apoiar nos bons e nos maus momentos com uma paciência, um carinho e uma amizade intermináveis.

À Isabel Alves por toda a ajuda, disponibilidade e, principalmente, pelos incentivos e palavras amigas.

Por último, aos meus amigos e familiares, especialmente aos meus pais e à minha irmã, pelo apoio incondicional ao longo de todo o curso.

## palavras-chave

Absorção reativa, concentrados de ureia-formaldeído, formaldeído, modelação, simulação

## Resumo

Estudou-se o processo de produção de concentrados de ureia-formaldeído (soluções aquosas de formaldeído estabilizadas com ureia) da Bresfor – Indústria do Formol, S.A., visando, principalmente, o desenvolvimento de um modelo para a etapa de absorção que, mais tarde, permita a sua otimização com o objetivo de reduzir o caudal de efluente aquoso enviado para a estação de tratamento de resíduos industriais dos municípios da ria de Aveiro (SIMRIA). Sendo este um processo de separação acompanhado por reações químicas, numa primeira fase, foram analisados modelos teóricos para a absorção reativa e recolhidos dados cinéticos e de equilíbrio líquido-vapor publicados na literatura para sistemas semelhantes. Na fase seguinte usou-se um simulador comercial de processos químicos (*Aspen Plus*), de modo a testar a validade do modelo considerado. Devido ao elevado número de variáveis e à complexidade do sistema, nas primeiras simulações não se considerou a presença de ureia. Como os resultados obtidos foram compatíveis com a realidade industrial, esta abordagem permitiu validar a metodologia utilizada nas simulações.

Posteriormente, simulou-se a absorção de formaldeído na presença de ureia. Os resultados obtidos nestas simulações pioneiras revelaram que, apesar de se terem alterados parâmetros relacionados com o equilíbrio de fases e a cinética das reações químicas, não é possível modelar com rigor a absorção de formaldeído numa solução aquosa de ureia. Esta abordagem ao tema possibilitou a identificação das dificuldades e limitações associadas à complexidade do sistema e à importância de obter dados experimentais para a correta caracterização do sistema. Assim, como trabalho futuro recomenda-se a realização de experiências laboratoriais que permitam o estudo da cinética das reações químicas e do equilíbrio líquido-vapor de sistemas multicomponente contendo formaldeído, água e ureia. Estas investigações fornecerão os dados cinéticos e termodinâmicos necessários para colmatar as lacunas identificadas. Assim, espera-se que o reajustamento do modelo desenvolvido permita não só uma melhor compreensão do processo, mas também a sua otimização.

**Keywords**

Formaldehyde, modeling, reactive absorption, simulation, urea-formaldehyde concentrates

**Abstract**

The production of urea-formaldehyde concentrates (aqueous formaldehyde solutions stabilized with urea) in Bresfor – Indústria do Formol, S.A. was studied, aiming, mainly, the development of a model for the absorption stage. Later, this model will allow the optimization of the process with the objective of reducing the flow of aqueous effluent sent to the industrial waste treatment plant of the municipalities of Ria de Aveiro (SIMRIA). This is a separation process accompanied by chemical reactions so, in the first stage, it was necessary to analyze theoretical models for reactive absorption and to collect the respective kinetic and liquid-vapor equilibrium data from publications available in the literature for similar systems. In the following stage a commercial simulator of chemical processes (*Aspen Plus*) was used, in order to test the validity of the model considered. Due to the high number of variables and the complexity of the system, the presence of urea was not considered in this first set of simulations. As the results obtained were compatible with the industrial reality, this approach validated the simulation methodology.

Subsequently, the absorption of formaldehyde was simulated in the presence of urea. The results obtained in these pioneering simulations revealed that, although the parameters related to phase equilibrium and kinetics of chemical reactions were altered, it is not possible to model, rigorously, the absorption of formaldehyde in an aqueous solution of urea. However, this approach enabled the identification of difficulties and limitations associated with the complexity of the system and highlighted the importance of obtaining experimental data for the correct characterization of the system. Consequently, as future work, it is recommended to perform laboratory experiments to study the kinetics of the chemical reactions and the liquid-vapor equilibrium of multicomponent systems containing formaldehyde, water and urea. These investigations will provide the kinetic and thermodynamic data necessary to mitigate the identified gaps. It is expected that the readjustment of this model will allow not only the comprehension of the process, but also its optimization.

# ÍNDICE

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Nomenclatura .....	xi
1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Bresfor – Indústria do Formol, S.A. ....	2
2. Formaldeído e concentrados de ureia-formaldeído (UFC).....	3
2.1. Formaldeído.....	3
2.1.1. Propriedades físicas e químicas.....	4
2.1.2. Processos de produção.....	6
2.1.2.1. Processos com catalisadores à base de prata .....	8
2.1.2.2. Processos com catalisadores à base de óxidos metálicos .....	9
2.2. Concentrados de ureia-formaldeído (UFC).....	10
3. Modelação da absorção de formaldeído na produção de UFC.....	13
3.1. Produção de UFC 80 na Bresfor.....	13
3.2. Absorção reativa.....	17
3.3. Sistemas aquosos de formaldeído.....	21
3.4. Sistemas aquosos de ureia-formaldeído (UF).....	24
3.5. Introdução ao <i>Aspen Plus</i> .....	28
4. Simulação da absorção de formaldeído na produção de UFC.....	31
4.1. Primeira abordagem à simulação da produção de soluções aquosas de formaldeído.....	31
4.2. Primeira abordagem à simulação da produção de UFC 80 .....	36
4.2.1. Abordagem “Ureia A” .....	37
4.2.2. Abordagem “Ureia B” .....	42
4.3. Segunda abordagem à simulação da produção de soluções aquosas de formaldeído.....	44
4.4. Segunda abordagem à simulação da produção de UFC 80 .....	46
5. Conclusões e trabalho futuro .....	49
Bibliografia.....	51
Anexo A: Parâmetros do modelo de equilíbrio líquido-vapor para misturas aquosas de formaldeído .....	55



# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 1 – Procura mundial de formaldeído por derivado, segundo os dados recolhidos num estudo de mercado realizado em 2015 <sup>[4]</sup> .....	4
Figura 2 – Reações que ocorrem nas soluções aquosas de formaldeído. ....	6
Figura 4 – Diagrama simplificado do processo de produção de formaldeído através da oxidação do metanol com ar, utilizando um catalisador de prata <sup>[2]</sup> .....	8
Figura 5 – Diagrama simplificado do processo de produção de formaldeído por da oxidação do metanol com ar, utilizando um catalisador à base de óxidos metálicos <sup>[2]</sup> .....	9
Figura 6 – Viscosidade do UFC em função da fração de matéria reativa (U+FA) presente na solução, de acordo com a informação processual da Bresfor.....	11
Figura 7 – Representação esquemática das várias etapas do processo de fabrico de UFC 80 na Bresfor.....	14
Figura 8 – Coluna resultante de uma junção hipotética das colunas T-1 e T-2.....	16
Figura 9 – Modelo dos dois filmes utilizado para descrever a transferência de massa na interface gás-líquido <sup>[17]</sup> .....	18
Figura 10 – Esquema do equilíbrio químico e líquido-vapor para soluções aquosas de formaldeído (FA) <sup>[25]</sup> .....	22
Figura 11 – Esquema das principais etapas de uma simulação no Aspen Plus.....	28
Figura 12 – Reações consideradas no “Formaldehyde-Methanol-Water Data Package”.....	29
Figura 13 – Diagrama processual considerado nas simulações da produção de soluções aquosas de formaldeído com uma única coluna resultante da junção hipotética das colunas T-1 e T-2. ....	33
Figura 14 – Perfis de temperatura e de composição no interior da coluna T-1+T-2 obtidos na simulação realizada através da primeira abordagem ao sistema formaldeído-água, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.....	34
Figura 15 – Diagrama processual considerado nas simulações da produção de soluções aquosas de formaldeído com duas colunas.....	35
Figura 16 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da primeira abordagem ao sistema formaldeído-água, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.....	36
Figura 17 – Grupos UNIFAC NH <sub>2</sub> e CONH <sub>2</sub> , subgrupos, número de grupo e a indicação das variantes do método UNIFAC onde podem ser utilizados. ....	37

Figura 18 – Diagrama processual considerado nas simulações da produção de UFC 80 com uma única coluna resultante da junção hipotética das colunas T-1 e T-2. ....	38
Figura 19– Diagrama processual considerado nas simulações da produção de UFC 80 com duas colunas.....	38
Figura 20 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da abordagem “Ureia A”, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa. ....	39
Figura 21 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos nas simulações realizadas através da abordagem “Ureia A” com a formação de MMU (simulação (1)) e de DMU (simulação (2)), onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa. ....	41
Figura 22 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da abordagem “Ureia B”, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa. ....	43
Figura 23 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da segunda abordagem ao sistema formaldeído-água, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.....	45
Figura 24 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos nas simulações de produção de UFC com o método UNIQUAC, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.....	46

# ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela 1 – Propriedades físicas do formaldeído monomérico <sup>[2]</sup> . .....	5
Tabela 2 – Características dos principais processos de produção de formaldeído <sup>[2], [3], [7]</sup> .....	7
Tabela 3 – Valores típicos das temperaturas, pressões, caudais e frações mássicas das correntes envolvidas na etapa de absorção (ver Figura 8) para os processos de produção de formol e de UFC. ....	16
Tabela 4 – Compostos químicos envolvidos nas reações de metilolação entre o formaldeído e a ureia. ....	26
Tabela 5 – Parâmetros do modelo cinético desenvolvido por Steinhof et al. <sup>[36]</sup> .....	27
Tabela 6 – Frações mássicas e caudais mássicos e molares da corrente UF obtidos nas simulações realizadas através da abordagem “Ureia A” e a respetiva comparação com os dados das colunas industriais utilizados como referência. ....	40
Tabela 7 – Comparação entre as fórmulas, estruturas químicas, massas moleculares e divisão em grupos UNIFAC das moléculas de ureia e de acetamida. ....	42
Tabela 8 – Frações mássicas e caudais mássicos e molares da corrente UF obtidos nas simulações realizadas através da abordagem “Ureia B” e a respetiva comparação com os dados das colunas industriais utilizados como referência. ....	44
Tabela 9 – Frações mássicas e caudais mássicos e molares da corrente UF obtidos nas simulações realizadas com o método UNIQUAC e a respetiva comparação com os dados das colunas industriais utilizados como referência.....	47
Tabela A.1 - Grupos UNIFAC para os componentes presentes nas soluções aquosas de formaldeído <sup>[20]</sup> .....	55
Tabela A.2 – Parâmetros de volume (r) e de área (q) UNIFAC para os componentes presentes nas soluções aquosas de formaldeído <sup>[20]</sup> .....	56
Tabela A.3– Parâmetros de interação UNIFAC $A_{i,j}/K$ <sup>[20]</sup> .....	56
Tabela A.4 – Informação termodinâmicas do sistema formaldeído-água-metanol <sup>[25]</sup> .....	57
Tabela A.5 – Coeficientes da equação de Antoine ( $\ln P^S = a_1 + a_2/(T + a_3)$ ) para as pressões de vapor dos componentes puros, onde T(K) e $P^S$ (kPa) <sup>[25]</sup> .....	57

# NOMENCLATURA

---

$a^l$	Área de contacto específica ( $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ )
$A_c$	Área de secção reta da coluna ( $\text{m}^2$ )
$A$	Fator pré-exponencial
$c$	Concentração molar ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$C_p$	Capacidade calorífica molar ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
$D$	Difusividade de Maxwell-Stefan ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$d$	Força motriz do transporte mássico ( $\text{m}^{-1}$ )
$E_a$	Energia de ativação ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta H$	Varição da entalpia ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$h$	Entalpia molar ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$G$	Caudal molar de gás ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\Delta G$	Varição da energia livre de Gibbs ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$k^+$	Constante cinética da reação direta
$k^-$	Constante cinética da reação inversa
$K$	Constante termodinâmica de equilíbrio químico (Adimensional)
$L$	Caudal molar de líquido ( $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$l$	Coordenada axial (m)
$N$	Fluxo molar ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$n_c$	Número de componentes (Adimensional)
$n_{\text{máx}}$	Número máximo de reações consideradas (Adimensional)
$P$	Pressão (Pa)
$Q$	Fluxo de calor ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ )
$R$	Constante universal dos gases perfeitos = $8,3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$r$	Velocidade da reação ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\Delta S$	Varição entropia ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$T$	Temperatura (K)
$w$	Fração mássica (Adimensional)
$x$	Fração molar na fase líquida (Adimensional)
$y$	Fração molar na fase gasosa (Adimensional)
$z$	Coordenada normal (m)

## LETRAS GREGAS

$\gamma$	Coefficiente de atividade (Adimensional)
$\delta$	Espessura do filme (m)
$\phi$	Fração de retenção ( <i>hold-up</i> ) volumétrica (Adimensional)
$\mu$	Potencial químico ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

## ÍNDICES

°	Padrão
B	<i>Bulk</i>
c	Combustão
f	Formação
G	Fase gasosa
i	Componente ou reação i
I	Interface
j	Componente ou reação j
L	Fase líquida
n	Número de cadeias de repetição
r	Reação
ref	Referência
s	Saturação
v	Vaporização

## SIGLAS E ABREVIATURAS

aDMU	1,1-Dimetilol ureia
CS	Secção da coluna
CW	Água de refrigeração
DMU	1,3-Dimetilol ureia
ECS	Sistema de Controlo de Emissões ( <i>Emission Control Sistem</i> )
FA	Formaldeído
HEPT	Altura equivalente para um andar teórico ( <i>Height Equivalent to a Theoretical Plate</i> )
HF	Hemiformal

HF <sub>n</sub>	Polioximetileno hemiformais
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada ( <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> )
ME	Metanol
MG	Metileno Glicol
MG <sub>n</sub>	Polioximetileno glicóis
MMU	Monometilol ureia
MUH <sub>1-n</sub>	Hidroximetoximetilol ureia ou metilolureia hemiformal
NMR	Ressonância Magnética Nuclear ( <i>Nuclear magnetic resonance</i> )
SIMRIA	Saneamento Integrado dos Municípios da Ria de Aveiro
TMU	Trimetilol ureia
U	Ureia
UF	Ureia-formaldeído
UFC	Concentrado de ureia-formaldeído ( <i>Urea-formaldehyde concentrate</i> )
UNIFAC	<i>Universal Quasichemical Functional group Activity Coefficients</i>
UNIQAC	<i>Universal Quasichemical</i>
V	Vapor
W	Água

# 1. INTRODUÇÃO

---

## 1.1. ENQUADRAMENTO

A Bresfor – Indústria do Formol é uma empresa do grupo Finsa que se dedica principalmente ao fabrico e comercialização de soluções aquosas e resinas à base de formaldeído. Uma das metas definidas pela empresa é a melhoria contínua dos seus processos, de forma a torná-los mais sustentáveis e economicamente rentáveis. No caso particular da produção de concentrados de ureia-formaldeído (UFC), um dos objetivos seria a redução do caudal do único efluente aquoso enviado para a estação de tratamento de resíduos industriais dos municípios da ria de Aveiro (SIMRIA). Este objetivo requer a alteração das condições de operação da etapa de absorção de formaldeído, sendo assim vantajoso recorrer a um simulador de processos industriais. Usualmente, são realizadas simulações a partir de um modelo matemático rigoroso e robusto, que represente adequadamente a realidade industrial para a otimização das condições operatórias e validação das alterações propostas.

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito do estudo da absorção de formaldeído na produção de UFC, propondo-se uma primeira abordagem para a sua modelação e simulação com recurso ao simulador de processos químicos *Aspen Plus*. Assim, em primeiro lugar, serão apresentados e analisados todos os modelos teóricos e os parâmetros considerados para a formação do modelo representativo deste processo. De seguida, serão descritos os procedimentos necessários para a sua implementação no simulador. Por fim, face aos resultados obtidos nos vários cenários considerados, serão propostas melhorias ao modelo, para que, no futuro, seja possível efetuar as otimizações desejadas.

## **1.2. BRESFOR – INDÚSTRIA DO FORMOL, S.A.**

Face ao crescimento do setor dos derivados da madeira no início dos anos 70, em 1971 foram propostos e aprovados dois projetos distintos para produção de formaldeído em Portugal. As empresas detentoras dessas licenças, a E. Brunner e a Resiquímica, fundiram-se e criaram a Bresfor – Indústria do Formol S.A. em 1973, com a colaboração da Foresa. A seleção da localização da fábrica da Bresfor teve em conta a minimização dos custos de transporte do produto para os clientes, a facilidade do abastecimento das matérias-primas via navio tanque e a disponibilidade de água e energia necessárias para os processos, tendo-se assim escolhido a Gafanha da Nazaré devido à proximidade do porto de Aveiro <sup>[1]</sup>.

Durante a década de 70 as vendas e a rentabilidade da Bresfor estavam fortemente condicionadas pela evolução do mercado nacional do formaldeído. Até 1982, data de fundação da atual DOW Portugal, este mercado era constituído quase exclusivamente pela indústria dos aglomerados de madeira <sup>[1]</sup>.

Em 1996, a Foresa, pertencente ao grupo Finsa, adquiriu a totalidade do capital da Bresfor e definiu uma nova estratégia que visava a entrada em novos mercados. Nesta fase, deu-se a expansão da fábrica de formaldeído para aumentar a sua capacidade de produção e a construção de uma nova fábrica de resinas <sup>[1]</sup>.

Atualmente, a Bresfor conta com 45 colaboradores e dedica-se ao fabrico e comercialização de soluções aquosas de formaldeído (também conhecidas como formol ou formalina), concentrados de ureia-formaldeído (UFC 80), *AdBlue* (soluções aquosas de ureia utilizadas na indústria automóvel), resinas sintéticas de ureia-formaldeído e melamina-ureia-formaldeído <sup>[1]</sup>.



## 2. FORMALDEÍDO E CONCENTRADOS DE UREIA-FORMALDEÍDO (UFC)

---

### 2.1. FORMALDEÍDO

O formaldeído ou metanal, segundo a nomenclatura IUPAC, é um composto orgânico com fórmula química  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ , sendo o primeiro membro da série dos aldeídos alifáticos. Foi sintetizado pela primeira vez em 1859 pelo russo Aleksandr Butlerov, no entanto, apenas foi identificado como formaldeído em 1867, quando o alemão August Wilhelm von Hofmann o preparou colocando metanol e ar em contacto com uma espiral de platina <sup>[2], [3]</sup>. A sua produção a nível industrial tornou-se possível em 1882, quando o alemão Bernhard Tollens descobriu um método para regular a razão entre o metanol e o ar alimentado, controlando assim o rendimento da reação <sup>[2], [3]</sup>. Nas décadas seguintes foram realizados vários estudos que promoveram o aumento das dimensões das instalações industriais, dos seus rendimentos e das suas eficiências, tendo-se tornado um dos produtos mais investigados e importantes da indústria química, devido ao seu baixo custo, elevada pureza e à variedade de reações que permite realizar. Hoje em dia, o formaldeído é utilizado produzir a uma série de compostos químicos, ilustrando-se na Figura 1 a procura de formaldeído para os derivados mais procurados a nível mundial, segundo o estudo de mercado realizado em 2015 <sup>[2]-[5]</sup>.

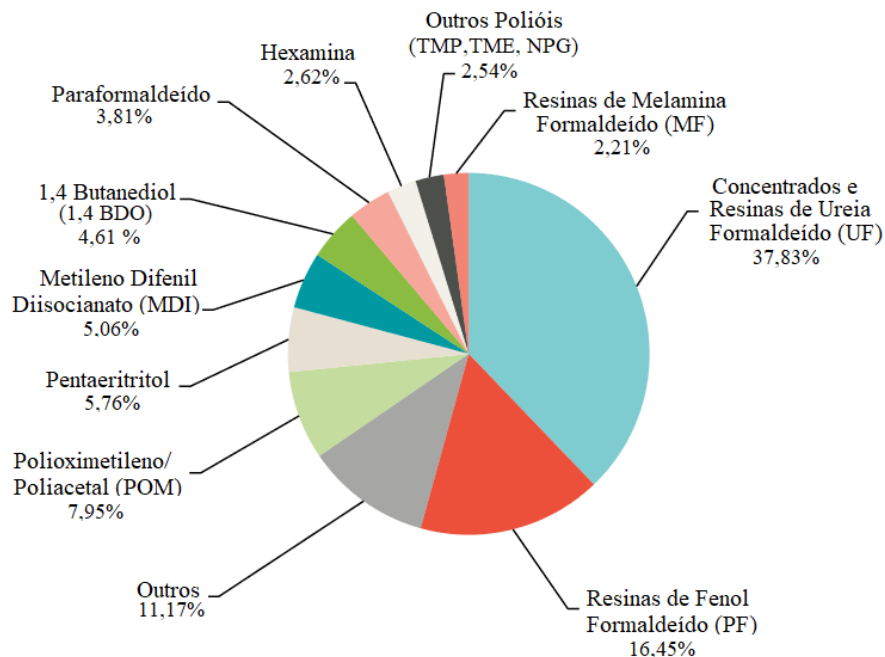


Figura 1 – Procura mundial de formaldeído por derivado, segundo os dados recolhidos num estudo de mercado realizado em 2015 [4].

O mercado de formaldeído é altamente atrativo, uma vez que os compostos derivados são utilizados direta ou indiretamente em mais de 50 ramos da indústria para o fabrico de outros produtos químicos, intermediários ou de consumo final. De facto, em 2015 foram produzidas e vendidas mais de 17 Mton de formaldeído a nível mundial, sendo esperado um crescimento deste mercado de cerca de 20% nos anos seguintes [4]. O principal consumidor de formaldeído e dos seus derivados é e continuará a ser o setor da construção civil e mobiliário. Mais de 50% do formaldeído produzido em 2015, a nível mundial, destinou-se à produção de resinas de ureia-formaldeído, fenol-formaldeído e melamina-formaldeído que são utilizadas principalmente para a produção de derivados da madeira, plásticos e revestimentos [2]-[5].

### 2.1.1. Propriedades físicas e químicas

À temperatura ambiente, o formaldeído puro é um gás incolor com um odor pungente e sufocante, cujas propriedades físicas se encontram sumariadas na Tabela 1. Embora seja relativamente estável entre 80 – 100 °C, o formaldeído polimeriza lentamente a temperaturas inferiores, o que impossibilita a sua comercialização na sua forma monomérica e anidra. É

de notar que pequenas quantidades de impurezas polares aceleram a velocidade desta polimerização [2], [3].

Tabela 1 – Propriedades físicas do formaldeído monomérico [2].

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade a -20 °C e 1 atm, g/cm <sup>3</sup>	0,8153
Ponto normal de ebulição, °C	-19
Ponto normal de fusão, °C	-118
Pressão de vapor, $P^s$ , ( $\ln P^s$ (kPa) = $a_1 + a_2/(T(K) + a_3)$ )	
$a_1$	14,4625
$a_2$	2204,13
$a_3$	30,0
Entalpia de vaporização, $\Delta H_v$ , a 19 °C, kJ/mol	23,3
Entalpia de formação padrão, $\Delta H_f^\circ$ , kJ/mol	-115,9
Energia livre de formação padrão, $\Delta G_f^\circ$ , kJ/mol	-109,9
Capacidade calorífica, $C_p$ , a 25 °C, J/(mol · K)	35,4
Entropia de formação, $S^\circ$ , J/(mol · K)	218,8
Entalpia de combustão, $\Delta H_c^\circ$ , kJ/mol	-563,5
Calor de dissolução a 23 °C, kJ/mol	
em água	62
em metanol	62,8
em 1-propanol	59,5
em 1-butanol	62,4
Constantes críticas	
Temperatura, °C	134,85
Pressão, MPa	6,486
Inflamabilidade no ar	
Limites inferior/superior, mol%	7,0/73
Temperatura de ignição, °C	430

Como o formaldeído no estado gasoso é relativamente solúvel em água, álcoois e outros solventes polares [3], este é geralmente vendido sob a forma de soluções aquosas com 25-55 %(m/m) de formaldeído. Estas soluções podem conter quantidades variáveis de metanol (1-12 %(m/m)), que podem ser vestígios do processo de produção ou adicionadas posteriormente, como estabilizantes e inibidores da polimerização [2], [3].

Durante a preparação das soluções de formaldeído este reage rapidamente com a água, formando hidratos na forma de  $(\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}_2\text{O}$ , e com o metanol, formando hemiformais segundo as reações apresentadas na Figura 2. Assim, para evitar a formação de cadeias de polioximetileno glicóis ( $\text{MG}_n$ ) e hemiformais ( $\text{HF}_n$ ) com um elevado número de repetições, as soluções de formaldeído devem ser armazenadas a temperaturas entre 60 – 65 °C [2], [3].

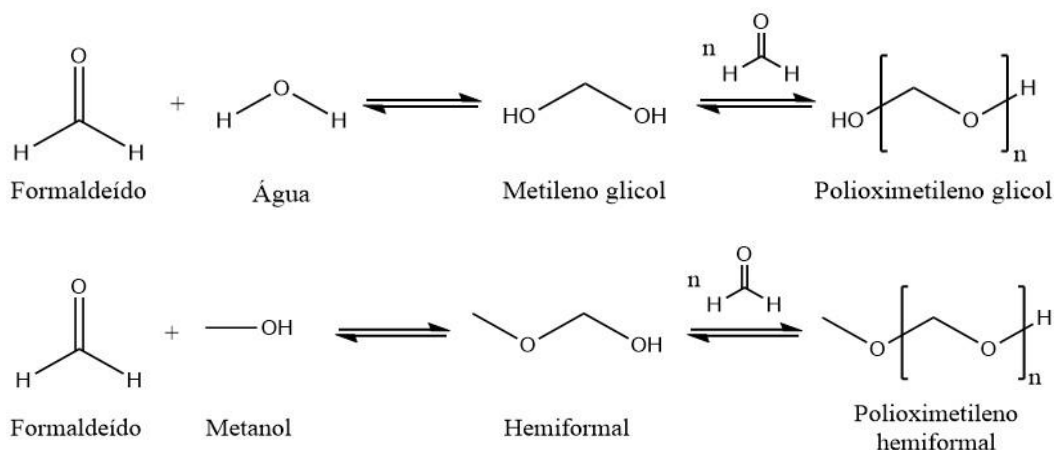
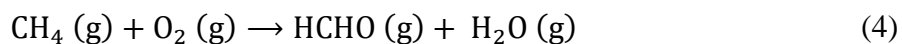
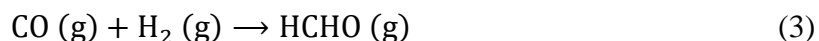
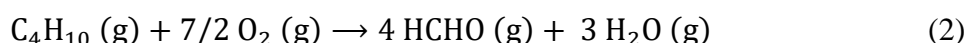
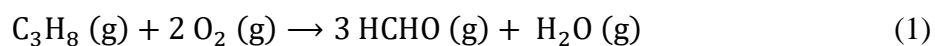


Figura 2 – Reações que ocorrem nas soluções aquosas de formaldeído.

O manuseamento deste tipo de soluções requer uma série de cuidados por parte dos operadores, nomeadamente o uso de material de proteção, pois, o formaldeído é corrosivo, perigoso para a saúde e tóxico, caso seja ingerido ou entre em contacto com a pele [6]. A sua inalação aguda e crónica pode causar irritação dos olhos, nariz e garganta e problemas respiratórios. Por outro lado, alguns estudos indicam que a exposição a formaldeído pode provocar reações alérgicas cutâneas, cancro e anomalias genéticas [6].

### 2.1.2. Processos de produção

Tradicionalmente, as matérias-primas de eleição para produção de formaldeído são o metanol e o ar, embora também seja possível obtê-lo através da conversão de propano e butano (Equações (1) e (2), respetivamente) ou recorrendo à hidrogenação parcial do monóxido de carbono (Equação (3)) e à oxidação do metano (Equação (4)). No entanto, estes processos alternativos apresentam poucas vantagens competitivas a nível industrial, já que requerem sistemas de separação muito complexos e não permitem obter rendimentos tão elevados como os processos que utilizam metanol e ar.



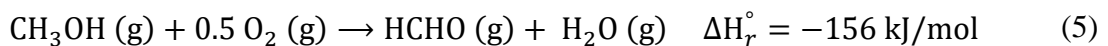
Atualmente, a maioria do formaldeído mundialmente comercializado é produzido a partir de dois tipos de processos baseados na oxidação de metanol com ar. Para além de partilharem as matérias-primas, seguem a mesma sequência de operações unitárias: vaporização do metanol no ar, conversão catalítica do metanol em formaldeído e a absorção do formaldeído em água. Porém, é possível distingui-los pelo tipo de catalisador utilizado e pelo reagente limitante, tal como se sumaria na Tabela 2 [2], [3], [7].

Tabela 2 – Características dos principais processos de produção de formaldeído [2], [3], [7].

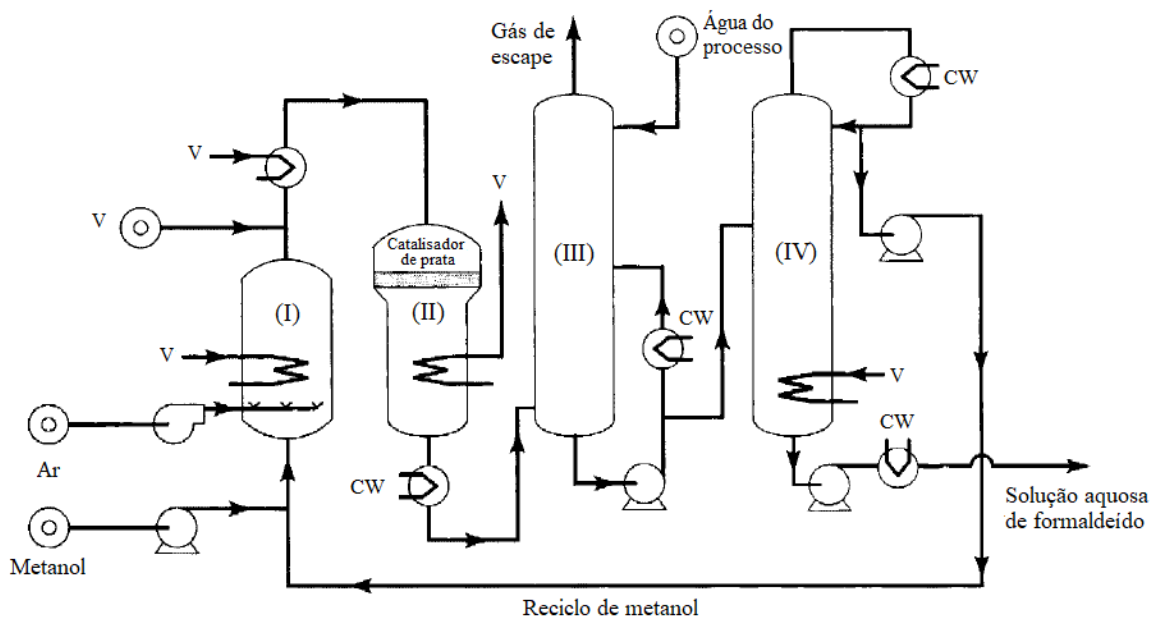
<b><i>Critério</i></b>	<b><i>Processos com catalisador à base de prata</i></b>	<b><i>Processos com catalisador à base de óxidos metálicos</i></b>
Temperatura	600 – 650 °C	300 – 400 °C
Reagente em excesso	Metanol	Ar
Produtos secundários	Monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido fórmico e formato de metilo	Monóxido de carbono, éter dimetílico e ácido fórmico
Processos de separação	Absorção e destilação	Absorção
Conversão de metanol	86 – 90%	98 – 99,5%
Rendimento total	91 – 92%	88 – 91%
Vantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>Económico para fábricas de pequenas dimensões.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Económico para fábricas de grandes dimensões;</li> <li>Seguro (trabalha-se abaixo do limite de explosividade do metanol).</li> </ul>
Desvantagens	<ul style="list-style-type: none"> <li>Possíveis riscos de segurança (trabalha-se acima do limite de explosividade do metanol).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Custos de operação e de investimento mais elevados, associados a caudais de gás superiores.</li> </ul>

### 2.1.2.1. Processos com catalisadores à base de prata

Na primeira etapa dos processos em que se utilizam catalisadores à base de prata, o metanol é vaporizado e misturado com ar fresco no vaporizador (I), tal como se representa na Figura 3. De seguida, esta mistura é alimentada ao reator (II), onde ocorrem simultaneamente as reações de oxidação e desidrogenação do metanol descritas pelas Equações (5) e (6), respetivamente [2], [7].



Na etapa seguinte, o formaldeído e o metanol que não reagiram são absorvidos pela água que circula em contra corrente na coluna de absorção (III). Como o produto obtido contém uma percentagem de metanol entre 2 – 7%, esta mistura é alimentada a uma coluna de destilação (IV) para recuperar o metanol que será reciclado ao vaporizador (I) [2], [7].

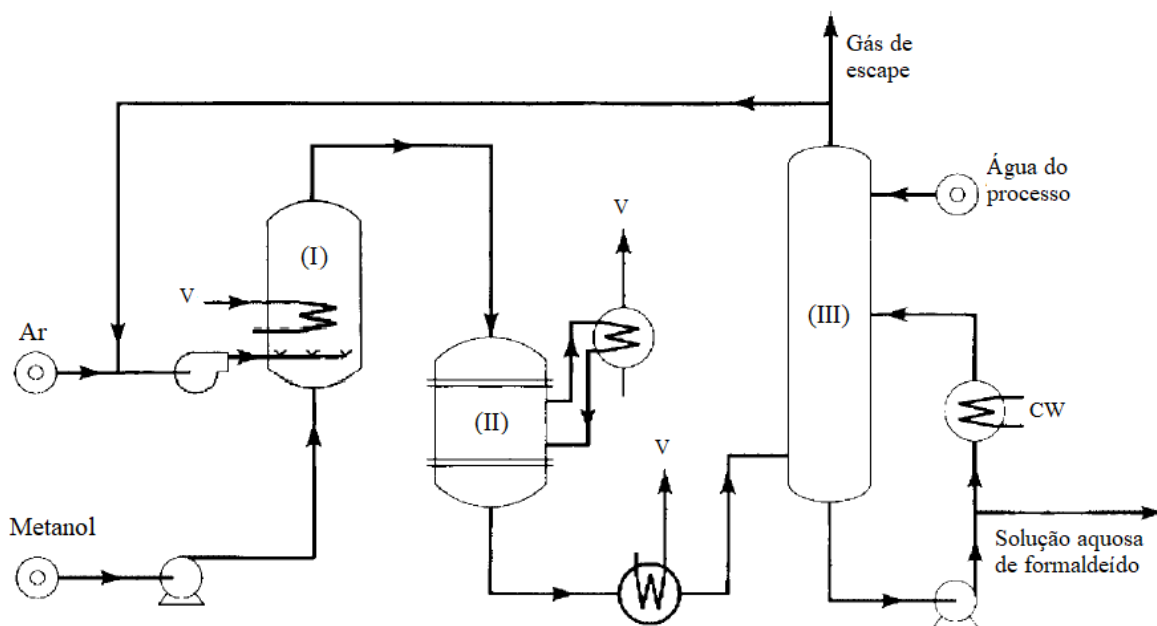


**Legenda:** (I) - Vaporizador; (II) - Reator; (III) - Coluna de absorção; (IV) - Coluna de destilação; V - Vapor; CW - Água de refrigeração

Figura 3 – Diagrama simplificado do processo de produção de formaldeído através da oxidação do metanol com ar, utilizando um catalisador de prata [2].

### 2.1.2.2. Processos com catalisadores à base de óxidos metálicos

Nos processos em que se utilizam catalisadores à base de óxidos metálicos, tais como ferro, vanádio ou molibdénio, o metanol é vaporizado no vaporizador (I), misturado com o ar fresco e reciclado e alimentado a um reator catalítico (II). Neste processo, o formaldeído é formado exclusivamente pela oxidação do metanol (Equação (5)). O calor libertado por esta reação exotérmica é removido pela vaporização de um fluido com um elevado ponto de ebulição, cuja condensação permite a produção de vapor. Os produtos da reação são arrefecidos e seguem para a coluna de absorção (III). A concentração de formaldeído no produto final depende da quantidade de água que circula em contracorrente, sendo possível obter até 55% de formaldeído e menos de 1% de metanol. Deste modo não há necessidade de recuperar metanol através de uma destilação [2], [7].



**Legenda:** (I) - Vaporizador; (II) - Reator; (III) - Coluna de absorção; V - Vapor; CW - Água de refrigeração;

Figura 4 – Diagrama simplificado do processo de produção de formaldeído por da oxidação do metanol com ar, utilizando um catalisador à base de óxidos metálicos [2].

O processo utilizado atualmente pela Bresfor para a produção de formol e de concentrados de ureia-formaldeído é uma das variantes do processo descrito nesta secção, sendo este conhecido por “Processo Formox”. Foi patenteado pela empresa sueca Perstorp,

no entanto foi vendido, em 2013, à Johnson Matthey, a atual detentora da licença do processo e do catalisador utilizado [8].

## 2.2. CONCENTRADOS DE UREIA-FORMALDEÍDO (UFC)

A Bresfor, para além das soluções aquosas de formaldeído, também produz soluções concentradas de formaldeído estabilizadas por ureia. Estas soluções, denominadas por concentrados UF ou UFC (*urea-formaldehyde concentrate*), podem ser descritas como soluções aquosas dos produtos de baixa massa molecular resultantes das reações iniciais entre a ureia e o formaldeído (ver descrição com maior detalhe na secção 3.4). Contudo, dada a complexidade destas misturas, é mais conveniente defini-las através das suas composições equivalentes de ureia, formaldeído e água [9]. Atualmente, a empresa produz UFC 80, constituído por cerca de 56,5% de formaldeído, 23,5% de ureia e 20% de água. No entanto, no mercado existem concentrados com composições diferentes de ureia-formaldeído, como por exemplo, UFC 63 e UFC 85, que contêm cerca de 37% e 15% de água, respetivamente [10].

De um modo geral, os UFC são líquidos viscosos, incolores, pouco voláteis e com pressões de vapor inferiores às das soluções aquosas de formaldeído convencionais. Contudo, as suas propriedades dependem sobretudo da proporção relativa de cada componente e das condições de armazenamento. Por exemplo, no caso particular do UFC 80 a 25 °C, cuja densidade é de cerca de 1300 kg/m<sup>3</sup>, a viscosidade varia entre 80 e 180 cP, dependendo de como e quando é que a solução foi armazenada [9],[11]. Durante a produção de UFC, uma das propriedades de controlo mais importante é precisamente a viscosidade. Esta aumenta drasticamente com o teor de ureia e formaldeído, como se ilustra na Figura 5. Assim, quando se produzem concentrados com maior teor de matéria reativa, o controlo do processo deve ser mais rigoroso de forma a evitar a formação de um produto demasiado viscoso e o conseqüente entupimento de equipamentos e tubagens.



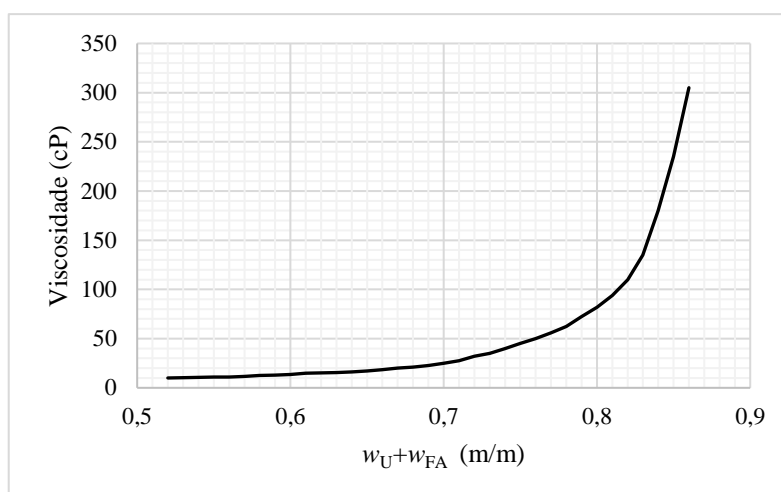


Figura 5 – Viscosidade do UFC em função da fração de matéria reativa (U+FA) presente na solução, de acordo com a informação processual da Bresfor.

Os concentrados UF apresentam várias vantagens em relação às soluções aquosas de formaldeído convencionais, nomeadamente em termos de armazenamento, uma vez que são estáveis durante mais tempo, podem ser armazenados à temperatura ambiente e requerem menos volume para os armazenar. Para além disso, os concentrados UF podem ser utilizados na maioria das aplicações que requerem simultaneamente formaldeído e ureia, sendo possível destacar o seu papel na produção de resinas de base ureia-formaldeído, como aglutinante para os fertilizantes de ureia e na redução da velocidade de absorção de ureia nos solos <sup>[9]</sup>.

No caso particular da produção de resinas de UF, a utilização dos concentrados UF permite a redução dos consumos energéticos e dos tempos de ciclo das etapas seguintes, visto que os dois componentes ativos já se encontram no estado líquido e parte da reação entre a ureia e o formaldeído já ocorreu. Este tipo de benefícios aliados à elevada eficácia e estabilidade, tornam os concentrados UF uma das matérias primas de eleição para produção de várias resinas UF, que são posteriormente utilizadas no fabrico de revestimentos, mobílias e outros derivados da madeira <sup>[9]</sup>. De acordo com um relatório de 2019, prevê-se o crescimento do setor da construção civil e mobiliário e o aumento da procura deste tipo de produtos, impulsionando assim o crescimento do mercado de ureia-formaldeído <sup>[10]</sup>.

Os concentrados UF estão disponíveis no mercado desde os anos 50. Até ao final dos anos 80, as patentes publicadas reportavam melhorias nos próprios processos e produtos,

através da alteração das condições operacionais e das proporções das matérias primas alimentadas <sup>[9]</sup>. Mais tarde, surgiram patentes propondo a diminuição de custos operacionais e de transporte através da integração de vários processos no mesmo complexo industrial. Assim, no início do século XXI surgiu primeiro processo associado ao fabrico dos concentrados UF, a síntese de ureia <sup>[11]</sup>. Por norma, esta matéria prima é comercializada no estado sólido, pelo que a última etapa da sua produção é a evaporação de água. Contudo, na produção de UFC a ureia deve ser adicionada no estado líquido, sendo necessário dissolvê-la em água. Assim, a associação destes processos permite a redução do número de operações unitárias e, conseqüentemente, a diminuição dos custos e riscos associados ao fabrico e ao transporte de todas as matérias envolvidas nos mesmos. As patentes mais recentes referem a integração de diferentes processos, nomeadamente, as sínteses de metanol, amónia, gás de síntese e a remoção de dióxido de carbono. As invenções relatadas visam a melhoria através do aproveitamento energético e mássico entre processos e não a partir da otimização das várias etapas <sup>[12], [13]</sup>.

### **3. MODELAÇÃO DA ABSORÇÃO DE FORMALDEÍDO NA PRODUÇÃO DE UFC**

---

Neste capítulo são apresentados os conceitos chave para o desenvolvimento de um modelo que represente a absorção de formaldeído na produção de UFC e que permita, posteriormente, a otimização desta etapa. Assim, em primeiro lugar analisou-se o diagrama processual da Bresfor e recolheram-se as suas condições de operação, de forma a compreender a dinâmica do processo e destacar a relevância deste estudo. De seguida, examinaram-se os modelos utilizados na literatura para descrever este tipo de absorção e descreveram-se os fenómenos de transferência de massa e energia que regem este processo de separação. Como as equações de balanço requerem dados relacionados com os equilíbrios químico e de fases, nas secções seguintes analisaram-se estudos relativos aos sistemas água-formaldeído e ureia-formaldeído. Por fim, descreveu-se o simulador de processos químicos escolhido para desenvolver e testar o modelo baseado nos conceitos e dados apresentados.

#### **3.1. PRODUÇÃO DE UFC 80 NA BRESFOR**

O processo de produção de formol e UFC 80 na Bresfor é muito semelhante ao processo descrito na secção 2.1.2, sendo possível dividi-lo em quatro etapas distintas:

- (I). A vaporização e mistura do metanol na corrente de ar fresco e reciclado;
- (II). A conversão do metanol em formaldeído num reator multitubular com um catalisador de óxidos de molibdénio e ferro;
- (III). A absorção do formaldeído numa corrente aquosa;
- (IV). A oxidação total dos compostos orgânicos voláteis presentes nos gases de escape no sistema de controlo de emissões (ECS).

Na Figura 6 encontra-se representado um diagrama do fabrico de UFC 80 a partir do qual é possível distinguir as etapas referidas.

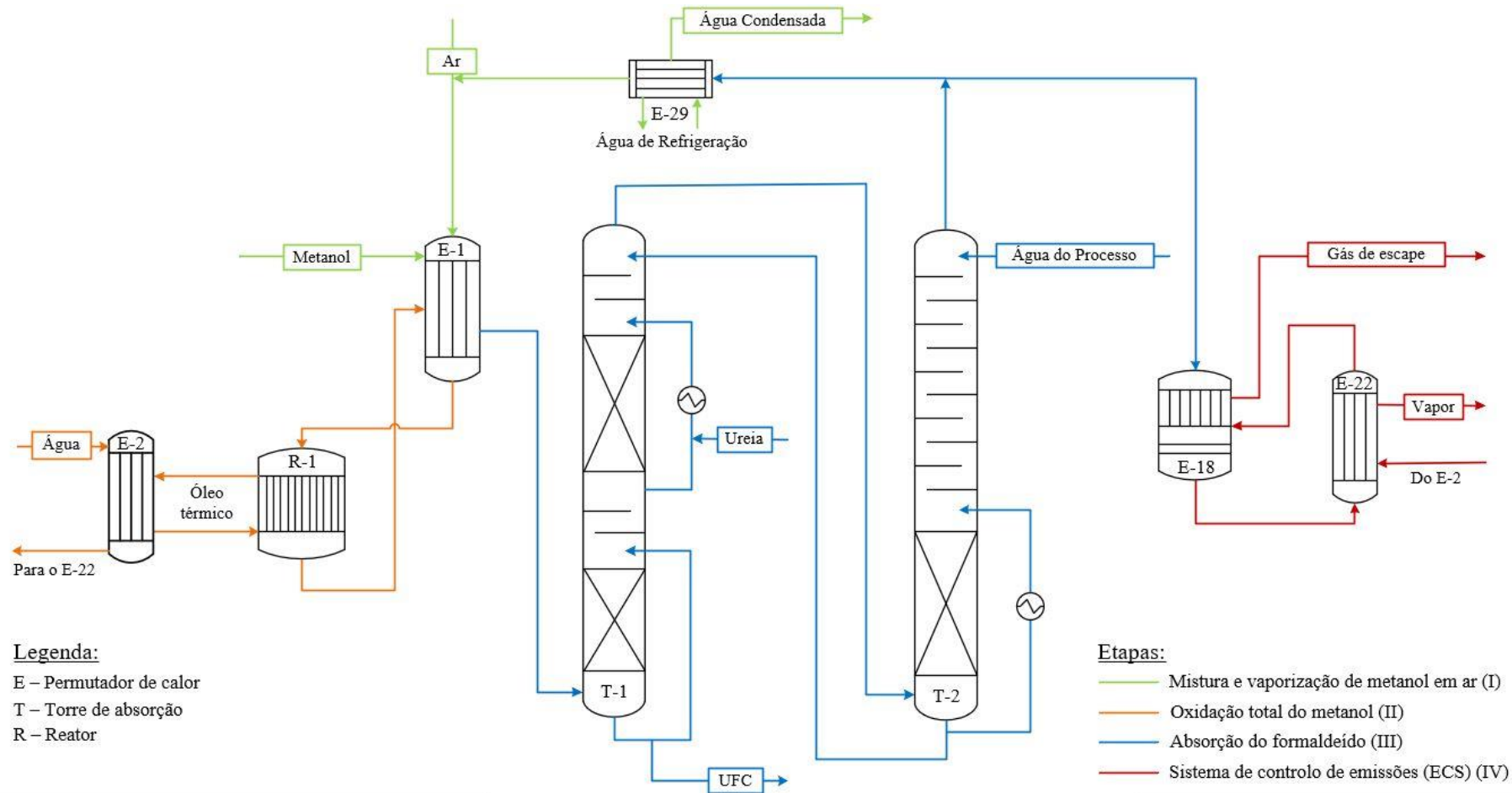


Figura 6 – Representação esquemática das várias etapas do processo de fabrico de UFC 80 na Bresfor.

A etapa em estudo neste trabalho ocorre no interior das colunas de absorção de T-1 e T-2, que, apesar de serem dois equipamentos distintos, operam como se se tratasse de uma só coluna, como ilustrado na Figura 7. Em termos estruturais, a coluna T-1 é constituída por duas secções, com dois pratos de válvulas, intercaladas com duas zonas de enchimento com anéis de *Pall* metálicos distribuídos aleatoriamente. A coluna T-2 é constituída por um segmento de enchimento (semelhante ao da coluna T-1) e uma secção com oito pratos de campânulas, envolvidos por uma serpentina onde circula água de refrigeração. Em ambas as colunas, nas zonas de enchimento há recirculação da fase líquida, cuja principal função é não só manter o caudal desejado, mas controlar a cinética do processo, através da remoção de calor e da injeção de soda cáustica. Durante a produção de UFC 80, a adição de ureia é efetuada na corrente de recirculação da secção de enchimento superior da coluna T-1 (ver Figura 6), sendo, no entanto, possível realizá-la noutras zonas do processo.

As diferenças entre os processos de produção de UFC e de formol residem exclusivamente nesta etapa de separação, devido à injeção da solução aquosa de ureia. Como a ureia estabiliza o formaldeído, as temperaturas, as composições e os caudais de gás e de líquido finais são muito distintos, como se verifica na Tabela 3. Apesar da quantidade de água desejada no produto final (corrente “2” na Figura 7) ser inferior (20% no caso do UFC 80), o caudal de água que circula em contracorrente (corrente “3” na Figura 7) é superior. Por conseguinte, a corrente gasosa resultante da zona de absorção (corrente “4” na Figura 7) terá uma elevada quantidade de água (cerca de 9 % (m/m)), sendo necessário condensá-la para que o ar reciclado tenha cerca de 2 % (m/m) de água.

Parte da água condensada é realimentada ao processo de absorção na solução de ureia (corrente “5” na Figura 7) e na “água do processo” (corrente “3” na Figura 7). A água restante é enviada para a estação de tratamento de águas localizada na unidade fabril, seguindo posteriormente para as instalações de tratamento de efluentes industriais dos municípios da ria de Aveiro (SIMRIA). Como esta corrente pode conter pequenas quantidades de formaldeído, o seu tratamento tem custos muito elevados, podendo ser vantajoso desenvolver um modelo que represente corretamente a etapa de absorção tendo em vista maximizar o aproveitamento da água no próprio processo.

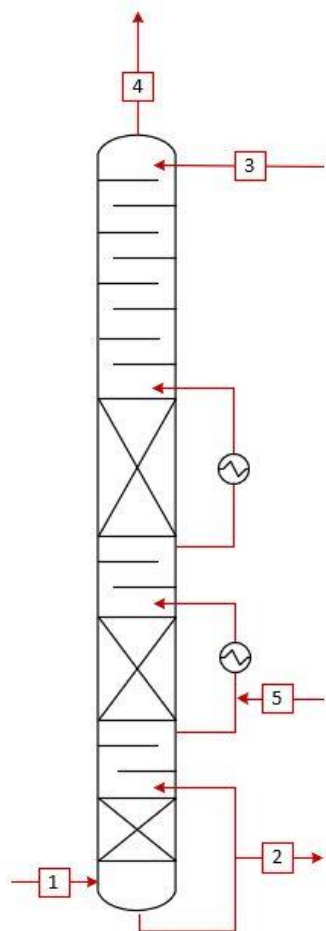


Figura 7 – Coluna resultante de uma junção hipotética das colunas T-1 e T-2.

Tabela 3 – Valores típicos das temperaturas, pressões, caudais e frações mássicas das correntes envolvidas na etapa de absorção (ver Figura 7) para os processos de produção de formol e de UFC.

<b>Correntes da Figura 7</b>		<b>(1)</b>	<b>(2)</b>		<b>(3)</b>		<b>(4)</b>		<b>(5)</b>
<b>Processos de Produção</b>		<b>Formol e UFC</b>	<b>Formol</b>	<b>UFC</b>	<b>Formol</b>	<b>UFC</b>	<b>Formol</b>	<b>UFC</b>	<b>UFC</b>
Temperatura (°C)		130-150	65-75	72-78	20	20	25-30	55-58	50-55
Pressão (barg)		0,47	0,3	0,3	3	3	0,3	0,3	0,3
Caudal mássico (kg/h)		67500	10000	9800	1150	850	58650	62750	4200
Frações mássicas	Nitrogénio	0,7637	-	-	-	-	0,8881	0,8211	-
	Oxigénio	0,0648	-	-	-	-	0,0749	0,0697	-
	Monóxido de Carbono	0,0127	-	-	-	-	0,0148	0,0136	-
	Éter dimetílico	0,0047	-	-	-	-	0,0055	0,0051	-
	Ácido Fórmico	0,00007	-	-	-	-	-	-	-
	Formaldeído	0,0824	0,55	0,565	-	-	0,0002	0,0001	-
	Metanol	0,00133	-	-	-	-	0,0008	0,0006	-
	Água	0,0703	0,45	0,2	1	1	0,0157	0,0898	0,45
Ureia	-	-	0,235	-	-	-	-	0,55	

## 3.2. ABSORÇÃO REATIVA

No processo de absorção de formaldeído, a corrente gasosa proveniente do reator (corrente “1” na Figura 7) é colocada em contacto com uma corrente aquosa que circula em contracorrente de forma a promover a sua transferência da fase gasosa para a fase líquida (solvente). Devido à reatividade do formaldeído, este processo é acompanhado por reações químicas (ver secção 2.1.1). Por conseguinte, a transferência de massa e de calor entre as fases depende não só da solubilidade dos componentes gasosos na fase líquida e das condições de operação (pressão e temperatura), mas também da estequiometria das reações e das concentrações dos reagentes. Assim, como as reações químicas desempenham um papel fundamental na dissolução das espécies gasosas no solvente, esta absorção é apelidada de reativa ou química <sup>[14]–[16]</sup>.

Normalmente, a modelação de uma coluna de absorção é baseada no modelo de andares de equilíbrio (*equilibrium stage model*), no qual se assume que as correntes líquida e gasosa que saem do mesmo prato (ou segmento de enchimento) estão em equilíbrio. Porém, nos processos de absorção reais, este equilíbrio termodinâmico raramente é atingido. Por este motivo, são introduzidos parâmetros como a eficiência do andar ou a altura equivalente do andar de equilíbrio (HETP) para ajustar o modelo teórico baseado no equilíbrio às condições de uma coluna real. No caso da absorção reativa, a influência das reações químicas é considerada com os chamados fatores de incremento (*enhancement factors*), que dependem do modelo do transporte mássico e da cinética das reações químicas. Contudo, em alguns casos, a complexidade destas misturas multicomponente não é bem representada pela aplicação de um único fator e, por este motivo, este método origina resultados pouco precisos <sup>[15]–[18]</sup>.

O método mais adequado e fisicamente mais consistente para descrever as unidades de absorção é a abordagem baseada na cinética (*rate-based approach*), na qual as velocidades verdadeiras da transferência de energia e de massa multicomponente e as reações químicas são consideradas diretamente. A transferência de massa na interface gás-líquido pode ser descrita usando diferentes conceitos teóricos, no entanto, o mais utilizado e vantajoso é o modelo dos dois filmes <sup>[15]–[18]</sup>. Neste modelo assume-se que a resistência à

transferência de massa se encontra exclusivamente numa fina camada adjacente à interface (ver Figura 8) e que a transferência de massa ocorre apenas nestes filmes através de difusão molecular, em estado estacionário. No seio da mistura (*bulk*) assume-se que o nível de turbulência é suficientemente elevado para que não existam gradientes de concentrações, isto é, ocorre o transporte difusional unidimensional normal à interface entre fluidos. Os parâmetros do modelo dos dois filmes são obtidos a partir de correlações empíricas disponíveis na literatura para todos os tipos de sistemas e de configurações internas das colunas [15]–[18].

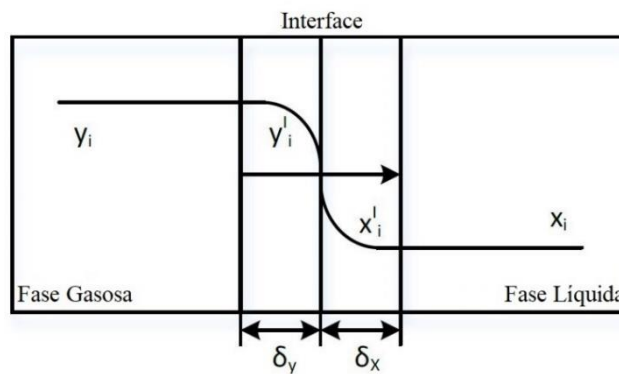


Figura 8 – Modelo dos dois filmes utilizado para descrever a transferência de massa na interface gás-líquido [18].

A difusão multicomponente pode ser descrita pelas equações de Maxwell-Stefan que relacionam os fluxos da difusão dos componentes (Equação (7)) com os seus gradientes de potencial químico (Equação (8)):

$$d_i = \sum_{j=1}^{n_c} \frac{x_i N_{L,j} - x_j N_{L,i}}{c_{L,i} D_{i,j}} ; i = 1, \dots, n_c \quad (7)$$

$$d_i = \frac{x_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dz} ; i = 1, \dots, n_c \quad (8)$$

onde  $d_i$  representa a força motriz generalizada,  $x_i$  a fração molar,  $N_{L,i}$  o fluxo molar,  $c_{L,i}$  a concentração molar,  $D_{i,j}$  a difusividade de Maxwell-Stefan,  $R$  a constante universal dos gases perfeitos,  $T$  a temperatura e  $n_c$  o número de componentes. Note-se que, embora estas equações estejam escritas apenas para a fase líquida, de uma forma geral, também podem ser usadas para a descrição de gases reais. Deste modo, a transferência de massa gás-líquido



é modelada como uma combinação do modelo dos dois filmes e a descrição difusional de Maxwell-Stefan, em que o equilíbrio é assumido apenas na interface <sup>[16]–[18]</sup>.

No modelo *rate-based*, os balanços mássicos aos componentes em cada andar são realizados separadamente para a fase gasosa e para a fase líquida e as reações químicas são tidas em conta através da introdução de um termo reacional, segundo as Equações (9) e (10), respetivamente:

$$0 = -\frac{d}{dl}(Lx_i^B) + (N_{L,i}^B a^I + r_{L,i}^B \phi_L) A_c \quad (9)$$

$$0 = \frac{d}{dl}(Gy_i^B) - (N_{G,i}^B a^I + r_{G,i}^B \phi_G) A_c \quad (10)$$

onde  $L$  e  $G$  representam os caudais molares de líquido e gás,  $a^I$  a área interfacial e  $A_c$  a área de secção reta. As Equações (9) e (10) representam os balanços em estado estacionário para sistemas contínuos (colunas de enchimento) mas, também é possível escrevê-las para sistemas discretos (colunas de pratos). Neste caso o termo diferencial transforma-se numa diferença finita e, como consequência, os balanços ficam reduzidos a equações algébricas <sup>[16]–[18]</sup>. As frações retenção (*holdup*),  $\phi$ , dependem dos caudais do líquido e do gás na coluna e podem ser calculadas através de correlações empíricas. Para determinar os perfis axiais da temperatura, são formulados balanços de energia para as fases líquida e gasosa em estado estacionário, de acordo com as Equações (11) e (12), respetivamente:

$$0 = -\frac{d}{dl}(Lh_L^B) + (Q_L^B a^I - r_L^B \phi_L \Delta H_{r,L}^\circ) A_c \quad (11)$$

$$0 = -\frac{d}{dl}(Gh_G^B) + (Q_G^B a^I - r_G^B \phi_G \Delta H_{r,G}^\circ) A_c \quad (12)$$

onde  $h_L^B$  representa a entalpia molar,  $Q_L^B$  o fluxo de calor,  $\Delta H_{r,L}^\circ$  a variação de entalpia reacional. Estes balanços são complementados pelas Equações (13) e (14) que representam a soma das frações molares dos componentes presentes no *bulk* nas fases líquida ( $x_i^B$ ) e gasosa ( $y_i^B$ ), respetivamente <sup>[16]–[18]</sup>.

$$\sum_{i=1}^{n_c} x_i^B = 1 \quad (13)$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_i^B = 1 \quad (14)$$

Os fluxos dos componentes,  $N_i$ , são determinados com base na transferência de massa na região do filme. Como referido anteriormente, neste modelo considera-se que o transporte é unidimensional, normal à interface e ocorre em simultâneo com as reações químicas. Como consequência, a equação de balanço diferencial a cada componente na região do filme e as suas condições fronteira são dadas pelas Equações (15) e (16):

$$\frac{dN_{L,i}}{dz} - r_{L,i} = 0; \quad i = 1, \dots, n_c \quad (15)$$

$$x_i(z = 0) = x_i^I, \quad x_i(z = \delta_L) = x_i^B; \quad i = 1, \dots, n_c \quad (16)$$

onde  $\delta_L$  representa a espessura do filme. É de notar que, apesar de as Equações (15) e (16) estarem escritas para a fase líquida, também são válidas para a fase gasosa. A combinação das condições fronteira e a utilização consecutiva das Equações (7) e (8) permitem o cálculo dos perfis de concentração dos componentes em função das coordenadas do filme que, por sua vez, permitem a determinação dos fluxos dos componentes. Estas condições fronteira são determinadas a partir da resolução do sistema total de equações que descrevem o processo, em que os valores da composição no *bulk* são obtidos pelas equações de balanço (Equações (9) e (10)) e as concentrações interfaciais estão relacionadas com as relações de equilíbrio termodinâmico e a condição de continuidade dos fluxos molares na interface [16]-[18].

A precisão dos resultados obtidos numa simulação realizada a partir da aplicação do modelo dos dois filmes (Equações (7) a (16)) depende da qualidade dos parâmetros usados, sejam estes relativos ao sistema (equilíbrios de fases e químico, propriedades físicas dos compostos e a cinética das reações químicas) ou à estrutura da coluna e o seu tipo de escoamento (propriedades do transporte mássico e da dinâmica dos fluidos). Para o caso em estudo, na literatura estão disponíveis alguns dados relacionados com o equilíbrio termodinâmico e com o mecanismo das reações químicas, como será possível verificar nas secções seguintes. Contudo, se for possível, a precisão dos parâmetros deve ser melhorada e

reajustada ao sistema e às condições do processo, de forma a que estes valores acompanhem o aumento da complexidade e do rigor da descrição teórica <sup>[19], [20]</sup>.

Tendo em conta a natureza do processo, a introdução de parâmetros cinéticos pouco precisos pode representar uma das maiores fontes de erros. Por norma, o efeito das reações químicas numa absorção reativa é estudado a partir de experiências laboratoriais realizadas em função das condições operacionais típicas das colunas industriais. Vaidya e Kenig <sup>[19]</sup>, descrevem uma série de técnicas experimentais que permitem a obtenção destes parâmetros que, por sua vez, podem ser tratados com a aplicação de diversos modelos teóricos. Por este motivo, os autores afirmam que é possível existirem desvios significativos entre estimativas provenientes de diferentes investigações, apesar de as condições experimentais (temperatura e concentração dos reagentes) serem idênticas<sup>[19], [20]</sup>. Deste modo, os dados cinéticos devem ser analisados cuidadosamente antes da sua aplicação em casos industriais, sendo crucial a verificação da validade da técnica experimental e do modelo teórico utilizado para o problema em questão <sup>[19], [20]</sup>.

### **3.3. SISTEMAS AQUOSOS DE FORMALDEÍDO**

O formaldeído é extremamente reativo e, por conseguinte, encontra-se geralmente em soluções aquosas, nas quais ocorre a formação de diferentes compostos químicos, como por exemplo, o metileno glicol (MG), os polioximetileno glicóis (MG<sub>n</sub>), o hemiformal (HF) e os polioximetileno hemiformais (HF<sub>n</sub>). Como as soluções aquosas de formaldeído são produzidas por destilação e/ou absorção, o dimensionamento destes processos requer o conhecimento de modelos de equilíbrio de fases das misturas aquosas de formaldeído que considerem não só as diferentes forças intermoleculares, mas também a variedade de reações químicas que ocorrem neste sistema. Embora a descrição do equilíbrio de fases seja efetivamente importante para a comunidade científica e para a indústria química, existem poucos trabalhos publicados na literatura sobre este tema. Os estudos mais elucidativos foram publicados pelo grupo de Maurer et al. e constituem as maiores referências neste domínio <sup>[21]–[25]</sup>. Maurer <sup>[21]</sup> propôs o primeiro modelo para prever o equilíbrio líquido-vapor em misturas multicomponente contendo formaldeído (FA), água (W) e metanol (ME),

através do esquema da Figura 9, no qual foram consideradas as reações representadas pelas Equações (17) a (21) (consultar as estruturas na Figura 2 da secção 2.1.1).

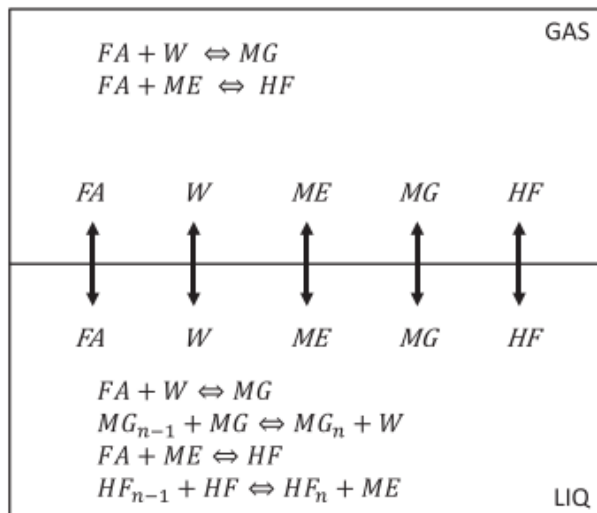


Figura 9 – Esquema do equilíbrio químico e líquido-vapor para soluções aquosas de formaldeído (FA) [26].



Como o modelo foi desenvolvido para baixas pressões, é possível assumir que a fase de vapor se comporta como uma mistura de gases ideais constituída por quatro espécies: W, FA, MG e HF. O equilíbrio da reação de formação de MG e HF foi contabilizado através das constantes de equilíbrio das reações químicas,  $K_i$ , segundo as Equações (22) e (23), respetivamente [21]–[25]:

$$K_{MG} = \frac{y_{MG}}{y_{FA}y_W} \frac{P_{ref}}{P} \quad (22)$$

$$K_{HF} = \frac{y_{HF}}{y_{FA}y_{ME}} \frac{P_{ref}}{P} \quad (23)$$

onde  $y_i$  representa a fração molar de  $i$  na fase de vapor,  $P$  a pressão e  $P_{ref} = 101,325$  kPa.

A fase líquida é tratada como uma mistura reativa não ideal contendo W, FA, ME, MG, HF,  $MG_n$  e  $HF_n$ , em que o equilíbrio das reações químicas é tido em conta através das constantes de equilíbrio expressas usando atividades, de acordo com as Equações (24) e (25) [21]–[25].

$$K_{MG_n} = \frac{x_{MG_n} x_W}{x_{MG} x_{MG_{n-1}}} \frac{\gamma_{MG_n} \gamma_W}{\gamma_{MG} \gamma_{MG_{n-1}}} \quad (24)$$

$$K_{HF_n} = \frac{x_{HF_n} x_{ME}}{x_{HF} x_{HF_{n-1}}} \frac{\gamma_{HF_n} \gamma_{ME}}{\gamma_{HF} \gamma_{HF_{n-1}}} \quad (25)$$

onde  $x_i$  e  $\gamma_i$  representam a fração molar e o coeficiente de atividade de  $i$  na fase líquida, respetivamente. Por fim, para representar o equilíbrio entre fases foi aplicada a lei de Raoult estendida (Equação (26)) [21]–[25].

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^s \text{ com } i = \text{FA, W, ME, MG e HF} \quad (26)$$

Deste modo, conhecidos os parâmetros das Equações (22) a (26), é possível determinar o equilíbrio líquido-vapor no sistema formaldeído-água, sendo necessário recolher a seguinte informação:

- Pressões de vapor dos componentes puros,  $P_i^s$  (consultar Anexo A);
- Número de cadeias de repetição considerado,  $n$  ( $3 \leq n \leq 30$ , dependendo da concentração de formaldeído);
- Constantes de equilíbrio das reações químicas,  $K_i$ , para a formação de MG e HF na fase de vapor e de  $MG_n$  e  $HF_n$  na fase líquida (consultar Anexo A);
- Coeficientes de atividade,  $\gamma_i$ .

Relativamente aos coeficientes de atividade, Maurer [21] recorreu ao método de contribuição de grupos UNIFAC original para representar a não-idealidade da fase líquida (no Anexo A descreve-se o modo como os componentes foram divididos em grupos). A aplicação deste método exige uma série de parâmetros relativos ao volume e à área de cada grupo e à interação binária entre estes. Alguns destes parâmetros foram retirados da literatura [27], outros foram estimados a partir de dados experimentais e publicados em conjunto com o modelo e os restantes foram predefinidos como zero [21].

Novos estudos baseados no modelo pioneiro de Maurer <sup>[21]</sup> contribuíram para a sua atualização e extensão do método, através da introdução de novos dados experimentais <sup>[23]</sup>–<sup>[25]</sup>. Mais tarde, em 2014, Detcheberry et al. <sup>[26]</sup> propuseram a utilização do método UNIQUAC, tendo-se verificado que este modelo possui uma melhor capacidade de previsão do comportamento de soluções com maiores concentrações de formaldeído do que o modelo original de Maurer <sup>[21]</sup>.

A análise das últimas publicações sobre este tema revela que estas já não estão relacionadas com a melhoria dos modelos propostos para os sistemas binário (formaldeído-água) e o ternário (formaldeído-água-metanol), mas sim com a introdução de novos componentes, inertes ou reativos. Isto deve-se ao facto de o formaldeído e as suas soluções aquosas serem utilizadas em diversas aplicações, sendo importante estudar a influência dos outros compostos químicos no equilíbrio líquido-vapor de forma a que, no futuro, seja possível simular com maior rigor os processos onde estes são relevantes. Os modelos propostos para estes novos sistemas utilizam o modelo de Maurer <sup>[21]</sup> como base, no entanto, em alguns casos, verificou-se que na literatura não existiam parâmetros ajustados a dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor entre o formaldeído e o novo componente. Assim, nestes estudos é relatada, em primeiro lugar, a recolha destes dados experimentais e a respetiva comparação com a previsão do modelo e, de seguida, após a sua validação, é apresentada a aplicação do modelo a processos tais como a destilação e a absorção <sup>[28]</sup>–<sup>[31]</sup>.

### **3.4. SISTEMAS AQUOSOS DE UREIA-FORMALDEÍDO (UF)**

A modelação do processo de absorção de formaldeído em água, com adição de uma solução aquosa de ureia, requer o conhecimento do mecanismo e da cinética das reações entre ureia e formaldeído que ocorrem no interior da coluna T-1 (Figura 6). Contudo, na literatura não existem estudos sobre estas reações nas condições típicas de operação no fabrico de UFC. Os trabalhos publicados, e que serão apresentados em seguida, referem-se ao estudo da primeira etapa da produção de resinas UF com as matérias primas formol e ureia. Esta etapa, conhecida como metilolação, é realizada em reatores agitados descontínuos, nos quais ocorrem reações de metilolação (Equações (27) a (31)) que dão origem aos mesmos produtos formados nas colunas de absorção em estudo.

No início dos anos 50, as reações de metilolação foram alvo de várias investigações, sendo possível destacar os trabalhos realizados por Crowe e Lynch <sup>[32]</sup>, pela descoberta da reversibilidade da formação de monometilol ureia (MMU) (Equação (27)), Smythe <sup>[33]</sup>, que verificou que se tratava de uma cinética de segunda ordem e, por fim, de Jong e de Jonge <sup>[34]–[36]</sup>, que estudaram a formação e decomposição de monometilol (MMU), dimetilol (DMU e aDMU) e trimetilol ureia (TMU) (Equações (27), (28), (29) e (30), respetivamente). Durante as décadas de 80 e 90, as velocidades de formação e decomposição de MMU e DMU foram estudadas por vários autores através diferentes técnicas, como por exemplo, a calorimetria, a cromatografia de camada fina, a microcalorimetria e a espectroscopia de ressonância magnética (NMR). Estes progressos conduziram aos primeiros modelos cinéticos, que continuam a ser utilizados como base dos modelos desenvolvidos nos dias de hoje <sup>[37]</sup>.

Mais recentemente, foram publicados vários artigos sobre o sistema ureia-formaldeído, onde se refere que as reações mais importantes entre o formaldeído (FA) e a ureia (U) são as representadas nas Equações (27) a (30) e a formação de oligómeros (MUH<sub>1-n</sub>) resultantes da reação entre MMU e formaldeído (FA) (Equação (31)) <sup>[37]–[39]</sup>.



Na Tabela 4 apresentam-se os nomes, as fórmulas moleculares e as estruturas dos compostos envolvidos nas reações de metilolação entre o formaldeído e a ureia.

Tabela 4 – Compostos químicos envolvidos nas reações de metilolação entre o formaldeído e a ureia.

<i>Nome</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Estrutura</i>
1,1-Dimetilol ureia	aDMU	$C_3H_8N_2O_3$	
1,3-Dimetilol ureia	DMU	$C_3H_8N_2O_3$	
Formaldeído	FA	$CH_2O$	
Hidroximetoximetilol ureia ou metilolureia hemiformal	MUH <sub>1-n</sub>	$C_{n+1}H_{2n+4}O_{n+1}$	
Monometilol ureia	MMU	$C_2H_6N_2O_2$	
Trimetilol ureia	TMU	$C_4H_{10}N_2O_4$	
Ureia	U	$CH_4N_2O$	

Em 2014, Steinhof et al. <sup>[37]</sup> propuseram um novo modelo cinético para as reações iniciais entre o formaldeído e a ureia com base nos resultados experimentais de espectroscopia NMR, considerando as reações de formação do sistema UF de segunda ordem e as de decomposição de primeira ordem, além das reações entre a água e o formaldeído apresentadas na secção anterior (Equações (17) a (21)). Neste modelo assumiu-se que as



constantes de equilíbrio eram baseadas nas frações molares e não em atividades, sendo dadas pela razão entre as constantes cinéticas diretas ( $k_i^+$ ) e inversas ( $k_i^-$ ) (Equação (32))<sup>[37]</sup>.

$$K_i(T) = \frac{k_i^+}{k_i^-} \quad (32)$$

Estas constantes foram determinadas por um ajuste aos dados experimentais e correlacionadas com uma função global baseada nas equações de Arrhenius e Van't Hoff (Equações (33) e (34), respetivamente) para modelar a sua dependência da temperatura<sup>[37]</sup>:

$$k_i^+ = A_i \exp\left(-\frac{E_{a_i}}{RT}\right) \quad (33)$$

$$\ln K_i = -\frac{\Delta H_{r,i}^{\text{ref}}}{RT} + \frac{\Delta S_{r,i}^{\text{ref}}}{R} \quad (34)$$

onde  $A_i$  e  $E_{a_i}$  representam o fator pré-exponencial e a energia de ativação, respetivamente, e  $\Delta H_{r,i}^{\text{ref}}$  e  $\Delta S_{r,i}^{\text{ref}}$  as variações da entalpia e da entropia reacional. Na Tabela 5 apresentam-se os valores destes parâmetros. No entanto, é importante salientar que a formação da aDMU e TMU (Equações (29) e (30)) só foi observada em pequenas quantidades e em condições muito específicas e, por essa razão, não foram determinadas correlações para estes produtos. Relativamente à formação de  $\text{MG}_n$  (Equação (19)), verificou-se que as constantes de equilíbrio são da mesma ordem de grandeza que as de formação de  $\text{MUH}_{1-n}$  (Equação (31)), sendo as últimas ligeiramente superiores<sup>[37]</sup>.

Tabela 5 – Parâmetros do modelo cinético desenvolvido por Steinhof et al.<sup>[37]</sup>.

Reação	$k_i^+$ ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )		$K_i$	
	$A_i$ ( $\text{m}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )	$E_{a_i}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta H_{r,i}^{\text{ref}}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S_{r,i}^{\text{ref}}$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )
Eq. (27)	$1,80 \times 10^5$	28,4	-6,5	-75,4
Eq. (28)	$1,39 \times 10^7$	42,9	-11,1	-61,6
Eq. (31)	-	-	-32,0	34,1

É de notar que as experiências realizadas por Steinhof et al.<sup>[37]</sup> tiveram lugar nas condições operacionais mais extremas da primeira etapa da produção de resinas UF, ou seja, razões molares FA:U entre 1:1 e 4:1, pH entre 6 e 8 e temperaturas entre 313 K e 353 K.

### 3.5. INTRODUÇÃO AO ASPEN PLUS

O *Aspen Plus* é um simulador de processos químicos desenvolvido pela AspenTech que permite a previsão do comportamento de uma grande variedade de processos químicos através da utilização de relações básicas de engenharia, tais como os balanços mássicos e energéticos e os equilíbrios químico e de fases. A aproximação dos modelos simulados aos processos industriais é realizada através da introdução de dados termodinâmicos fiáveis, de condições de operação realistas e da escolha adequada dos blocos de operações unitárias que representam os equipamentos presentes no diagrama processual. Deste modo, para garantir que a tradução do processo para o modelo da simulação no *Aspen Plus* seja realizada corretamente, geralmente seguem-se os passos indicados na Figura 10 <sup>[40], [41]</sup>.

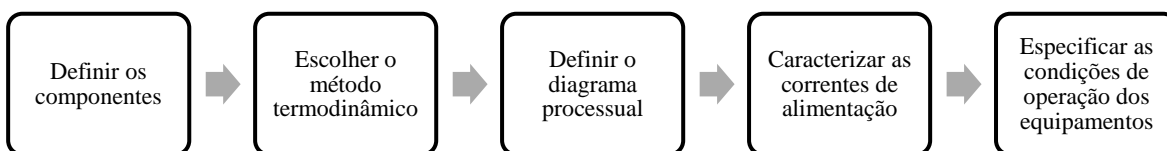


Figura 10 – Esquema das principais etapas de uma simulação no *Aspen Plus*.

A escolha do método termodinâmico é particularmente importante para a simulação de misturas não-ideais, visto que o *Aspen Plus* possui não só uma série de modelos de equilíbrio, mas também uma extensa base de dados de propriedades físicas <sup>[40]</sup>. Para o caso particular da simulação do sistema formaldeído-água-metanol, está disponível o ficheiro de propriedades “*Formaldehyde-Methanol-Water Data Package*” criado pela própria AspenTech, com base nos trabalhos de Maurer <sup>[21]</sup>, Liu et al. <sup>[42]</sup> e Hahnenstein et al. <sup>[43]</sup>. Este modelo utiliza o método termodinâmico UNIFAC original e dados experimentais da literatura, para descrever os equilíbrios líquido-vapor e vapor-líquido-líquido. Além disso, usa o bloco “*Chemistry*” para representar a formação de complexos  $MG_n$  e  $HF_n$ , na fase líquida, através das reações representadas na Figura 11. O modelo foi desenvolvido para simular os processos que ocorrem no bloco *RadFrac* nas seguintes condições: temperaturas entre 0 °C e 100 °C, pressões entre 0 e 3 bar e frações molares de formaldeído entre 0 e 0,60 <sup>[7], [44], [45]</sup>. É importante salientar que este “pacote” de propriedades não permitiu a

convergência de todas as simulações realizadas pelos seus utilizadores, dada a complexidade do sistema [45].

Reaction stoichiometry			
	Reaction	Type	Stoichiometry
▶	1	Equilibrium	H2O + FORMALD <--> CH4O2
▶	2	Equilibrium	2,0 CH4O2 <--> C2H6O3 + H2O
▶	3	Equilibrium	C2H6O3 + CH4O2 <--> C3H8O4 + H2O
▶	4	Equilibrium	C3H8O4 + CH4O2 <--> C4H10O5 + H2O
▶	5	Equilibrium	C4H10O5 + CH4O2 <--> C5H12O6 + H2O
▶	6	Equilibrium	METHANOL + FORMALD <--> C2H6O2
▶	7	Equilibrium	2,0 C2H6O2 <--> C3H8O3 + METHANOL
▶	8	Equilibrium	C3H8O3 + C2H6O2 <--> C4H10O4 + METHANOL
▶	9	Equilibrium	C4H10O4 + C2H6O2 <--> C5H12O5 + METHANOL
▶	10	Equilibrium	C5H12O5 + C2H6O2 <--> C6H14O6 + METHANOL

Figura 11 – Reações consideradas no “Formaldehyde-Methanol-Water Data Package” [45].

Ao definir o diagrama do processo devem-se escolher os blocos de operações unitárias que representam os processos a simular e introduzir todas as correntes envolvidas nos mesmos. Nos casos em que se pretende modelar uma operação de fracionamento multiestágio líquido-vapor de uma forma rigorosa, como a absorção ou a destilação, deve-se seleccionar a coluna *RadFrac*. Por predefinição, este bloco considera que as fases líquida e de vapor estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, as composições, temperaturas e caudais são determinados tendo em conta as relações de equilíbrio e os balanços materiais e energéticos em cada andar. Neste caso, a correção dos desvios à idealidade do prato pode ser realizada através da especificação e manipulação das eficiências de Murphree ou de vaporização [17], [41]. Porém, na versão *Aspen Plus v9* utilizada neste estudo está disponível uma alternativa a este modelo baseado no equilíbrio através da opção “*Rate-based*”, cuja sequência de cálculos considera os balanços materiais e energéticos, a transferência de massa e o equilíbrio de fases (assuntos abordados na secção 3.2 na descrição dos modelos baseados na cinética). Esta opção está disponível quer para colunas de pratos quer de enchimento, sendo ainda possível dividi-las em secções com diferentes geometrias e seleccionar quais as correlações aplicadas durante a resolução dos balanços materiais e energéticos [17], [41].



## 4. SIMULAÇÃO DA ABSORÇÃO DE FORMALDEÍDO NA PRODUÇÃO DE UFC

---

A simulação das colunas de absorção T-1 e T-2 foi realizada progressivamente no programa *Aspen Plus* de forma a evitar eventuais erros de convergência. Assim, dividiu-se o problema em duas etapas principais: a simulação da produção de uma solução aquosa de formaldeído, isto é, sem a adição de ureia; a modelação de uma coluna com a injeção de ureia, visando a produção de UFC 80. Os pressupostos e procedimentos associados a cada abordagem serão descritos em detalhe neste capítulo, sendo importante salientar que estas simulações foram geradas a partir do mesmo ficheiro base, garantindo assim que todas as condições eram mantidas constantes à exceção da variável cuja influência se pretende estudar em cada secção. Como consequência, os resultados e observações apresentados nas secções seguintes resultam de um total de 18 simulações finais realizadas para as mesmas condições operacionais, geometria do interior da coluna e modelos matemáticos.

### 4.1. PRIMEIRA ABORDAGEM À SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMALDEÍDO

Nas primeiras simulações reproduziu-se apenas a produção de formol, de forma a validar os dados e os métodos predefinidos pelo “*Formaldehyde-Methanol-Water Data Package*”, a examinar quais as limitações do *software* e a testar a aplicabilidade das aproximações realizadas. Tal como referido anteriormente, para além deste processo ser mais simples e, portanto, mais fácil de simular, já foram publicados artigos relativos à modelação da absorção de formaldeído em água<sup>[14], [46]–[48]</sup>, sendo assim possível comparar os resultados obtidos não só com os dados recolhidos na unidade fabril, mas também com os que estão disponíveis na literatura. Assim, a análise destas simulações iniciais é crucial para compreender o comportamento do simulador no processo de absorção reativa de formaldeído, antes de realizar as simulações pioneiras sobre a produção de UFC 80.

Para iniciar sequência de cálculos, seguiu-se o procedimento genérico de uma simulação no *Aspen Plus* apresentado na Figura 10. Os primeiros passos estão parcialmente

preenchidos no ficheiro exemplo utilizado, no entanto foi necessário adicionar alguns componentes em falta, como por exemplo, o azoto, o oxigénio e o monóxido de carbono. Nesta etapa realizaram-se as seguintes simplificações, que permitiram a diminuição do número de variáveis e da complexidade do sistema:

1. Remoção da adição da solução de soda cáustica utilizada para controlar o processo e estabilizar o formol;
2. Remoção de componentes com uma fração molar inferior a 0,5% na corrente proveniente do reator R-1.

A segunda simplificação é particularmente importante, visto que, o metanol é um dos componentes na corrente gasosa proveniente do reator R-1 com uma fração molar inferior a 0,5% (ver Tabela 3 da secção 3.1), pelo que a sua contribuição foi desprezada. Como consequência, eliminaram-se as reações (6) a (10) da Figura 11, assim como, todos os componentes originados pelas mesmas. Contudo, é importante salientar que estas simplificações foram realizadas meramente para iniciar os cálculos e facilitar a convergência do sistema. Caso se pretenda realizar um estudo mais detalhado sobre a etapa de absorção de formaldeído durante a produção de formol, visando, por exemplo, a sua otimização, estes fatores devem ser reintroduzidos após uma primeira convergência.

Uma vez definidos os parâmetros do sistema formaldeído-água na secção “*Aspen Properties*”, definiu-se o diagrama processual apresentado na Figura 12. Numa primeira etapa introduziu-se apenas uma coluna *RadFrac* que representa a junção das colunas T-1 e T-2, em que as correntes GASR, FORMOL, AGUA e GASP, correspondem às correntes (1), (2), (3) e (4) da Figura 7 (secção 3.1), respetivamente. Esta abordagem permite o desenvolvimento progressivo do sistema, evitando eventuais problemas de convergência antes da implementação de duas colunas.

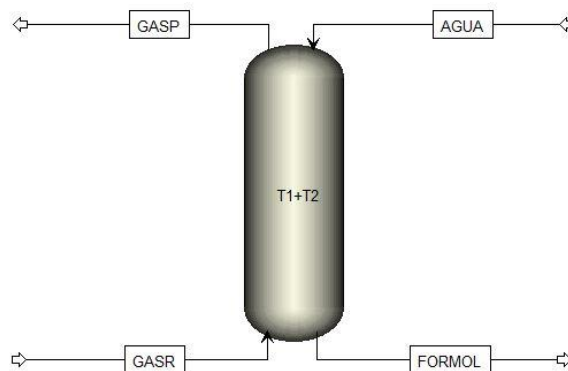


Figura 12 – Diagrama processual considerado nas simulações da produção de soluções aquosas de formaldeído com uma única coluna resultante da junção hipotética das colunas T-1 e T-2.

As correntes de entrada, GASR e AGUA, foram definidas de acordo com as temperaturas, caudais e frações mássicas apresentados na Tabela 3 (secção 3.1). Relativamente aos parâmetros da coluna *RadFrac*, nas primeiras simulações manteve-se a opção “equilíbrio” e forneceram-se estimativas do perfil de temperaturas e do calor removido em toda a coluna. Estes valores são cruciais para a convergência do sistema e devem ser reajustados aos longo das simulações realizadas.

Após a obtenção de valores próximos da realidade, é possível mudar o tipo de cálculo para “Rate-based”. Como esta opção se baseia no modelo abordado na secção 3.2, é necessário dividir a coluna em segmentos, identificar quais são constituídos por pratos ou enchimento, definir as suas estruturas segundo as medidas reais das colunas da Bresfor, selecionar as equações que o simulador utilizará para determinar os parâmetros característicos do modelo dos dois filmes e, por fim, colocar as recirculações da fase líquida nas zonas de enchimento. Contudo, estes passos devem ser realizados progressivamente, uma vez que a introdução de todos estes parâmetros aumenta drasticamente a complexidade dos cálculos efetuados pelo simulador, o que pode gerar vários problemas de convergência. No final deste processo obtiveram-se os perfis de temperatura e composição da coluna simulada, sendo possível consultar na Figura 13 as temperaturas e as frações mássicas de formaldeído e água nas fases líquida e gasosa, no final de cada segmento da coluna.

Embora não seja possível comparar diretamente estes resultados intermédios com os dados das colunas industriais, os perfis apresentados na Figura 13 apresentam o comportamento esperado, ou seja, observa-se o aumento da temperatura e da fração mássica

de formaldeído na fase líquida, desde o topo da T-2 até à base da T-1 (CS-6 na Figura 13). Por outro lado, os valores obtidos para as composições, temperaturas e caudais das correntes finais (GASP e FORMOL) são idênticos aos apresentados na Tabela 3, o que indica que os métodos, dados e aproximações considerados permitem uma simulação fidedigna da etapa de absorção de formaldeído durante a produção de formol.

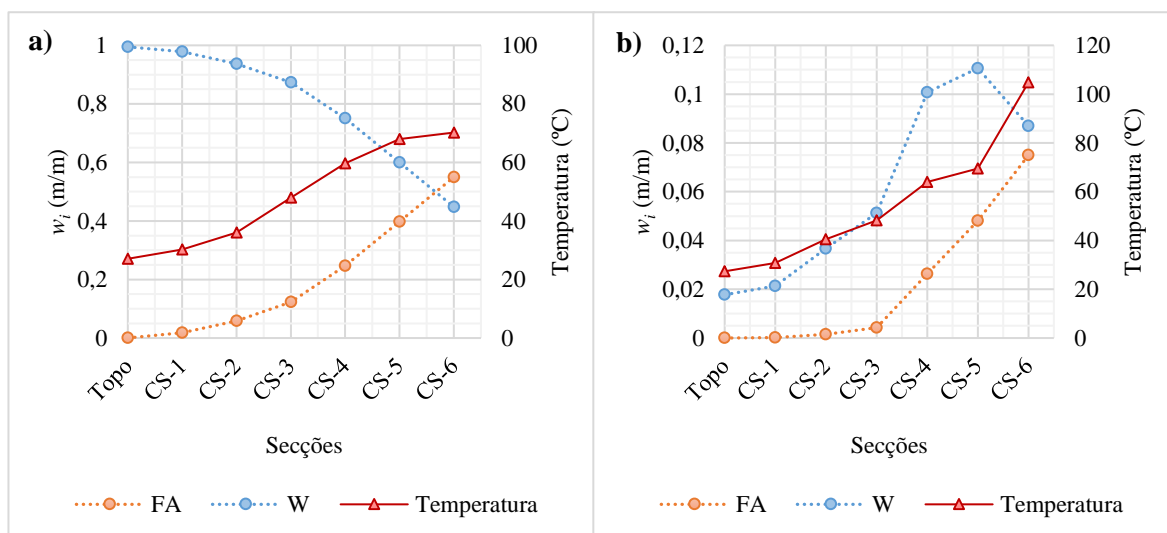
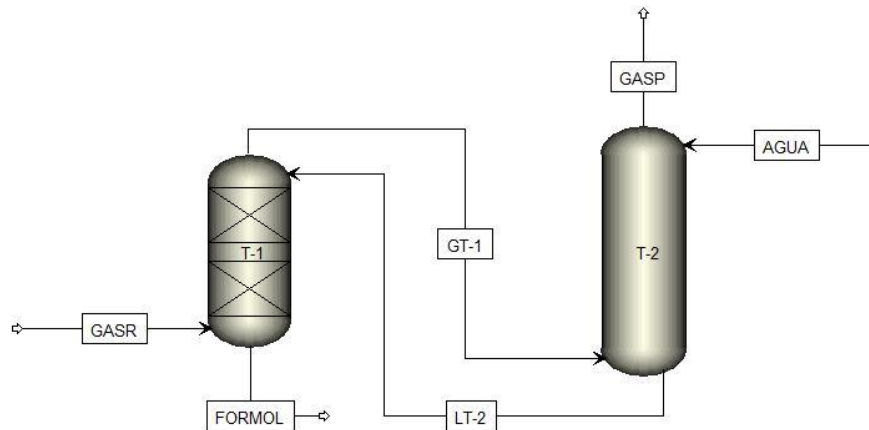


Figura 13 – Perfis de temperatura e de composição no interior da coluna T-1+T-2 obtidos na simulação realizada através da primeira abordagem ao sistema formaldeído-água, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.

A fase seguinte teve como objetivo a simulação do processo com as duas colunas de absorção, de forma a obter um sistema mais robusto e próximo da realidade industrial. Para facilitar a convergência, começou-se por simular as colunas T-1 e T-2 separadamente, fornecendo os dados intermédios da primeira coluna simulada (último andar da CS-2 e o primeiro da CS-3) como primeira estimativa para as temperaturas, caudais e composições das correntes de entrada desconhecidas de cada coluna (líquida no caso da T-1 e gasosa no caso da T-2). Estes valores devem ser ajustados e convergidos manualmente pelo próprio utilizador, para que, de seguida, seja possível ligar as colunas tal como se ilustra na Figura 14.





*Figura 14 – Diagrama processual considerado nas simulações da produção de soluções aquosas de formaldeído com duas colunas.*

Os resultados desta nova simulação, apresentados na Figura 15, permitem verificar que os perfis de temperatura e de composição obtidos com duas colunas são muito semelhantes aos descritos anteriormente para uma única coluna, validando os pressupostos e procedimentos realizados. É importante salientar que os perfis de temperatura e de composição obtidos (Figura 15) são semelhantes aos resultados da literatura <sup>[14], [46]–[48]</sup>. No entanto, as geometrias das colunas estudadas em cada caso são muito distintas, não sendo assim possível comparar os resultados intermédios.

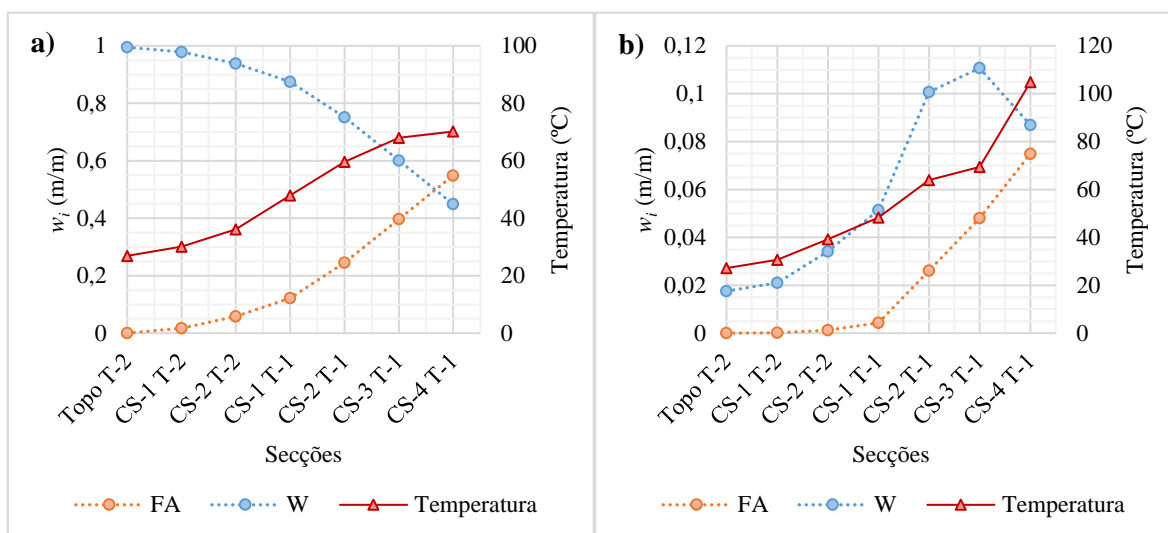


Figura 15 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da primeira abordagem ao sistema formaldeído-água, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.

## 4.2. PRIMEIRA ABORDAGEM À SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE UFC 80

Para iniciar a modelação da absorção de formaldeído durante a produção de UFC 80, é necessário adicionar a ureia à listagem de compostos referidos na secção 4.1, considerando que, numa primeira fase, esta é inerte (i.e., não ocorrem reações de metilolação). Tendo em conta o sucesso das simulações da produção de formol discutidas na secção 4.1, os modelos, métodos e procedimentos mantiveram-se. Contudo, a introdução da ureia gerou vários conflitos, uma vez que o *Aspen Plus* não permite a sua divisão com os grupos UNIFAC CONH<sub>2</sub> e NH<sub>2</sub>, como desejado. Isto deve-se ao facto de o simulador não permitir o uso do subgrupo NH<sub>2</sub> na variante de UNIFAC original definida (coluna VL da Figura 16), pois os seus parâmetros de interação binária entre grupos UNIFAC não estão disponíveis na literatura. Estes valores são essenciais para a descrição da não-idealidade da fase líquida com o método UNIFAC original e a sua inexistência inviabiliza a realização de qualquer tipo de cálculos. Neste estudo, esta questão foi abordada de duas formas distintas, que serão descritas em detalhe nas secções seguintes com as denominações “Ureia A” e “Ureia B”.

Main Group	Group	P S R K	V L	L L	D B Y D	Group Number	Example Component	Example Component Constituent Groups
NH <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>				X	1680	Isopropylamine	2 CH <sub>3</sub> , 1 CH, 1 NH <sub>2</sub>
CON	CONH <sub>2</sub>	X	X			3550	Acetamide	1 CH <sub>3</sub> , 1 CONH <sub>2</sub>
	CONHCH <sub>3</sub>	X	X			3555	N-Methylacetamide	1 CH <sub>3</sub> , 1 CONHCH <sub>3</sub>
	CONHCH <sub>2</sub>	X	X			3560	N-Ethylacetamide	2 CH <sub>3</sub> , 1 CONHCH <sub>2</sub>
	CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	X	X			3565	N,N-Dimethylacetamide	1 CH <sub>3</sub> , 1 CON(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	CONCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>	X	X			3570	N,N-Methylethyl acetamide	2 CH <sub>3</sub> , 1 CONCH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub>
	CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	X	X			3575	N,N-Diethylacetamide	3 CH <sub>3</sub> , 1 CON(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>

Figura 16 – Grupos UNIFAC NH<sub>2</sub> e CONH<sub>2</sub>, subgrupos, número de grupo e a indicação das variantes do método UNIFAC onde podem ser utilizados <sup>[45]</sup>.

#### 4.2.1. Abordagem “Ureia A”

A divisão da molécula de ureia em grupos UNIFAC e a introdução de todos os parâmetros associados a este método de contribuição de grupos foi realizada manualmente. Os parâmetros relativos ao volume e à área de cada grupo são conhecidos <sup>[49]</sup>, no entanto, tal como referido anteriormente, alguns dos parâmetros de interação binária entre grupos não estão disponíveis na literatura. Assim, seguindo a mesma abordagem de Maurer <sup>[21]</sup>, considerou-se que os valores desconhecidos tomam o valor de zero, permitindo o preenchimento de todos os parâmetros necessários para iniciar a fase da simulação do processo.

Em termos de diagrama processual, os processos de produção de formol e de UFC 80 distinguem-se apenas pela introdução de ureia. Deste modo, os *flowsheets* definidos durante o desenvolvimento do processo são muito semelhantes aos que foram apresentados na secção 4.1, tendo-se introduzido uma nova corrente de alimentação com a etiqueta

UREIA e as condições operacionais da corrente (5) da Figura 7. No caso em que se considera apenas uma coluna de absorção (Figura 17), esta solução aquosa de ureia é alimentada no topo do segundo segmento de enchimento (CS-4), que corresponde à CS-2 da coluna T-1 representada na Figura 18 para o caso com duas colunas.

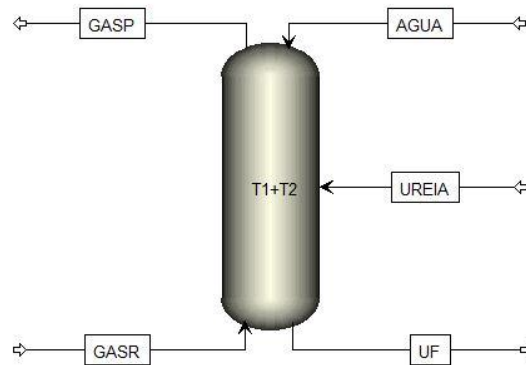


Figura 17 – Diagrama processual considerado nas simulações da produção de UFC 80 com uma única coluna resultante da junção hipotética das colunas T-1 e T-2.

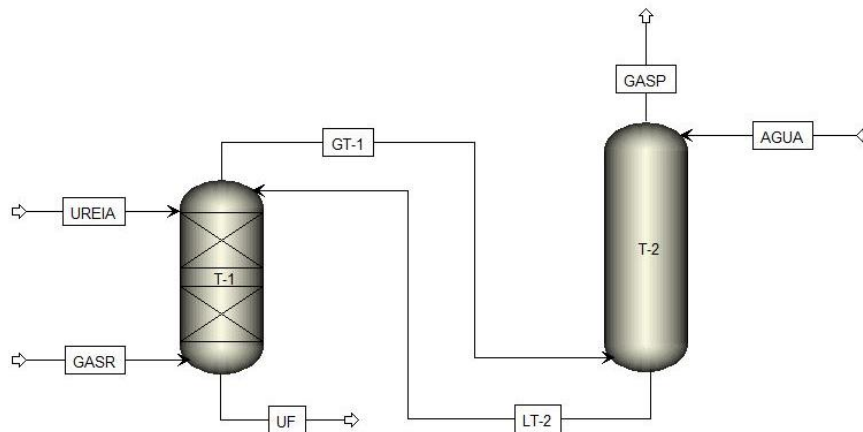


Figura 18– Diagrama processual considerado nas simulações da produção de UFC 80 com duas colunas.

Os resultados obtidos em ambas as simulações foram muito semelhantes. Por este motivo, apenas se analisarão em detalhe os perfis de temperatura e composição da simulação com duas colunas (Figura 19).

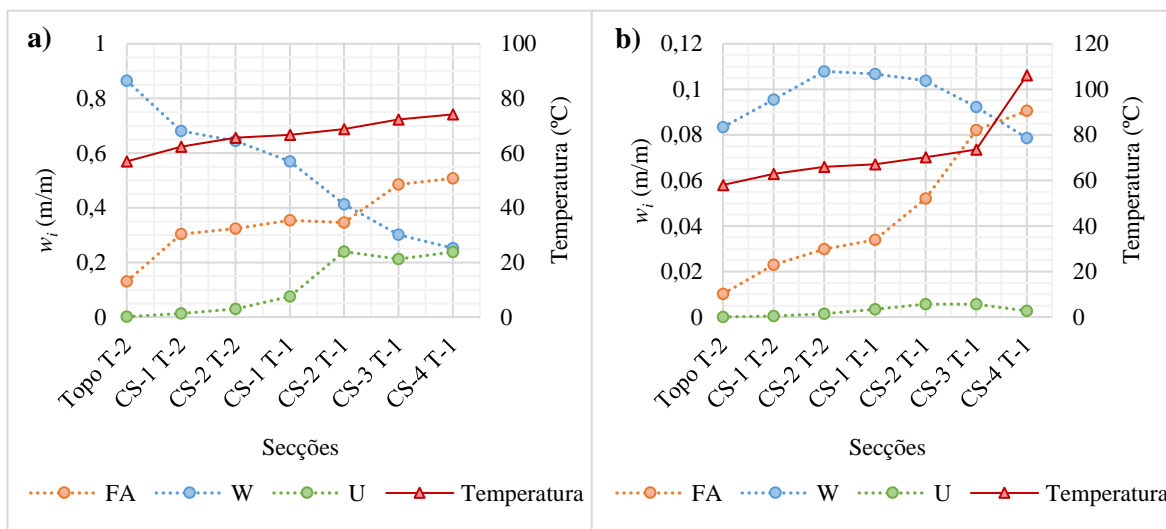


Figura 19 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da abordagem “Ureia A”, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.

Tal como no sistema formaldeído-água analisado na secção 4.1, os perfis de temperatura em ambas as fases seguem o comportamento esperado, atingindo-se os valores típicos de temperatura no gás de escape da coluna T-2 (GASP) e no produto líquido da coluna T-1 (UF). Porém, os resultados apenas são concordantes com a realidade neste aspeto, já que nenhum dos perfis das frações mássicas dos componentes cumpre a especificação desejada no produto final e a evolução esperada, em simultâneo.

Analisando em primeiro lugar o perfil da fração mássica de ureia na fase líquida (Figura 19 a)), verifica-se que o valor final exigido pela especificação do concentrado de UFC 80 de aproximadamente 0,23 é alcançado. Contudo, apesar de a solução aquosa de ureia ser adicionada apenas no segmento de enchimento CS-2 da coluna T-1, este composto está presente nas secções anteriores, verificando-se ainda que a fração mássica de ureia na fase gasosa é significativa. Este resultado não era esperado e pode ser explicado pela existência de algumas lacunas no modelo de simulação que impedem a descrição adequada do equilíbrio termodinâmico.

Relativamente ao perfil da fração mássica de água na fase líquida (Figura 19 a)), observa-se um decréscimo desde o topo da T-2 até à base da T-1. Porém, o valor final excede os 20% pretendidos para produto final. Analogamente, o perfil da fração mássica de formaldeído na fase líquida segue a evolução esperada, mas o valor final fica aquém do

desejado para a produção de UFC 80. Assim, para identificar as possíveis fontes de erro, analisaram-se e compararam-se os caudais dos componentes obtidos nestas simulações com os que foram usados como referência (Tabela 6).

*Tabela 6 – Frações mássicas e caudais mássicos e molares da corrente UF obtidos nas simulações realizadas através da abordagem “Ureia A” e a respetiva comparação com os dados das colunas industriais utilizados como referência.*

<i>Componente</i>	<i>Fração mássica (m/m)</i>		<i>Caudal mássico (kg/h)</i>		<i>Caudal molar (kmol/h)</i>	
	<i>Simulação</i>	<i>Referência</i>	<i>Simulação</i>	<i>Referência</i>	<i>Simulação</i>	<i>Referência</i>
FA	0,51	0,565	4880,6	5552,3	162,5	185,1
W	0,25	0,235	2404,2	1957,6	133,5	107,4
U	0,24	0,23	2305,6	2313,4	38,4	38,6

Os valores apresentados na Tabela 6 evidenciam os desvios entre os resultados de simulação deste estudo e os dados industriais de referência, sendo possível concluir que os caudais de formaldeído são cerca de 12% inferiores ao desejado e os de água cerca de 23% superiores. A simulação apenas prevê a absorção de cerca de 88% do formaldeído proveniente da corrente GASR, enquanto no caso de referência, essa recuperação é superior a 99,5%. Conclui-se assim que a modelação da produção de UFC 80 no *Aspen Plus* a partir da abordagem descrita não foi bem sucedida.

Existem vários motivos pelos quais os resultados não correspondem ao expectável, entre os quais se destaca o facto de a ureia ser considerada inerte. Como referido na secção 3.4, as constantes de equilíbrio das reações entre o formaldeído e a ureia têm a mesma ordem de grandeza que as constantes das reações entre o formaldeído e a água. Deste modo, as reações de metilolação podem afetar a descrição do equilíbrio termodinâmico durante o processo de absorção, podendo ser relevante considerá-las nas simulações. Assim, realizaram-se novas simulações nas quais se considerou, em primeiro lugar, a formação de MMU (simulação representada por (1) na Figura 20) e, de seguida, de DMU (simulação representada por (2) na Figura 20). Estes compostos químicos foram acrescentados à listagem de componentes considerada nas simulações anteriores, tendo-se seguido os mesmos passos realizados durante a introdução da molécula de ureia. Já as reações de

metilolação foram consideradas nas simulações através da sua definição no bloco “Chemistry” e introdução dos respectivos parâmetros cinéticos (ver secção 3.4). Após o desenvolvimento progressivo dos modelos e de ter sido atingida a convergência, em ambos os casos, foram obtidos os perfis de temperatura e de composição representados na Figura 20.

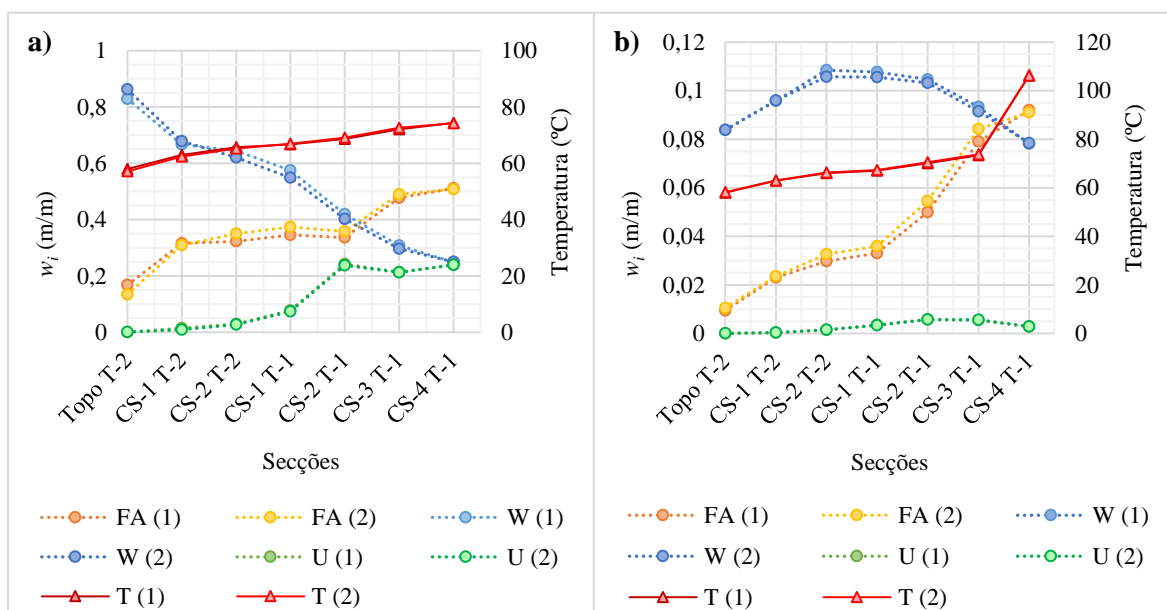


Figura 20 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos nas simulações realizadas através da abordagem “Ureia A” com a formação de MMU (simulação (1)) e de DMU (simulação (2)), onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.

Surpreendentemente a introdução das reações de metilolação não teve o impacto pretendido, visto que, os perfis de temperatura e de composição no caso em que se considerou apenas a formação de MMU (simulação (1) representada Figura 20) são muito semelhantes aos obtidos nas simulações em que se considerou adicionalmente a formação de DMU (simulação (2) representada Figura 20). Verificou-se ainda que estes resultados não apresentam diferenças significativas em relação às simulações em que a ureia foi considerada inerte (Figura 19). Consequentemente, as conclusões mantêm-se em relação à invalidade desta abordagem para modelar as colunas de absorção T-1 e T-2 durante o processo de produção de UFC 80.

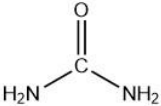
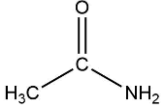
Tendo em conta os principais pressupostos da abordagem “Ureia A”, em que os parâmetros de interação binária entre grupos desconhecidos foram considerados zero,

existem outras hipóteses que podem justificar estes desvios à realidade, nomeadamente, o facto desta aproximação inicial indicar que as interações entre esses grupos são ideais. Ora, esta simplificação pode ser inadequada para um sistema altamente não-ideal como é o caso, já que esta permite a existência de ureia na fase gasosa. Assim, na fase seguinte investigou-se a influência destes parâmetros com a utilização de uma molécula, cujas interações entre grupos não são consideradas ideais pelo *Aspen Plus*.

#### 4.2.2. Abordagem “Ureia B”

Como o *Aspen Plus* não permite o uso do subgrupo NH<sub>2</sub> na variante do método UNIFAC escolhida, nesta segunda abordagem introduziu-se um composto químico idêntico à ureia, trocando-se o subgrupo em questão por um que seja automaticamente admitido pelo simulador. Assim, em termos estruturais, substituiu-se o subgrupo NH<sub>2</sub> pelo CH<sub>3</sub>, originando a molécula de acetamida, que será denominada neste estudo como “Ureia B”. Além de partilharem o grupo UNIFAC CONH<sub>2</sub>, as estruturas e massas moleculares da ureia e da acetamida são relativamente semelhantes (ver Tabela 7).

Tabela 7 – Comparação entre as fórmulas, estruturas químicas, massas moleculares e divisão em grupos UNIFAC das moléculas de ureia e de acetamida.

<i>Nome</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Massa molecular (g/mol)</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Grupos UNIFAC</i>
Ureia	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	60,06		CONH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
Acetamida	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO	59,07		CONH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>

Neste caso, não é necessário dividir a molécula em grupos UNIFAC e colocar os parâmetros de interação binária manualmente, sendo possível iniciar a etapa de simulação após a adição da “Ureia B” à lista de componentes no separador “*Properties*”. Os diagramas processuais foram definidos seguindo exatamente os mesmos passos e introduzindo os mesmos parâmetros e condições operacionais que foram referidos nas secções anteriores. Mais uma vez, os resultados obtidos com a utilização de uma ou duas colunas não



apresentaram diferenças significativas e, conseqüentemente, apenas se analisarão os perfis de temperatura e de composição da simulação mais complexa, isto é, com duas colunas ( Figura 21).

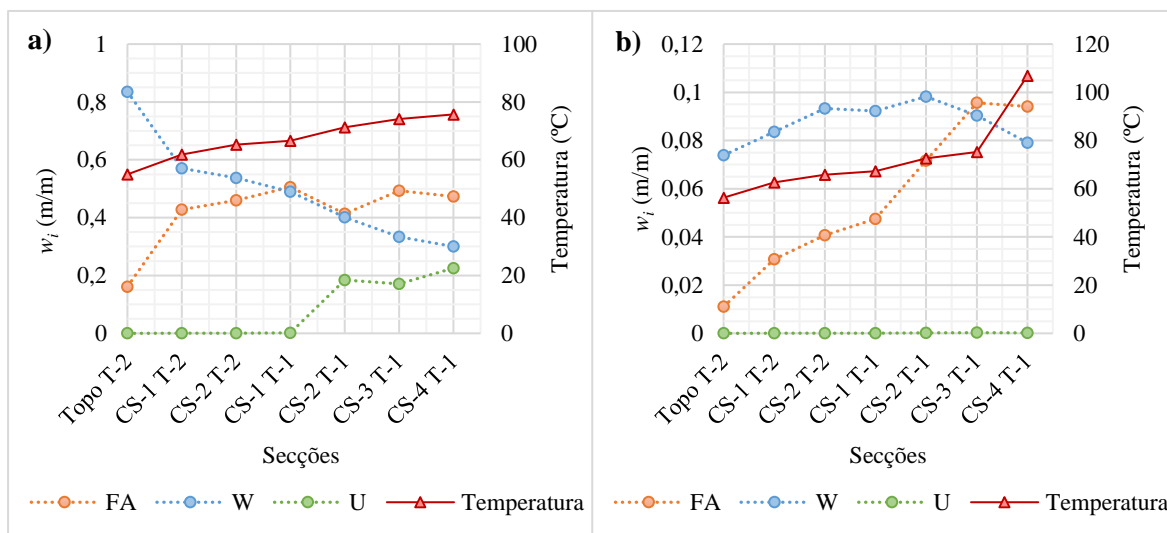


Figura 21 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da abordagem “Ureia B”, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.

Como se pode verificar na Figura 21, os perfis de temperatura de ambas as fases correspondem ao expectável, sendo análogos aos obtidos nas simulações “Ureia A” (Figura 19). Contudo, os perfis das composições apresentam diferenças significativas em relação à abordagem anterior. Por um lado, é possível verificar que, no caso das simulações “Ureia B”, os perfis da fração mássica de ureia apresentam um comportamento mais realista, pois este composto não está presente nem na fase gasosa ( Figura 21 b)), nem na fase líquida nos segmentos anteriores à adição da sua solução aquosa ( Figura 21 a)). Em contrapartida, os perfis das frações mássicas de água e de formaldeído apresentam desvios à realidade superiores, já que os seus valores finais na corrente UF são 0,30 e 0,47, respetivamente ( Figura 21 a)). Estes desvios foram ainda analisados através da comparação direta entre os caudais mássicos e molares obtidos nestas simulações e os dados que foram usados como referência, sendo possível consultá-los na Tabela 8.

*Tabela 8 – Frações mássicas e caudais mássicos e molares da corrente UF obtidos nas simulações realizadas através da abordagem “Ureia B” e a respetiva comparação com os dados das colunas industriais utilizados como referência.*

<i>Componente</i>	<i>Fração mássica (m/m)</i>		<i>Caudal mássico (kg/h)</i>		<i>Caudal molar (kmol/h)</i>	
	<i>Simulação</i>	<i>Referência</i>	<i>Simulação</i>	<i>Referência</i>	<i>Simulação</i>	<i>Referência</i>
FA	0,47	0,565	4850,2	5552,3	161,5	185,1
W	0,30	0,235	3078,7	1957,6	170,7	107,4
U	0,23	0,23	2310	2313,4	39,1	38,6

Os caudais mássicos e molares de formaldeído obtidos com abordagem “Ureia B” são ligeiramente inferiores aos da abordagem “Ureia A” (Tabela 6), verificando-se que são 13% inferiores aos valores de referência, resultando numa recuperação de aproximadamente 87%. Assim, como os caudais mássico e molar de ureia também são idênticos, concluiu-se que os desvios entre as frações mássicas obtidas nos dois casos estudados se devem à influência da água. De facto, os caudais mássicos e molares são muito distintos, verificando-se que neste caso a corrente UF contém mais 58% de água do que o pretendido, distanciando-se ainda mais da especificação dos concentrados UF 80.

Neste caso, não é possível estudar a influência das reações de metilolação, pois a molécula simulada não é verdadeiramente ureia. Assim, como nenhuma destas abordagens permitiu uma modelação fidedigna da absorção de formaldeído numa solução aquosa de ureia, utilizando o método de contribuição de grupos UNIFAC original para descrever a não-idealidade da fase líquida, na etapa seguinte deste estudo, analisou-se a possibilidade de utilizar um método termodinâmico alternativo.

### **4.3. SEGUNDA ABORDAGEM À SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE SOLUÇÕES AQUOSAS DE FORMALDEÍDO**

Existem estudos que referem a boa capacidade de previsão do método UNIQUAC para descrição do equilíbrio líquido-vapor do sistema formaldeído-água-metanol <sup>[26]</sup> e a adequação deste método para descrição da fase líquida na modelação do processo de síntese de ureia <sup>[50]</sup>. Assim, este método pode ser uma alternativa pertinente para o estudo da

produção de UFC. Como não existem registos relativos à utilização do método UNIQUAC para a modelação da absorção de formaldeído em água, numa primeira fase, testou-se a sua aplicabilidade através da simulação do sistema formaldeído-água. Para tal, modificaram-se os procedimentos referidos na secção 4.1 apenas durante a seleção do método termodinâmico usado para descrever a não-idealidade de fase líquida. Os perfis de temperatura e composição com o método UNIQUAC na simulação da produção de formol em duas colunas de absorção apresentam-se na Figura 22.

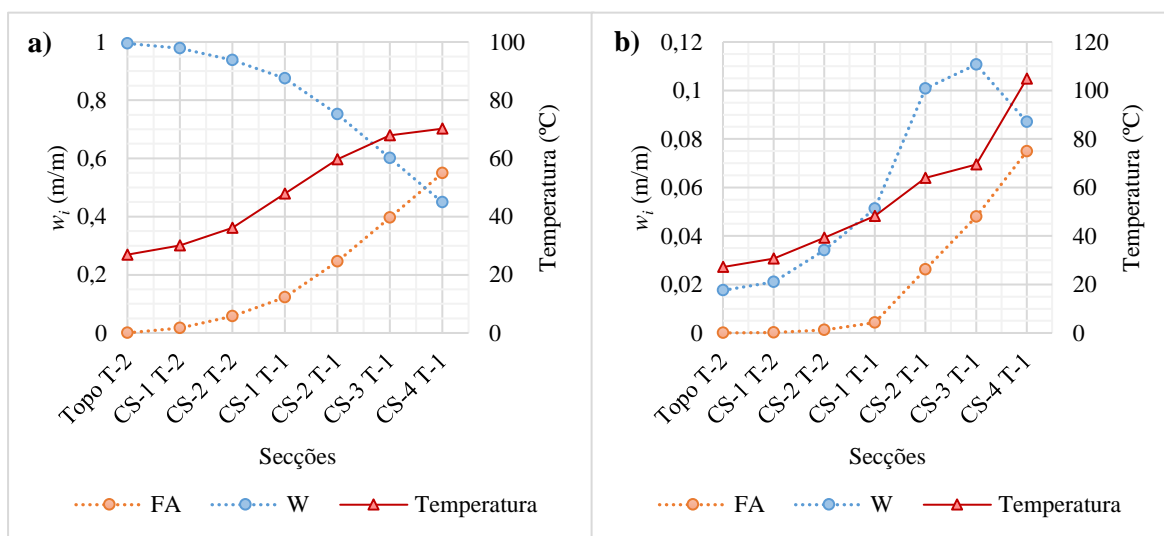


Figura 22 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos na simulação realizada através da segunda abordagem ao sistema formaldeído-água, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.

Analisado a Figura 22 verifica-se que os perfis são similares aos analisados na secção 4.1, sendo possível obter as frações mássicas de formaldeído e de água requeridas pela especificação do produto final. Como estes resultados são, de facto, muito semelhantes aos que foram obtidos com o método termodinâmico predefinido (UNIFAC original), conclui-se que a utilização do método UNIQUAC também é adequada para a simulação da absorção de formaldeído em água.

#### 4.4. SEGUNDA ABORDAGEM À SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE UFC 80

Ao contrário do método UNIFAC original, o método UNIQUAC não requer a divisão das moléculas em subgrupos de forma a descrever o equilíbrio de fases. Assim, a escolha deste método permite iniciar a etapa de simulação logo após a introdução da molécula de ureia no separador “*Properties*”, diminuindo os riscos de interrupção da sequência de cálculos devido à falta de dados termodinâmicos. Estas novas simulações foram realizadas seguindo os procedimentos anteriores, tendo-se estudado a aplicabilidade deste método no sistema formaldeído-ureia-água e a influência das reações de metilolação através dos perfis de temperatura e de composição das fases líquida (Figura 23 a)) e gasosa (Figura 23 b)).

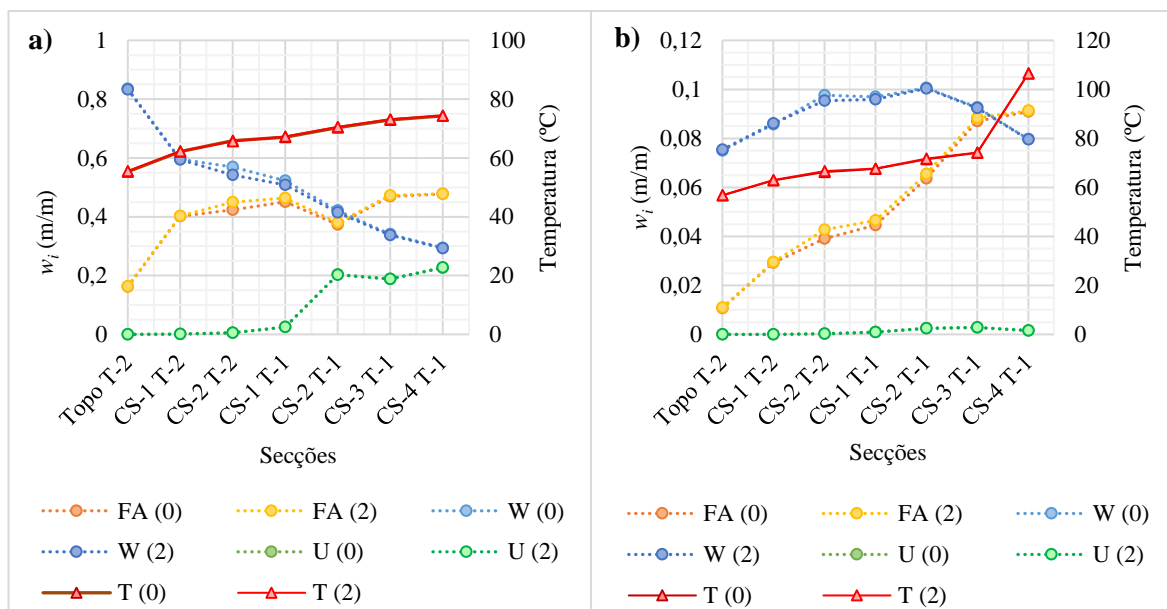


Figura 23 – Perfis de temperatura e de composição no interior das colunas T-1 e T-2 obtidos nas simulações de produção de UFC com o método UNIQUAC, onde a) representa a fase líquida e b) a fase gasosa.

Embora o método termodinâmico tenha sido alterado (de forma a colmatar possíveis falhas originadas pelas aproximações realizadas durante a utilização do método UNIFAC original), pela Figura 23 verifica-se que a mistura obtida na base da T-1 é constituída por 48% de formaldeído, 23% de ureia e 29% de água, sendo este um resultado intermédio em relação aos demais. Por outro lado, a evolução destes perfis de temperatura e de composição

é muito semelhante aos anteriores, verificando-se que existem pequenas quantidades de ureia na fase gasosa e nas secções que antecedem a alimentação da corrente UREIA, tal como nas simulações realizadas com a abordagem “Ureia A”. Neste caso, também não foi possível identificar diferenças significativas entre as simulações em que se considerou ureia inerte (0) e as simulações em que se adicionou a formação de MMU e DMU (2). Deste modo, apenas se compararam os caudais obtidos na simulação em que se consideraram as reações de metilolação (ver Tabela 9).

*Tabela 9 – Frações mássicas e caudais mássicos e molares da corrente UF obtidos nas simulações realizadas com o método UNIQUAC e a respetiva comparação com os dados das colunas industriais utilizados como referência.*

<b>Componente</b>	<b>Fração mássica (m/m)</b>		<b>Caudal mássico (kg/h)</b>		<b>Caudal molar (kmol/h)</b>	
	<b>Simulação</b>	<b>Referência</b>	<b>Simulação</b>	<b>Referência</b>	<b>Simulação</b>	<b>Referência</b>
FA	0,48	0,565	4872,7	5552,3	162,3	185,1
W	0,29	0,235	3002,2	1957,6	166,6	107,4
U	0,23	0,23	2310	2313,4	39,1	38,6

A análise dos caudais mássicos e molares de formaldeído revela que os desvios entre os resultados devolvidos pelas simulações realizadas com o método UNIQUAC e os dados de referência são de aproximadamente 12%. Face aos valores apresentados nas abordagens “Ureia A” e “Ureia B”, é possível concluir que a alteração do método termodinâmico não permitiu o aumento da quantidade de formaldeído presente na corrente UF, confirmando-se que o simulador devolve uma recuperação de 87 a 88%, independentemente da metodologia adotada. Relativamente aos caudais mássicos e molares de água, é possível verificar que estes são aproximadamente 54% superiores ao desejado. Deste modo, nenhum dos métodos escolhidos permitiu a modelação da absorção de formaldeído na produção de UFC 80, o que pode indicar que estes não são a fonte de erro.

Examinando todas as variáveis que foram modificadas entre ensaios, é possível verificar que os dados experimentais predefinidos pelo “*Formaldehyde-Methanol-Water Data Package*” nunca foram substituídos. Ora, os dados de equilíbrio líquido-vapor foram ajustados para o sistema formaldeído-metanol-água e as suas condições operatórias são

muitos distintas das do sistema formaldeído-ureia-água. Adicionalmente, tal como referido na secção 3.3, a introdução de novas espécies neste sistema complexo e reativo pode alterar o equilíbrio entre fases, sendo crucial a recolha de dados de interação binária entre o novo componente e os que foram anteriormente estudados, de forma a atualizar os parâmetros dos métodos termodinâmicos utilizados. Como, neste caso, o novo componente é a ureia, as reações de metilolação e os componentes originados pelas mesmas também devem ser incluídos no modelo usado para a descrição da não-idealidade da fase líquida. Na literatura não existem registos deste tipo de investigações e, conseqüentemente, estes fatores não foram considerados durante as simulações da produção UFC. No entanto, a sua influência pode ser, de facto, muito significativa no processo de absorção, sendo assim uma possível fonte de erro.

Por outro lado, a validade dos parâmetros cinéticos introduzidos no simulador também pode ser questionável. Idealmente, o efeito das reações químicas numa absorção reativa é estudado a partir de experiências laboratoriais realizadas condições operacionais típicas das colunas industriais, existindo uma vasta gama de métodos experimentais e modelos teóricos para a determinação destes parâmetros. Contudo, neste estudo não foi possível utilizar valores provenientes de uma única investigação, tendo-se recorrido a publicações sobre a produção de soluções aquosas de formaldeído e da etapa de metilolação da produção de resinas UF (secções 3.3 e 3.4, respetivamente). Uma breve análise comparativa entre os dois estudos apresentados revelou que as condições experimentais e metodologias consideradas são muito distintas, verificando-se que a não-idealidade da fase líquida apenas foi tida em conta nos trabalhos relativos ao sistema formaldeído-metanol-água através da inclusão de coeficientes de atividade na determinação das constantes de equilíbrio. Deste modo, como as condições operacionais não correspondem à realidade industrial e os parâmetros cinéticos das reações de metilolação não consideram a não-idealidade do sistema, existe a possibilidade de os dados introduzidos não serem representativos dos fenómenos que acontecem no interior das colunas T-1 e T-2 durante a produção de UFC 80.

## 5. CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

---

Nesta dissertação realizou-se um estudo sobre absorção de formaldeído na produção de concentrados UF, no qual se analisaram os modelos teóricos e os parâmetros necessários para o desenvolvimento e implementação de um modelo consistente. O modelo deverá representar o comportamento do sistema e, mais tarde, permitir a sua otimização visando, por exemplo, a redução do caudal do efluente aquoso enviado para as instalações da SIMRIA.

As modelações e simulações realizadas no *Aspen Plus* possibilitaram a obtenção de perfis de composição e temperatura muito semelhantes aos reais nos casos em que foi testada a absorção de formaldeído em água, ou seja, quando não foi introduzida qualquer solução de ureia na coluna T-1. Os resultados obtidos a partir da simulação do sistema formaldeído-água foram, de facto, importantes para este estudo, uma vez que permitiram não só a validação das aproximações, procedimentos e métodos seleccionados, mas também o teste das limitações do *software* ao simular este sistema altamente complexo e reativo.

Contudo, verificou-se que a mesma abordagem não garantiu o sucesso na modelação e simulação do processo de produção de UFC, independentemente do método termodinâmico seleccionado ou do número de reações de metilolação consideradas. Concluiu-se então que, possivelmente, estes parâmetros não são o motivo dos desvios do modelo à realidade industrial, existindo indícios de que alguns dos dados cinéticos e termodinâmicos inseridos no simulador não são os mais adequados para a descrição do sistema formaldeído-ureia-água.

Para testar a veracidade destas hipóteses propõe-se a realização de experiências laboratoriais que permitam o estudo pormenorizado dos fenómenos físicos e químicos que ocorrem durante este processo de separação. Assim, sugere-se o estudo do equilíbrio líquido-vapor de misturas multicomponente contendo formaldeído, água e ureia, no qual devem ser recolhidos dados experimentais de forma a validar a utilização de modelos preditivos existentes na literatura. Este trabalho deve ser complementado ainda com um estudo cinético das reações de metilolação nas condições operação típicas das colunas absorção industriais

durante a produção de UFC, uma vez que estas desempenham um papel fundamental na descrição da não-idealidade da fase líquida.

Com a realização das experiências laboratoriais propostas pretende-se colmatar as lacunas assinaladas e reajustar o modelo desenvolvido, para que no futuro seja possível diminuir os seus desvios ao sistema real, proporcionando não só uma maior compreensão do processo, mas também um ficheiro base robusto para a realização das otimizações pretendidas. No futuro, esta ferramenta permitirá maximizar o aproveitamento da água produzida no fabrico de UFC e, em simultâneo, diminuir os caudais de efluente aquoso enviado para tratamento (SIMRIA), contribuindo assim para a sustentabilidade do processo.



## BIBLIOGRAFIA

---

- [1] Foresa, “A nossa história,” *Sobre Foresa*, 2019. [Online]. Available: <http://foresa.com/pt/nossa-historia>. [Accessed: 12-Jul-2019].
- [2] H. R. Gerberich and G. C. Seaman, “Formaldehyde,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 5th ed., K. R.E. and O. D.F., Eds. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013, pp. 1–18, vol. 15.
- [3] A. W. Franz, H. Kronemayer, D. Pfeiffer, R. D. Pilz, G. Reuss, W. Disteldorf, A. O. Gamer, and A. Hilt, “Formaldehyde,” in *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th ed., Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2016, pp. 1–34.
- [4] L. Axelsen, “Outlook for Formaldehyde and Impact on Methanol Demand Company overview,” *33’rd Annual IHS World Methanol Conference*, 2015. [Online]. Available: <http://www.methanol.org/wp-content/uploads/2016/06/Dynea-Axelsen-Formaldehyde-Methanol-Demand-Nov15.pdf>. [Accessed: 02-Jul-2019].
- [5] Adroit Market Research, “Bulk and Platform Chemicals,” *Global Formaldehyde Market Size 2018-2025 / Price Analysis Report*, 2019. [Online]. Available: <https://www.adroitmarketresearch.com/industry-reports/formaldehyde-market>. [Accessed: 02-Jul-2019].
- [6] ECHA, “Substance information: Formaldehyde,” *EUROPEAN CHEMICAL AGENCY*, 2019. [Online]. Available: [https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.000.002#IUPAC\\_NAMEScontainer](https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.000.002#IUPAC_NAMEScontainer). [Accessed: 09-Jul-2019].
- [7] A. M. Bahmanpour, A. Hoadley, and A. Tanksale, “Critical review and exergy analysis of formaldehyde production processes,” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 6, pp. 1–22, Jan. 2014.
- [8] J. Matthey, “Formaldehyde,” *Chemicals*, 2019. [Online]. Available: <https://matthey.com/markets/chemicals/formaldehyde>. [Accessed: 05-Jun-2019].
- [9] C. L. Allyn, J. C. Manlove, G. M. Chang, and R. C. Burmark, “Continuous process for the production of aqueous urea-formaldehyde solutions,” US 4,065,421 Patent, 1977.
- [10] QYResearch Group, “2025 Market Insights, Forecast Report on Global Urea Formaldehyde Concentrate (UFC),” *Report Detail*, 2019. [Online]. Available: <https://www.deepresearchreports.com/989805.html>. [Accessed: 09-Jul-2019].
- [11] M. Hendrinus, “Process for the preparation of a urea and formaldehyde-containing aqueous solution,” WO2004096758A1 Patent, 2004.
- [12] S. Barker, T. Davison, and J. D. Pach, “Process for the production of formaldehyde-stabilised

- urea,” WO2018/185459A1 Patent, 2018.
- [13] O. Erlandsson, A. Magnusson, J. D. Pach, and D. Sheldon, “Process for the production of formaldehyde,” US 10,087,140 B2 Patent, 2018.
- [14] B. Hancox, “New absorber model,” *Informally Speaking*, 2017. [Online]. Available: <https://matthey.com/markets/chemicals/formaldehyde/-/media/a66310ee75f04b31a2e6233e993bdbb9.pdf>. [Accessed: 16-May-2019].
- [15] Ö. Yildirim, A. A. Kiss, N. Hüser, K. Leßmann, and E. Y. Kenig, “Reactive absorption in chemical process industry: A review on current activities,” *Chem. Eng. J.*, vol. 213, pp. 371–391, Dec. 2012.
- [16] E. Y. Kenig, L. Kucka, and A. Górak, “Rigorous modeling of reactive absorption processes,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 26, no. 6, pp. 631–646, 2003.
- [17] J. D. Seader, W. D. Seider, D. R. Lewin, L. Boulle, and A. Rycroft, *Separation Process Principles, Chemical and biochemical separations*, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc., 2006.
- [18] E. Kenig and P. Seferlis, “Modeling Reactive Absorption,” *Chem. Eng. Prog.*, vol. 105, no. 1, pp. 65–73, 2009.
- [19] P. D. Vaidya and E. Y. Kenig, “Gas–liquid reaction kinetics: a review of determination methods,” *Chem. Eng. Commun.*, vol. 194, no. 12, pp. 1543–1565, Aug. 2007.
- [20] H. Kierzkowska-Pawlak, “Determination of kinetics in gas-liquid reaction systems. An overview,” *Ecol. Chem. Eng. S*, vol. 19, no. 2, pp. 175–196, 2012.
- [21] G. Maurer, “Vapor-Liquid Equilibrium of Formaldehyde and Water-Containing Multicomponent Mixtures,” *AIChE J.*, vol. 32, no. 6, pp. 932–948, 1986.
- [22] H. Hasse and G. Maurer, “Kinetics of the Poly(oxymethylene) Glycol Formation in Aqueous Formaldehyde Solutions,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 30, no. 9, pp. 2195–2200, 1991.
- [23] M. Albert, I. Hahnenstein, H. Hasse, and G. Maurer, “Vapor–liquid equilibrium of formaldehyde mixtures: New data and model revision,” *AIChE J.*, vol. 42, no. 6, pp. 1741–1752, Jun. 1996.
- [24] M. Albert, B. Coto García, C. Kuhnert, R. Peschla, and G. Maurer, “Vapor-liquid equilibrium of aqueous solutions of formaldehyde and methanol,” *AIChE J.*, vol. 46, no. 8, pp. 1676–1687, 2000.
- [25] M. Albert, B. G. Garcia, C. Kreiter, and G. Maurer, “Vapor-liquid and chemical equilibria of formaldehyde-water mixtures,” *AIChE J.*, vol. 45, no. 9, pp. 2024–2033, 1999.
- [26] M. Detcheberry, P. Destrac, X.-M. Meyer, and J.-S. Condoret, “Phase equilibria of aqueous solutions of formaldehyde and methanol: Improved approach using UNIQUAC coupled to

- chemical equilibria,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 392, pp. 84–94, Apr. 2015.
- [27] J. Gmehling, P. Rasmussen, and A. Fredenslund, “Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2,” *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, vol. 21, no. 1, pp. 118–127, Jan. 1982.
- [28] N. Schmitz, C. F. Breitzkreuz, E. Ströfer, J. Burger, and H. Hasse, “Vapor–liquid equilibrium and distillation of mixtures containing formaldehyde and poly(oxymethylene) dimethyl ethers,” *Chem. Eng. Process. - Process Intensif.*, vol. 131, no. June, pp. 116–124, 2018.
- [29] J. Berje, J. Baldamus, J. Burger, and H. Hasse, “Vapor-liquid equilibrium of mixtures containing formaldehyde, water, and butynediol,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 490, pp. 101–106, Jun. 2019.
- [30] J. Burre, D. Bongartz, and A. Mitsos, “Production of Oxymethylene Dimethyl Ethers from Hydrogen and Carbon Dioxide - Part II: Modeling and Analysis for OME3-5,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 14, pp. 5567–5578, 2019.
- [31] J. Li, D. Yang, Z. Peng, C. Li, and Y. Nie, “Design and optimization of the separation process of acrylic acid and corresponding esters from aqueous solution of formaldehyde—a systematic procedure,” *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 96, no. 3, pp. 749–755, Mar. 2018.
- [32] G. A. Crowe and C. C. Lynch, “Urea—Formaldehyde Kinetic Studies,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, no. 11, pp. 3795–3797, Nov. 1948.
- [33] L. E. Smythe, “A Kinetic Study of the Urea–Formaldehyde Reaction,” *J. Phys. Colloid Chem.*, vol. 51, no. 2, pp. 369–378, Feb. 1947.
- [34] J. I. de Jong and J. de Jonge, “The reaction of urea with formaldehyde,” *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 71, no. 7, pp. 643–660, 1952.
- [35] J. I. de Jong and J. de Jonge, “The formation and decomposition of dimethylolurea,” *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 71, no. 7, pp. 661–667, 1952.
- [36] J. I. De Jong, J. De Jonge, and H. A. K. Eden, “The formation of trimethylol urea,” *Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas*, vol. 72, no. 1, pp. 88–90, 1953.
- [37] É. J. Kibrik, O. Steinhof, G. Scherr, W. R. Thiel, and H. Hasse, “On-line NMR spectroscopic reaction kinetic study of urea-formaldehyde resin synthesis,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 32, pp. 12602–12613, 2014.
- [38] O. Steinhof, É. J. Kibrik, G. Scherr, and H. Hasse, “Quantitative and qualitative <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, and <sup>15</sup>N NMR spectroscopic investigation of the urea-formaldehyde resin synthesis,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 52, no. 4, pp. 138–162, 2014.
- [39] O. Steinhof, G. Scherr, and H. Hasse, “Investigation of the reaction of 1,3-dimethylurea with

- formaldehyde by quantitative on-line NMR spectroscopy: A model for the urea-formaldehyde system,” *Magn. Reson. Chem.*, vol. 54, no. 6, pp. 457–476, 2016.
- [40] K. I. M. Al-Malah, “Introducing Aspen Plus,” in *Aspen Plus®*, 1st ed., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2016, pp. 1–47.
- [41] J. Haydary, *Chemical Process Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys Applications*, 1st ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2019.
- [42] Y.-Q. Liu, H. Hasse, and G. Maurer, “Enthalpy change on vaporization of aqueous and methanolic formaldehyde solutions,” *AIChE J.*, vol. 38, no. 11, pp. 1693–1702, Nov. 1992.
- [43] I. Hahnenstein, H. Hasse, Y.-Q. Liu, and G. Maurer, “Thermo Physical Properties for Industrial Process Design,” *AIChE Symp.*, vol. 90, no. 298, pp. 141–157, 1994.
- [44] Z. Ai, C. Chung, and I. Chien, “Design and control of poly(oxymethylene) dimethyl ethers production process directly from formaldehyde and methanol in aqueous solutions,” *IFAC-PapersOnLine*, vol. 51, no. 18, pp. 578–583, 2018.
- [45] Aspen Technology Inc., “Aspen Plus User Guide.” Cambridge, pp. 222–226, 2000.
- [46] N. F. B. Martins, “Aumento da Rentabilidade da Fábrica de Formaldeído,” M.S. Thesis, Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2014.
- [47] J. G. M. Winkelman, “Absorption of formaldehyde in water,” Ph.D Thesis, Groningen University, Groningen, 2003.
- [48] C. G. Braz, H. A. Matos, A. Mendes, J. Rocha, and R. Alvim, “Model of a Formaldehyde Absorption System Based on Industrial Data,” *Comput. Aided Chem. Eng.*, vol. 43, pp. 25–30, 2018.
- [49] H. Kuramochi, H. Noritomi, D. Hoshino, and K. Nagahama, “Representation of activity coefficients of fundamental biochemicals in water by the UNIFAC model,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 130, no. 1–2, pp. 117–132, Apr. 1997.
- [50] A. L. Voskov and G. F. Voronin, “Thermodynamic Model of the Urea Synthesis Process,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 61, no. 12, pp. 4110–4122, 2016.

# ANEXO A: PARÂMETROS DO MODELO DE EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA MISTURAS AQUOSAS DE FORMALDEÍDO

Neste anexo apresentam-se os dados utilizados determinar os parâmetros necessários para implementação do modelo de equilíbrio líquido-vapor para mistura aquosas de formaldeído desenvolvido por Maurer <sup>[21]</sup> (coeficientes de atividades, das constantes de equilíbrio das reações químicas e das pressões de vapor dos componentes puros).

Relativamente aos coeficientes de atividade, tal como referido na secção 3.3, este modelo recorre ao método de contribuição de grupos UNIFAC original para a descrição da não-idealidade da fase líquida. Assim, na Tabela A.1 ilustra-se o modo como as moléculas presentes no sistema ternário formaldeído-água-metanol foram divididas em grupos UNIFAC.

*Tabela A.1 - Grupos UNIFAC para os componentes presentes nas soluções aquosas de formaldeído <sup>[21]</sup>.*

<i>Nome</i>	<i>Abreviatura</i>	<i>Fórmula</i>	<i>Estrutura</i>	<i>Grupos UNIFAC</i>
Água	W	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub> O
Formaldeído	FA	CH <sub>2</sub> O		CH <sub>2</sub> O
Metileno Glicol	MG <sub>1</sub>	CH <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>
Polioximetileno glicol	MG <sub>n</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub> O <sub>n+1</sub>		(n-1) -CH <sub>2</sub> O- 2 -OH 1 -CH <sub>2</sub> -
Metanol	ME	CH <sub>4</sub> O		CH <sub>3</sub> OH
Hemiformais	HG <sub>n</sub>	C <sub>n+1</sub> H <sub>2n+4</sub> O <sub>n+1</sub>		(n-1) -CH <sub>2</sub> O- 1 CH <sub>3</sub> O- 1 -CH <sub>2</sub> OH

A aplicação deste método termodinâmico requer ainda a utilização de parâmetros relativos ao volume e à área de cada grupo e à interação binária entre estes presentes na Tabela A.2 e Tabela A.3, respetivamente.

Tabela A.2 – Parâmetros de volume e de área UNIFAC para os componentes presentes nas soluções aquosas de formaldeído <sup>[21]</sup>.

<i>Número do Grupo</i>	<i>Grupo</i>	<i>Parâmetro de volume</i>	<i>Parâmetro de área</i>
1	–OH	1	1,2
2	–CH <sub>2</sub> O–	0,9183	0,78
3	–CH <sub>2</sub> –	0,6744	0,54
4	H <sub>2</sub> O	0,9200	1,40
5	CH <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub>	2,6744	2,94
6	CH <sub>3</sub> OH	1,4311	1,432
7	CH <sub>3</sub> O–	1,1450	1,088
8	–CH <sub>2</sub> OH	1,2044	1,124

Tabela A.3– Parâmetros de interação entre grupos UNIFAC <sup>[21]</sup>.

<i>i \ j</i>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
<b>1</b>	–	28,06	156,4	353,5	-137,1	28,06	-137,1	28,06
<b>2</b>	237,7	–	83,36	240,0	339,7	0	339,7	0
<b>3</b>	986,5	251,5	–	1318,0	697,2	251,5	697,2	251,5
<b>4</b>	-229,1	-149,0	300,0	–	0	289,6	-149,0	289,6
<b>5</b>	-229,1	-149,0	300,0	0	–	289,6	-149,0	289,6
<b>6</b>	249,1	-180,6	16,51	-181,0	-181,0	–	-180,6	0
<b>7</b>	237,7	0	83,36	240,0	240,0	339,7	–	339,7
<b>8</b>	249,1	-180,6	16,51	-181,0	-181,0	0	-180,6	–

Em relação às reações que ocorrem no sistema formaldeído-água-metanol (consultar Equações (17) a (21) na secção 3.3), na Tabela A.4 destaca-se a fase onde ocorrem, a entalpia de reação e as constantes que permitem o cálculo da constante de equilíbrio em função da temperatura.

Tabela A.4 – Informação termodinâmicas do sistema formaldeído-água-metanol [26].

<i>Reações</i>	<i>Fase</i>	$\Delta H_R$ (kJ/mol)	$\ln K = a_1 + a_2/T(K)$	
			$a_1$	$a_2$ (K <sup>-1</sup> )
Eq. (17)	Vapor	-43,51	-16,984	5233,2
Eq. (18)	Líquida	-0,234	$4,98 \times 10^{-3}$	869,5
Eq. (19)	Líquida	-0,234	$1,908 \times 10^{-2}$	544,5
Eq. (20)	Vapor	-53,73	-14,755	5969,4
Eq. (21)	Líquida	-7,00	-0,4966	-491,3

Por fim, na Tabela A.5 encontram-se os parâmetros que permitem a determinação das pressões de vapor dos componentes puros presentes no sistemas formaldeído-água-metanol em função da temperatura através da equação de Antoine.

Tabela A.5 – Coeficientes da equação de Antoine ( $\ln P^S = a_1 + a_2/(T + a_3)$ ) para as pressões de vapor dos componentes puros, onde  $T(K)$  e  $P^S(kPa)$  [26].

<i>Componente</i>	$a_1$	$a_2$	$a_3$
FA	14,4625	-2204,13	-30,0
W	16,2886	-3816,44	-46,13
ME	16,5725	-3626,55	-34,29
MG	19,5527	-6189,19	-9,15
HF	19,5736	-5646,71	0,00