



André Borges Fernandes

# DIAGNÓSTICO E OPTIMIZAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO DA EGEO SOLVENTES

Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Doutor Nuno Manuel Clemente de Oliveira e pelo Doutor Fernando Pedro Martins Bernardo e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Setembro de 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



# DIAGNÓSTICO E OPTIMIZAÇÃO DAS OPERAÇÕES DE DESTILAÇÃO DA EGEO SOLVENTES



Dissertação de Mestrado na área científica de Engenharia Química, orientada pelo Doutor Nuno Manuel Clemente de Oliveira e pelo Doutor Fernando Pedro Martins Bernardo e apresentada no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

**André Borges Fernandes**

Setembro de 2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



# AGRADECIMENTOS

---

Antes de proceder aos agradecimentos, gostaria de salientar o desafio que foi a realização de uma dissertação desta natureza. A ponte entre a academia e o mundo industrial constituiu um desafio considerável, tendo sido necessário ultrapassar dificuldades de natureza bastante diversa.

Na resolução destes problemas foi fundamental o apoio prestado por várias pessoas, nomeadamente:

A EGEO Solventes, S.A., especialmente o Engenheiro Vitor Leitão, director da empresa, e o Sr. Ferreira, responsável de produção, pelo apoio, paciência e disponibilidade demonstrados;

Os Doutores Nuno Oliveira e Fernando Bernardo, docentes no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, pela orientação prestada durante todo o trabalho;

O Doutor Belmiro Duarte, docente no Instituto Superior de Engenharia de Coimbra, pela disponibilidade e apoio facultados em momentos importantes;

Os Engenheiros Tânia Mendes e Tiago Costa, investigadores do DEQ/FCTUC, pela importante ajuda em todo o processo analítico desenvolvido neste trabalho;

Todos aqueles que, de algum modo, contribuíram para a realização deste trabalho. Neste grupo, saliento a motivação incondicional da família, amigos e especialmente da minha namorada.

A todos,

Muito Obrigado!



# RESUMO

---

Este trabalho de dissertação constituiu o ponto de partida do processo de otimização das operações de destilação da EGEO Solventes, S.A. A fase inicial envolveu o diagnóstico da coluna de fracionamento instalada na empresa e, em última instância, a sua otimização.

Para o efeito, foram acompanhadas algumas operações de destilação e realizado um diagnóstico preliminar, considerando práticas comumente implementadas e a resposta do equipamento face às estratégias operacionais adoptadas. Este diagnóstico permitiu identificar algumas limitações ao nível da instrumentação associada ao funcionamento da coluna, nomeadamente na admissão de vapor, e em práticas que poderão ser alteradas e optimizadas futuramente, tal como o modo de inicialização da operação.

Partindo de algumas questões identificadas num primeiro diagnóstico, foram propostos ensaios que permitissem a simulação do desempenho da coluna de fracionamento da empresa no *software* escolhido para o efeito, o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup>. Esta plataforma de simulação requer a introdução de *inputs*, tais como o número de andares de equilíbrio, razão de refluxo, caudal de utilidade quente, entre outros parâmetros. Para este efeito, foi realizado um primeiro ensaio que consistiu no fracionamento de um “Ecosolve MCL” e na monitorização das respectivas temperaturas, caudais e composições.

Porém, este Ensaio 1 revelou algumas limitações no que se refere ao funcionamento dos caudalímetros de destilado e refluxo. Este problema, adicionado ao facto de o caudal de utilidade quente ter sido excessivamente manipulado e o modo de inicialização da operação não ter sido o mais adequado, tornou este ensaio pouco útil para fins de simulação, mas importante no diagnóstico da coluna de fracionamento. Neste sentido, foi realizado um segundo ensaio com o mesmo tipo de solvente, mas implementando um modo de inicialização e uma estratégia de operação diferentes. Numa primeira fase foi implementado refluxo total, seguido da destilação do produto. O refluxo total permitiu estimar a maioria dos parâmetros necessários na simulação computacional, uma vez que estavam reunidas condições estacionárias.

Tendo em conta a informação disponível relativamente à coluna de fracionamento, variáveis como o caudal de utilidade quente, razão de refluxo ou queda de pressão foram estimadas recorrendo a simulações computacionais. Contudo, o mesmo não aconteceu com o parâmetro mais importante para fins de diagnóstico, o número de andares de equilíbrio. Este parâmetro permite analisar a eficiência da coluna e, como tal, permite inferir se existem ou não problemas no seu funcionamento. As simulações computacionais não foram conclusivas neste aspecto; verificou-se que numa gama vasta de números de andares, as diferenças entre os perfis de concentrações obtidos por simulação e os experimentais foram mínimas. Impunha-se, assim, a realização de ensaios adicionais que permitissem a obtenção de conclusões mais seguras. Neste âmbito, foram propostas metodologias a seguir em trabalhos futuros, entre as quais o tipo de ensaio e de solvente a usar.

Apesar de todas estas limitações, este trabalho permitiu dar um passo importante no diagnóstico da coluna de fracionamento, identificando os pontos fracos que devem ser alvo de estudo e ponderação por parte da EGEO Solventes, S.A. para aumentar a sua

competitividade e rentabilizar ao máximo os lotes de solventes que chegam diariamente às suas instalações.



# ABSTRACT

---

This work aims to constitute an initial step in the optimization of the distillation operations that currently take place at EGEO Solventes, S.A. This initial stage considered the diagnosis of the company's main distillation column, in order to optimize its operation.

For this purpose, some batches were followed and a preliminary diagnosis was made, based on common practices and on the response of the equipment given the strategies adopted. This diagnosis identified some instrumental limitations, namely the steam supply, and practices that could be changed and optimized, such as the startup of the operation.

Starting with some issues identified in this first diagnosis, tests were proposed to allow the simulation of the company's column in the chosen software, the Aspen Batch Distillation<sup>®</sup>. This simulation platform requires the introduction of various inputs, such as the number of equilibrium stages, reflux ratio, steam flow and other parameters. For this purpose, a first test consisted in the distillation of a mixture, known as "Ecosolve MCL", and monitorization of its temperatures, flows and compositions.

This first test revealed some limitations in the operation of the distillate and reflux flowmeters. These problems and the facts that the flow of hot utility were excessively manipulated and the startup mode was not the most appropriate, made this test not very useful for simulation, but important for the column diagnosis. A second test was therefore performed with the same kind of solvent, but implementing a different startup mode and operation strategy. During an initial phase total reflux was used, followed by product distillation. The total reflux period allowed estimating the majority of the parameters needed for computer simulation, since stationary conditions were established.

Considering the available information relative to the distillation column, variables like steam flow, reflux ratio and pressure drop were estimated using computer simulations. However, the same was not possible for the most important parameter for diagnostic, the number of equilibrium stages. This parameter gives information relative to the column efficiency and allows us to infer if there are operational problems. However, the computer simulations weren't conclusive in this respect. Within a large range of equilibrium stages, the differences between the simulated and experimental composition profiles were negligible. Therefore, a third test would be required to obtain more unquestionable conclusions. In this sense, methodologies have been defined to be used in future tests, including the type of operation and solvent to use.

Despite all of these limitations, this work allowed an important step towards the diagnosis of this distillation column, identifying weaknesses that should be further investigated by EGEO Solventes, S.A. to extend their competitiveness and monetize the solvents that arrive every day to the company's facilities.



# ÍNDICE

---

<b>Índice de Figuras .....</b>	<b>ix</b>
<b>Índice de Tabelas .....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. Apresentação do Problema .....</b>	<b>1</b>
<b>2. A Empresa .....</b>	<b>3</b>
2.1. Descrição do Processo .....	3
2.2. Coluna de fraccionamento .....	8
2.3. Produtos .....	12
<b>3. Estado da Arte .....</b>	<b>15</b>
3.1. Destilação descontínua .....	17
3.2. Configurações alternativas .....	18
3.2.1. <i>Inverted Batch Distillation Column</i> .....	18
3.2.2. <i>Middle Vessel Batch Distillation Column</i> .....	18
3.2.3. <i>Multivessel Batch Distillation Colum (multiBD)</i> .....	19
3.2.4. Destilação descontínua numa coluna contínua .....	19
3.3. Questões operatórias .....	20
3.4. Modelação .....	22
3.4.1. Modelo de andar em equilíbrio .....	23
3.4.2. Modelo <i>rate-based</i> .....	26
3.4.3. Modelo <i>shortcut</i> .....	29
3.4.4. Aspen Batch Distillation® .....	31
<b>4. Testes Experimentais .....</b>	<b>33</b>
4.1. Diagnóstico preliminar .....	33
4.2. Descrição do Equipamento Analítico .....	35
4.3. Ensaio 1 .....	38
4.3.1. Estratégia de quantificação Adoptada .....	38
4.3.2. Apresentação e Discussão dos Resultados .....	41
4.3.3. Análise Qualitativa .....	43
4.3.4. Análise Quantitativa .....	45
4.3.5. Conclusões .....	48
4.4. Ensaio 2 .....	49
4.4.1. Apresentação de Discussão dos Resultados .....	51
4.4.2. Componente Analítica .....	56
4.4.3. Estimativa do caudal de utilidade quente .....	58
4.4.4. Estimativa do número de andares de equilíbrio na coluna .....	59

<b>5. Simulações Computacionais.....</b>	<b>65</b>
5.1. Estimativa do caudal de utilidade quente e queda de pressão na coluna .....	65
5.2. Ajuste da razão de refluxo .....	67
5.3. <i>Holdups</i> .....	68
5.4. Ajuste do número de andares de equilíbrio.....	70
5.5. Factores que influenciam o <i>HETP</i> .....	76
<b>6. Conclusão e perspectivas de trabalho futuro .....</b>	<b>79</b>
<b>Bibliografia .....</b>	<b>xv</b>
<b>Nomenclatura .....</b>	<b>xvii</b>
Anexos .....	II
Anexo A – Ficha de Dados de Segurança do Solvente.....	III
Anexo B – Propriedades físico-químicas dos contaminantes presentes nos solventes usados em ambos os ensaios. ....	IX
Anexo C – Estudo de azeótropos. ....	X
Anexo D – Influência do método de estimativa nas propriedades físicas dos componentes. ....	XIV
Anexo E – Produtos: Solventes sem retorno.....	XV
Anexo F – Diagrama simplificado do processo de regeneração de solventes da EGEO Solventes, S.A. ....	XVII
Anexo G – Ficha técnica do equipamento de cromatografia. ....	XVIII
Anexo H – Cromatogramas obtidos na análise qualitativa do Ensaio 1. ....	XX
Anexo I – Cromatogramas obtidos na análise quantitativa do Ensaio 1.....	XXII
Anexo J – Cromatogramas obtidos na análise qualitativa do Ensaio 2. ....	XXIV
Anexo K – Cromatogramas obtidos na análise quantitativa do Ensaio 2. ....	XXVIII
Anexo L – Espectros massa/carga dos componentes do Ensaio 2.....	XXXIII
Anexo M – Preparação dos padrões.....	XXXIV
Anexo N – Cromatogramas de cada um dos padrões (detector <i>FID</i> ). ....	XXXV

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

Figura 2.1 – Zona de triagem de solventes (a) e tanques de armazenamento de solvente (b)....	4
Figura 2.2 – Bomba de vácuo (a) e unidade de criogenia (b).....	4
Figura 2.3 – Condensador de uma das colunas de destilação simples (a) e torre de arrefecimento de maior capacidade (b). ....	5
Figura 2.4 – Ebulidor de uma das colunas de destilação simples: vista lateral (a) e vista de topo (b) .....	6
Figura 2.5 – Decantadores (a) e tanques de destilado de uma das colunas de destilação simples (b). ....	7
Figura 2.6 – Representação esquemática da coluna de fraccionamento e equipamento e instrumentação associados. T1, T2, T3, T4 e T5 são registos de temperatura; C1 e C2 são os caudais mássicos de refluxo e de destilado, respectivamente. ....	8
Figura 2.7 – Ebulidor da coluna de fraccionamento: vista de topo (a) e vista lateral (b).....	9
Figura 2.8 – Coluna de fraccionamento: vista global (a) e topo (b).....	10
Figura 3.1 – Exemplos de pratos usados em colunas de destilação: perfurados (a), campânulas (b) e de válvulas (c) (Walas <i>et al</i> , 2010).....	15
Figura 3.2 – Exemplos de enchimento estruturado e aleatório. Enchimento estruturado: a) <i>Standard</i> ; b) Mellacarbon <sup>®</sup> ; c) Mellapak <sup>®</sup> 250.Y/X; d) <i>Gauze packing</i> tipo BX (plástico). Enchimento aleatório: e) anéis de Pall <sup>®</sup> (metal); f) anéis de Raschig <sup>®</sup> (cerâmicos); g) <i>Berl<sup>®</sup> Saddles</i> (Walas <i>et al</i> , 2010).....	16
Figura 3.3 – Configurações convencionais de uma coluna de destilação contínua (a) e de uma coluna de rectificação descontínua (b) (Mutjaba, 2004). ....	17
Figura 3.4 – Colunas de destilação descontínuas não convencionais: <i>inverted batch distillation column</i> (a) e <i>middle vessel batch distillation column</i> (b) (Mutjaba, 2004).....	19
Figura 3.5 – Colunas de destilação descontínuas não convencionais: <i>multivessel batch distillation column (multiBD)</i> (a) e destilação descontínua usando uma coluna contínua (b) (Mutjaba, 2004). ....	20
Figura 3.6 – Representação esquemática de uma coluna de rectificação descontínua multicomponente, baseada no conceito de andar em equilíbrio (Seader & Henley, 1998).....	23
Figura 3.7 – Representação esquemática de um andar de não equilíbrio usado no modelo <i>rate-based</i> (Seader & Henley, 1998).....	27
Figura 4.1 – Equipamento de <i>GC-MS</i> da Agilent Technologies utilizado na análise das amostras recolhidas na coluna de fraccionamento da EGEO Solventes, S.A. (Agilent, 2011). ....	36
Figura 4.2 – Perfis temporais das temperaturas no ebulidor (T1) e na base (T2), zona intermédia (T3) e topo (T4) da coluna de fraccionamento.....	41

Figura 4.3 – Perfis temporais das temperaturas de entrada de água fria no condensador (T5) e do destilado (T6). .....	41
Figura 4.4 – Evolução dos caudais de destilado (C2) e de refluxo (C1) ao longo do tempo de destilação.....	42
Figura 4.5 – Evolução temporal da percentagem de abertura de refluxo da válvula de três vias. ....	42
Figura 4.6 – Rectas de calibração de cada um dos compostos presentes nas amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A.: a) etanol, b) acetona, c) diclorometano e d) tolueno. ..	45
Figura 4.7 – Perfis de temperatura durante a operação com refluxo total. T1: ebulidor; T2: base da coluna; T3: zona intermédia da coluna; T4: topo da coluna. ....	51
Figura 4.8 – Perfis de temperatura, no condensador, durante a operação com refluxo total. T5: entrada de água fria; T6: destilado. ....	51
Figura 4.9 – Evolução do caudal de refluxo durante a operação a refluxo total.....	52
Figura 4.10 – Evolução da pressão no ebulidor durante a operação a refluxo total. ....	52
Figura 4.11 – Perfis temporais das temperaturas no ebulidor (T1) e na base (T2), zona intermédia (T3) e topo (T4) da coluna de fraccionamento durante a destilação do produto com uma razão de refluxo finita não nula.....	53
Figura 4.12 – Perfis temporais das temperaturas no condensador durante a operação com uma razão de refluxo finita não nula. T5: entrada de água; T6: destilado.....	53
Figura 4.13 – Evolução temporal da pressão no ebulidor durante a destilação com uma razão de refluxo finita não nula. ....	53
Figura 4.14 – Evolução temporal dos caudais de refluxo (C1) e de destilado (C2) durante a destilação do produto com uma razão de refluxo finita não nula. ....	54
Figura 4.15 – Manipulação da abertura da válvula de 3 vias (refluxo) ao longo do tempo de destilação.....	55
Figura 4.16 – Evolução da razão de refluxo durante o período de destilação. ....	55
Figura 4.17 – Representação esquemática da fronteira de interesse da coluna de fraccionamento na estimativa do caudal de utilidade quente, em condições de refluxo total. ....	58
Figura 5.1 – Ajuste da razão de refluxo aos caudais experimentais de refluxo e estudo da influência do valor de $N$ . As simulações foram obtidas com um caudal de utilidade quente de 238 kg/h.....	67
Figura 5.2 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de acetona no destilado. ....	70
Figura 5.3 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de diclorometano no destilado. ....	70
Figura 5.4 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de etanol no destilado.....	71
Figura 5.5 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de éter isopropílico no destilado. ....	71

Figura 5.6 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de acetona no resíduo (ebulidor).....	71
Figura 5.7 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de diclorometano no resíduo (ebulidor).....	72
Figura 5.8 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de etanol no resíduo (ebulidor). ....	72
Figura 5.9 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da composição de éter isopropílico no resíduo (ebulidor).....	72
Figura 5.10 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da temperatura no ebulidor. ....	73
Figura 5.11 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da temperatura na base da coluna. ....	73
Figura 5.12 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da temperatura na zona intermédia da coluna. ....	73
Figura 5.13 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna, $N$ , ao perfil experimental da temperatura no topo da coluna.....	74
Figura 5.14 – Efeito do <i>holdup</i> de líquido no ajuste do número de andares de equilíbrio ao perfil de composição da acetona no destilado. ....	75
Figura 5.15 – Efeito do <i>holdup</i> de líquido no ajuste do número de andares de equilíbrio ao perfil de composição do diclorometano no destilado. ....	75
Figura 5. 16 – Efeito do fluxo de líquido no valor do <i>HETP</i> numa coluna de enchimento aleatório (Piché <i>et al</i> , 2003).....	76
Figura 5.17 – Efeito do caudal de vapor no valor de <i>HETP</i> em colunas com enchimento de anéis de Pall de várias dimensões, à pressão atmosférica (Shariat & Kunesh, 1995). ....	77
Figura 6.1 – Estudo, realizado no Aspen Batch Distillation <sup>®</sup> , do grau de diluição do diclorometano permitido numa mistura binária deste composto e acetona numa operação com refluxo total, de modo a possibilitar a realização de um diagnóstico mais conclusivo.....	82





# ÍNDICE DE TABELAS

---

Tabela 2.1 – Resumo das especificações mais importantes da coluna de fracionamento e equipamento associado. ....	11
Tabela 2.2 – Exemplos de alguns “Ecosolves” comercializados pela EGEO Solventes, S.A. e respectivas aplicações (EGEO Solventes, S.A.). ....	13
Tabela 2.3 – Exemplos de alguns produtos de mercadoria e respectivo componente chave (EGEO Solventes, S.A.). ....	14
Tabela 4.1 – Solvente usado no Ensaio 1 na coluna de fracionamento da EGEO Solventes, S.A. ....	38
Tabela 4.2 – Método usado no <i>GC-MS</i> . ....	39
Tabela 4.3 – Método usado com o detector <i>FID</i> . ....	40
Tabela 4.4 – Resultados obtidos na análise qualitativa, com o detector de massas, referentes a cada uma das amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A. ....	44
Tabela 4.5 – Resultados da quantificação de cada uma das amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A., usando o detector <i>FID</i> , e da respectiva percentagem de água, com o Karl Fischer. ....	46
Tabela 4.6 – Análise de reprodutibilidade referente aos resultados obtidos na análise quantitativa das amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A. e respectivos intervalos de confiança. ....	47
Tabela 4.7 – Solvente usado no Ensaio 2 na coluna de fracionamento da EGEO Solventes, S.A. ....	50
Tabela 4.8 – Resultados obtidos com as análises qualitativa e quantitativa, teor em água e intervalos de confiança (95%) de cada componente nas várias amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A. ....	56
Tabela 4.9 – Dados necessários na estimativa do caudal de utilidade quente fornecido ao ebulidor. ....	59
Tabela 4.10 – Número de andares de equilíbrio na coluna de fracionamento, baseado na equação de Fenske com refluxo total e usando a acetona como composto de referência. ....	60
Tabela 4.11 – Número de andares de equilíbrio na coluna de fracionamento, baseado na equação de Fenske com refluxo total e usando o éter isopropílico como composto de referência. ....	60
Tabela 4.12 – Valores da constante $C_I$ na correlação usada para calcular o <i>HETP</i> em vários tipos de enchimento aleatório (Strigle, 1994). ....	62
Tabela 4.13 – Estimativas do <i>HETP</i> de colunas de destilação fraccionada com enchimento aleatório (anéis de Pall de 25 mm), obtidas com várias correlações encontradas na literatura. ....	62

Tabela 5.1 – Ajuste da queda de pressão na coluna e estudo da influência de algumas variáveis/parâmetros no caudal de utilidade quente, em condições de refluxo total. ....	66
Tabela 5.2 – <i>Holdups</i> estimados com o Aspen Batch Distillation® em condições de refluxo total, com um caudal de utilidade quente de 238 kg/h e um volume inicial de solvente de 2500L (cerca de 3118.27 kg). ....	69

# CAPÍTULO 1

---

## APRESENTAÇÃO DO PROBLEMA

A actividade da EGEO Solventes, S.A. baseia-se na regeneração de solventes e respectiva reintrodução no mercado, recorrendo a operações de destilação simples e/ou fraccionada.

O tema deste trabalho de dissertação teve origem na necessidade da empresa de proceder à optimização das suas operações de destilação, mais concretamente da coluna de fraccionamento. Esta última nunca foi alvo de um processo sistemático de optimização, situação que pode ter sido agravada após o incêndio que deflagrou, há alguns anos, nas instalações da empresa e as modificações entretanto introduzidas nestes equipamentos. De acordo com os responsáveis, a coluna parece não ter o desempenho que potencialmente deveria apresentar.

O funcionamento da coluna de destilação fraccionada encontra-se actualmente entregue à vasta experiência do responsável de produção que tem vindo a realizar um trabalho excelente. Contudo, trata-se de um conhecimento empírico baseado em observações sedimentadas ao longo dos anos. A EGEO Solventes, S.A. reconhece as vantagens associadas a uma prática envolvendo um conhecimento mais técnico e fundamentado, surgindo assim a oportunidade de realização desta dissertação.

Neste âmbito, pretende-se que sejam implementados, na empresa, procedimentos optimizados e mais sistemáticos relativamente às operações de destilação. Por outras palavras, pretende-se uma boa caracterização de todas as actividades processuais, tirando o máximo partido possível do potencial do equipamento e dos vários solventes. À EGEO Solventes, S.A. chegam produtos com composição variada. Isto dificulta a pré-definição e standardização dos procedimentos a seguir quando se pretende optimizar os custos operatórios, o tempo de processamento de cada solvente ou a respectiva pureza, uma vez que não existe uma metodologia sistemática que apoie e fundamente todas as decisões do responsável de produção. Isto influencia claramente a rentabilização do produto e os custos associados. Sabendo que o valor comercial dos produtos obtidos é muito dependente da respectiva pureza, este tipo de procedimentos ganha ainda mais relevância.

## 1. Apresentação do Problema

Este trabalho representa, assim, o ponto de partida da otimização das operações de destilação da empresa, envolvendo o diagnóstico da coluna de fraccionamento e criando as condições necessárias à sua otimização e sistematização do seu funcionamento. Este diagnóstico pressupõe o acompanhamento e levantamento das práticas comumente utilizadas pelos operadores, a caracterização do equipamento, bem como a realização de ensaios e a proposta de alterações que devem ser implementadas para proceder à otimização da coluna.

Além de permitirem o diagnóstico da coluna de fraccionamento, os ensaios possibilitam a simulação computacional das operações de destilação que nela ocorrem. Numa primeira fase, é fundamental reproduzir o funcionamento da coluna no *software* escolhido. Após este processo de ajuste, é possível usar as simulações computacionais como ferramenta para prever o desempenho da coluna no tratamento de outras misturas, com composição diferente das utilizadas. Esta possibilidade permite perspectivar a utilização destes modelos computacionais acoplados a um algoritmo de otimização dinâmica, como uma ferramenta sistemática capaz de providenciar informação prévia do modo como a coluna deve ser operada, de forma a rentabilizar uma dada carga de solvente com características particulares, considerando simultaneamente os custos operatórios associados. Isto é particularmente importante quando se pretende, de certa forma, automatizar todas as decisões a tomar (escalonamento da produção), principalmente no fraccionamento de um solvente novo, ou qualquer outro, maximizando a eficiência de separação e o valor comercial do produto.

Dadas as incertezas relativamente ao cenário que iria ser encontrado na empresa, não foram inicialmente impostas metas rígidas a atingir. Essas metas foram surgindo com o desenrolar do trabalho, sendo os objectivos definidos após a resolução de cada subproblema prévio. De uma forma genérica, pretendia-se um diagnóstico da coluna de fraccionamento e a sua eventual otimização, sendo os procedimentos para alcançar esses objectivos progressivamente definidos e implementados tendo sempre em atenção as necessidades e interesses da EGEO Solventes, S.A.

# CAPÍTULO 2

---

## A EMPRESA

Inicialmente denominada por Ecosocer – Recuperação de Solventes e Resíduos, Lda., a EGEO Solventes, S.A. integrou o grupo EGEO em 2007 e constitui actualmente a única entidade em Portugal autorizada a proceder com operações de reciclagem e valorização de solventes. Em 2010, o grupo EGEO alterou a denominação social da Ecosocer para EGEO Solventes, S.A., com o objectivo de reforçar a eficiência do grupo e promover uma marca única.

A EGEO Solventes, S.A. encontra-se localizada próximo da zona industrial Manuel da Mota, em Pombal, e foi sujeita a uma reconstrução parcial após o incêndio que deflagrou na zona de produção das instalações em 2003.

Trata-se de uma empresa que procede à regeneração de solventes orgânicos com origem diversa recorrendo, para tal, à destilação descontínua auxiliada por vácuo e destilação fraccionada.

### 2.1. DESCRIÇÃO DO PROCESSO

Embora a empresa receba uma vasta gama de solventes, a sua aceitação obedece a um protocolo perfeitamente estabelecido. O cliente fornece uma amostra do solvente, a qual é sujeita a uma série de testes com o intuito de prever o comportamento aproximado do produto quando este for destilado e o respectivo rendimento de separação. Com base nestes resultados, é realizada uma proposta comercial entre a EGEO Solventes, S.A. e o cliente. Definidas estas questões, o solvente chega às instalações da empresa e é imediatamente sujeito a um processo de triagem. Esta triagem envolve a recepção e análise do solvente para garantir que se encontra dentro das especificações acordadas com o cliente. Em caso afirmativo, é definido o lote do solvente, sendo posteriormente enviado para tanques de armazenamento (tanques de solvente sujo) ou colocados em contentores, no caso de menores volumes. Ainda antes de serem armazenados, os solventes são filtrados, no sentido de remover corpos sólidos de maiores dimensões que possam eventualmente existir.

Todas as operações de carga, descarga, gestão de *stocks* e controlo do processo de regeneração propriamente dito são efectuadas com o auxílio de um sistema informático bastante eficiente.

## 2. A Empresa

A empresa dispõe de doze tanques de solvente sujo, oito com  $60 \text{ m}^3$  e quatro de  $100 \text{ m}^3$ , e dez tanques de solvente limpo de  $45 \text{ m}^3$ . No topo de cada um destes tanques encontra-se instalado um sistema de dispersão de água, evitando o aumento excessivo da temperatura em dias mais quentes, sobretudo no Verão (Figura 2.1).



**Figura 2.1** – Zona de triagem de solventes (a) e tanques de armazenamento de solvente (b).

A zona de produção é composta por duas colunas de destilação simples e uma coluna de destilação fraccionada, todas elas descontínuas. Estas destilações podem decorrer à pressão atmosférica ou a vácuo. Habitualmente, as simples funcionam a vácuo e o fraccionamento à pressão atmosférica. As baixas pressões aceleram o processo de destilação, diminuindo a duração dos *batches*. Para o efeito existem duas bombas de vácuo com ligação directa aos tanques de destilado (dois tanques por cada coluna de destilação). A aplicação de vácuo implica a remoção de vapores orgânicos, que são condensados no condensador associado à bomba correspondente. Os condensados assim recolhidos são armazenados, podendo ser reintroduzidos no ebulidor no *batch* seguinte. Os não condensáveis atravessam um filtro de carvão activado, com a ajuda de um ventilador, antes de serem lançados para a atmosfera. Presentemente encontra-se instalada uma unidade de criogenia que, embora ainda em fase de optimização, irá brevemente substituir o filtro de carvão activado (Figura 2.2).



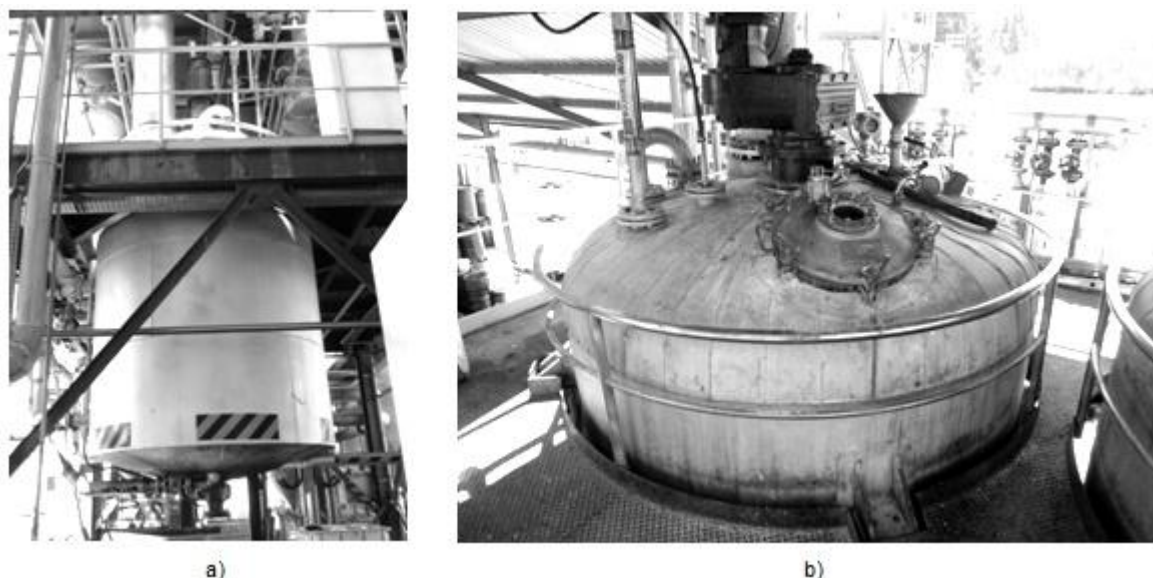
**Figura 2.2** – Bomba de vácuo (a) e unidade de criogenia (b).

Como se tratam de colunas de destilação descontínuas, os ebulidores são carregados a partir dos tanques de armazenamento ou de contentores no início de cada *batch*. Após o carregamento é fornecido vapor saturado a cerca de 9,5 bar, como fonte de calor. No topo de cada coluna encontra-se o respectivo condensador que condensa e arrefece o destilado, utilizando água como fluído de arrefecimento. A água de refrigeração é usada em todos os condensadores da instalação e circula em ciclo fechado. A empresa possui três torres de arrefecimento sendo que apenas uma, a de maior capacidade, se encontra diariamente em funcionamento. Contudo, as restantes podem funcionar a qualquer momento, caso tal seja necessário (Figura 2.3).



**Figura 2.3** – Condensador de uma das colunas de destilação simples (a) e torre de arrefecimento de maior capacidade (b).

A cada coluna de destilação simples está associado um ebulidor vertical com agitação mecânica e uma capacidade de  $10 \text{ m}^3$ , revestido por uma camisa de aquecimento (Figura 2.4). Nestas colunas é destilada a maioria dos solventes que chegam à instalação. São solventes com maior teor em sólidos, cor e mais complexos relativamente ao número de componentes, incluindo água. O objectivo é “limpar” o solvente (remoção de cor e água) ou obter uma formulação pré-definida com valor comercial, ou seja, não se pretende fraccionar qualquer componente nestas duas colunas.



**Figura 2.4** – Ebulidor de uma das colunas de destilação simples: vista lateral (a) e vista de topo (b)

Como a percentagem de água nestas misturas é geralmente apreciável, existem quatro decantadores a jusante das colunas de destilação (Figura 2.5). Neste tipo de equipamento é removida grande parte da água por decantação e com adição posterior de agente secante, o cloreto de cálcio. Nem sempre é preciso adicionar cloreto de cálcio, mas quando é adicionado é necessário realizar uma nova destilação da fase orgânica. As fases aquosas são armazenadas num tanque de grande capacidade, assim como as águas de retenção junto aos tanques de solvente sujo e limpo. Esta última é proveniente ou do sistema de arrefecimento dos mesmos ou das chuvas. Neste tanque, devido a um apreciável tempo de permanência, é realizada uma separação física das fases aquosa e orgânica, de forma a remover e reutilizar alguma da fase orgânica. A fase aquosa, ainda com um CQO elevadíssimo, e outras águas processuais são sujeitas a um tratamento fora das instalações da empresa, embora represente um constante problema devido aos custos associados e falta de alternativas e instalações capazes de o realizar.

O resíduo resultante de cada *batch* é recolhido e devidamente processado. Estas lamas podem ser usadas como combustível em fornos, nomeadamente da indústria cimenteira, o que reduz os custos associados ao seu tratamento. Isto é particularmente importante no caso das colunas de destilação simples, onde a quantidade de resíduo é significativa. Na coluna de fraccionamento não há este tipo de problema pois não são destilados solventes com resíduos sólidos ou elevadas percentagens de água, como acontece nas duas colunas simples.





Figura 2.5 – Decantadores (a) e tanques de destilado de uma das colunas de destilação simples (b).

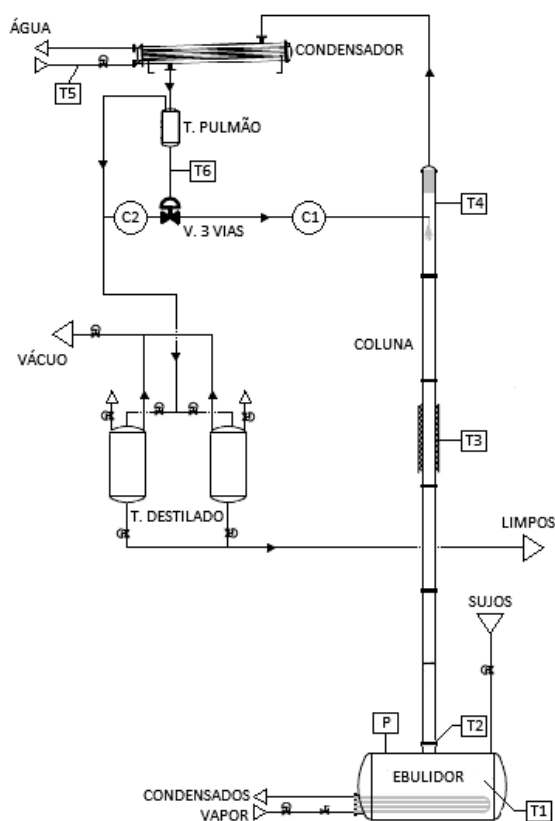
Por razões de manutenção, mais concretamente da serpentina no interior do ebulidor, na coluna de fraccionamento apenas são processadas misturas para remoção de cor do solvente ou recuperação de uma ou mais fracções de interesse. Por este motivo, a lavagem do ebulidor entre cada *batch* não é requisito fundamental, a não ser por questões de eventual contaminação do *batch* seguinte. Por outro lado, os ebulidores das colunas de destilação simples são lavados com solvente após cada *batch*, naturalmente após a remoção do resíduo. De salientar ainda que todo o equipamento, entre o qual os ebulidores e as colunas, é revestido por um isolamento adequado no sentido de reduzir ao máximo as perdas de calor para a atmosfera.

A empresa possui ainda um laboratório no qual são analisados todos os solventes orgânicos que entram na instalação e onde é realizado todo o tipo de testes, nomeadamente algumas formulações. A análise da composição das misturas num equipamento de cromatografia gasosa, equipada com um detector *FID*, o índice de cor dos solventes, a percentagem de água presente recorrendo ao Karl Fischer, a acidez, pH e simulações usando destilação simples ou fraccionada de bancada são exemplos do tipo de análises que decorrem no laboratório da EGEO Solventes, S.A.

Como o objectivo deste trabalho incide no diagnóstico e eventual optimização da coluna de fraccionamento, esta última será alvo de uma descrição mais pormenorizada na secção seguinte.

## 2.2. COLUNA DE FRACCIÓNAMENTO

No que se refere à coluna de fraccionamento (Figura 2.6), esta é composta por um ebulidor horizontal com cerca de 6 m<sup>3</sup> de capacidade. Contudo, o volume máximo introduzido no ebulidor nunca é superior a 4 m<sup>3</sup>. Nestas condições, a superfície livre do líquido situa-se ao nível dos visores laterais do equipamento. Estes visores são usados para controlar a operação no interior do ebulidor e, como tal, o nível não deverá ultrapassar esse ponto para que não limite a supervisão do processo. Outra razão é a segurança da operação. Quer isto dizer que poderia ocorrer sucção ou arrastamento de líquido se o nível fosse demasiado elevado, sobretudo quando a destilação ocorre com vácuo (Figura 2.7).

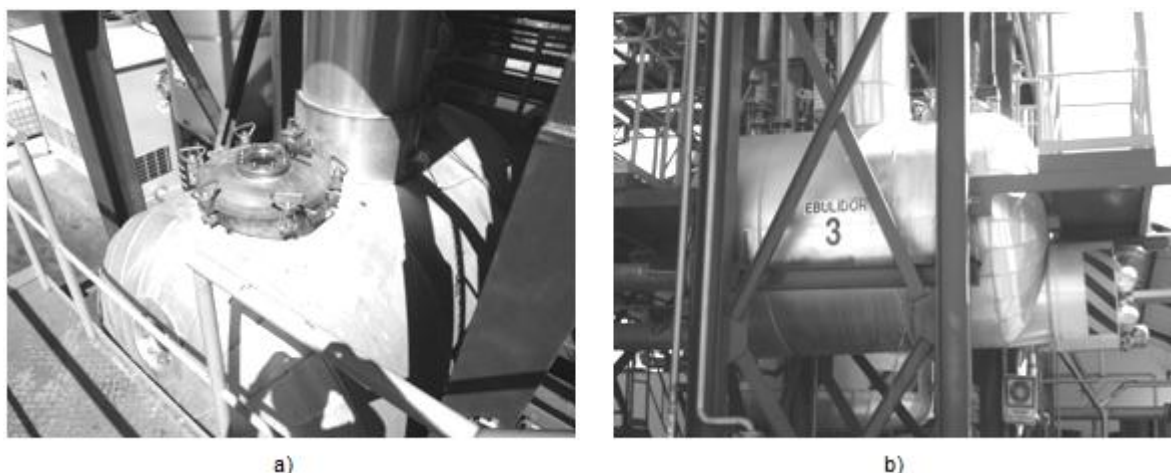


**Figura 2.6** – Representação esquemática da coluna de fraccionamento e equipamento e instrumentação associados. T1, T2, T3, T4 e T5 são registos de temperatura; C1 e C2 são os caudais mássicos de refluxo e de destilado, respectivamente.

O aquecimento é promovido por uma serpentina de aço inox AISI<sup>®</sup> 304 com uma área de transferência de calor de aproximadamente 21 m<sup>2</sup>. No interior do ebulidor são controladas a temperatura e a pressão. O fluido de aquecimento é vapor saturado, produzido por uma caldeira à pressão de 9,5 bar. Esta debita um caudal máximo de utilidade quente de cerca de 4400 kg/h, distribuído desigualmente pelos três ebulidores. A admissão de vapor ao ebulidor da coluna de fraccionamento é actualmente controlada por duas válvulas, uma proporcional semi-automática e outra manual instalada a jusante da anterior. O funcionamento da caldeira é devidamente supervisionado, embora funcione de modo automático. A caldeira usa GPL como combustível, embora este deva ser alterado para gás natural a curto prazo.

Ao ebulidor encontra-se acoplada uma coluna de rectificação com 40 cm de diâmetro e 21 m de altura, dos quais 15 m são de enchimento (Figura 2.8). O enchimento é constituído por anéis de Pall metálicos de 25 mm. A coluna pode ser operada a vácuo ou à pressão atmosférica consoante as exigências da mistura ou o tempo de processamento, embora geralmente opere à pressão atmosférica. Na coluna existem três pontos estratégicos nos quais é controlada a temperatura: base, zona intermédia e topo (Figura 2.6).

O vapor que sobe na coluna é condensado e arrefecido num único condensador de aço inox AISI<sup>®</sup> 304 do tipo carcaça e tubos, situado no topo da mesma. No interior do condensador existem 220 tubos, oferecendo uma área total de transferência de calor de cerca de 42 m<sup>2</sup>. Como já foi referido anteriormente, o fluido de arrefecimento é a água que circula em ciclo fechado. Esta é arrefecida numa torre de arrefecimento, capaz de debitar um caudal máximo de água de aproximadamente 130 m<sup>3</sup>/h, distribuído por todos os condensadores da instalação. Caso seja necessário, podem entrar em funcionamento mais duas torres de arrefecimento de menor capacidade. As temperaturas da água que chega e sai da torre de arrefecimento, assim como o caudal debitado, são devidamente monitorizados. A temperatura da água que dá entrada no condensador é também supervisionada.



**Figura 2.7** – Ebulidor da coluna de fraccionamento: vista de topo (a) e vista lateral (b).

Do condensador, o destilado é encaminhado para um tanque de aço inox AISI<sup>®</sup> 304 de 800 L, designado por tanque pulmão (Figura 2.8). O objectivo é o de evitar oscilações de caudal ao longo do tempo.



**Figura 2.8** – Coluna de fraccionamento: vista global (a) e topo (b).

Em qualquer fraccionamento é necessário introduzir refluxo na coluna para promover uma melhor transferência de massa, aumentando a eficiência da destilação. Isto é conseguido através de uma válvula de três vias, instalada a jusante do tanque pulmão. Trata-se de uma válvula de diafragma, na qual é regulada a percentagem de abertura da linha de refluxo. A jusante de ambas as saídas da válvula de três vias encontram-se instalados dois caudalímetros. Um deles monitoriza o caudal de refluxo e encontra-se instalado no topo da coluna. O segundo situa-se a montante dos tanques de destilado, numa zona mais baixa, e regista o caudal de destilado que dá entrada nos mesmos. Os caudalímetros são idênticos e do tipo Promass 80 I da Endress+Hauser. A temperatura do destilado que deixa o tanque pulmão é também devidamente monitorizada.

O destilado é armazenado em dois tanques de 800 L. O seu funcionamento é automático, ou seja, quando um deles está cheio, o destilado é encaminhado para o outro, ou manual, permitindo uma manipulação relativamente simples dos *main-cuts* ou *off-cuts* que são obtidos ao longo do tempo.

Estes tanques de destilado têm ligação com o ebulidor, que é usada quando o produto não se encontra conforme as especificações pretendidas, com os decantadores, se for necessária a decantação da mistura, e com os tanques de armazenamento de solvente limpo.

Os tanques de destilado estão conectados às bombas de vácuo, cujas válvulas podem ser abertas caso se pretenda uma destilação a baixa pressão, ou então são abertas as ligações para a atmosfera no caso de uma operação à pressão atmosférica.

Na Tabela 2.1 encontra-se um resumo das especificações da coluna de fraccionamento mais importantes, bem como do equipamento e alguma da instrumentação que lhe está associada.

**Tabela 2.1** – Resumo das especificações mais importantes da coluna de fracionamento e equipamento associado.

Equipamento	Especificações
Caldeira	Combustível: GPL (alteração para gás natural a curto prazo) Produção de vapor saturado a 9,5 bar Introdução de combustível: 9 bar Corte de combustível: 9,5 bar Corte de segurança: 12 bar 6 Purgas automáticas diárias Caudal máximo: 4400 kg/h
Ebulidor	Horizontal Volume útil: 4 m <sup>3</sup> Serpentina: aço inox AISI® 304, A <sub>t</sub> = 21 m <sup>2</sup> Fluido de aquecimento: vapor saturado a 9,5 bar Monitorização da temperatura (T1) e pressão (P)
Válvulas de vapor	Semi-automática: proporcional; estado totalmente aberto (100%) ou fechado (0%) Manual: instalada a jusante da anterior
Coluna	Diâmetro: 40 cm Altura total: 21 m Altura de enchimento: 15 m Enchimento: anéis de Pall metálicos de 25 mm Monitorização da temperatura em 3 pontos (T1, T2 e T3)
Condensador	Material: aço inox AISI® 304 Tipo: carcaça e tubos, 220 tubos; A <sub>t</sub> = 42 m <sup>2</sup> Fluido de arrefecimento: água Monitorização da temperatura de entrada da água no condensador (T5)
Torres de arrefecimento	1 Torre + 2 complementares Caudal máximo: 130 m <sup>3</sup> /h Monitorização das temperaturas de entrada e saída da água
Tanque pulmão	Material: aço inox AISI® 304 Volume: 800 L
Válvula de 3 vias	Fornecedor: italvalvole® s.a.s. Tipo: diafragma (SMS 04) Controlo da % de abertura de refluxo (0 – 100 %)
Caudalímetros	Fornecedor: Endress + Hauser Tipo: Promass 80 I
Tanques de destilado	2 Tanques Volume: 800 L

### **2.3. PRODUTOS**

A EGEO Solventes, S.A. trabalha com uma vasta gama de produtos, pelo que rotula cada um deles com o respectivo nome comercial.

Desde logo, classifica como solventes sujos todas as misturas que chegam à empresa para recuperação e/ou valorização e como solventes limpos aqueles que se encontram com as especificações adequadas para comercialização após processamento. Geralmente, um solvente sujo possui um solvente limpo correspondente, embora existam excepções.

Dentro dos solventes sujos, uma mistura é classificada como solvente com retorno, sem retorno ou mercadoria. No caso dos solventes com retorno, estes são recolhidos nas instalações do cliente ou recebidos na empresa, sendo devolvido o respectivo solvente limpo pronto para ser novamente utilizado. Estes solventes são rotulados com o nome da respectiva empresa que é simultaneamente fornecedor e cliente.

Os solventes sujos sem retorno são recebidos nas instalações da empresa e são provenientes de várias origens. Estes são regenerados como a empresa entender, dando origem ao respectivo produto limpo que é comercializado como produto acabado.

Por último, um solvente designado como mercadoria constitui um determinado componente puro. As mercadorias são, assim, adquiridas para efectuar e/ou corrigir algumas formulações, nomeadamente dos “Ecosolves”.

A EGEO Solventes, S.A. é ainda responsável pela recuperação de pequenas quantidades de solventes existentes em resíduos e seu posterior encaminhamento para os destinos finais devidamente autorizados. A empresa faz ainda a rectificação de solventes, essencialmente na coluna de fraccionamento, quer através da redução do seu índice de cor, quer refinando os produtos de forma a acrescentar valor comercial aos mesmos.

Da vasta gama de solventes processados, assumem particular importância para este trabalho de diagnóstico e optimização os solventes sem retorno. São estes solventes que oferecem total liberdade quanto ao seu destino final e comercialização. Quer isto dizer que a empresa pode processá-los como entender. Contudo, existem formulações típicas com as quais a EGEO Solventes, S.A. trabalha preferencialmente, comercializando-as como “Ecosolves”. A Tabela 2.2 relaciona alguns dos “Ecosolves” com a respectiva aplicação. Na Tabela 2.3 é apresentada uma listagem dos componentes que caracterizam alguns dos produtos classificados como mercadorias (EGEO Solventes, S.A.).

Quando surgem solventes que reúnem determinados requisitos, estes são processados na coluna de fraccionamento para recuperar uma ou mais fracções de interesse com elevada pureza. Estes requisitos podem ser diversos, mas os mais importantes são, sem dúvida, o valor comercial e/ou a quantidade de um ou mais componentes existentes na mistura, bem como a sua facilidade de separação. Como existe uma relação directa clara entre a pureza com que é obtido o produto e o respectivo valor comercial, é fundamental que a coluna de fraccionamento seja diagnosticada e optimizada para rentabilizar a recuperação de cada um dos solventes.

A grande variabilidade de produtos, agrupados em diversos lotes, exige a implementação de um procedimento flexível que permita a sistematização do funcionamento da empresa face ao tipo e volume de solventes que chegam diariamente às instalações para processamento.

**Tabela 2.2** – Exemplos de alguns “Ecosolves” comercializados pela EGEO Solventes, S.A. e respectivas aplicações (EGEO Solventes, S.A.).

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

## 2. A Empresa

**Tabela 2.3** – Exemplos de alguns produtos de mercadoria e respectivo componente chave (EGEO Solventes, S.A.).

Produtos de Mercadoria	Descrição dos Produtos
ECOSOL 01 ECOSOL IPA	Diluyente universal Álcool isopropílico
ECOSOL ACE ECOSOL MET	Acetona Metanol
ECOSOL MCL ECOSOL T	Diclorometano Tolueno
ECOSOL ETAC ECOSOL ACI	Acetato de etilo Acetato de isopropilo

Por questões de disponibilidade de solventes no momento dos ensaios na coluna de fraccionamento, foram usados dois “Ecosolve MCL” como solventes de teste, embora com diferentes contaminações, como será visto mais adiante.



# CAPÍTULO 3

---

## ESTADO DA ARTE

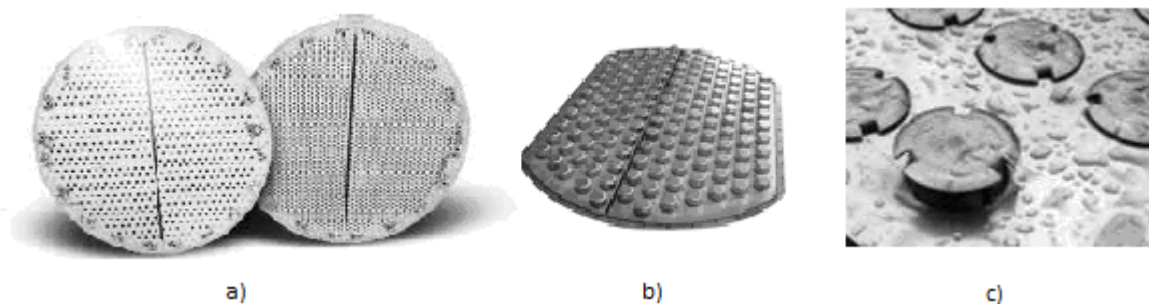
Nesta secção, pretende-se apresentar uma breve revisão do estado actual do conhecimento relativamente à purificação de solventes através de operações de destilação descontínua, em equipamentos semelhantes aos disponíveis na EGEO Solventes, S.A.

Por destilação entende-se a operação unitária capaz de separar dois ou mais componentes de uma mistura líquida, de acordo com o princípio das volatilidades relativas e da diferença de pontos de ebulição. Em geral, quanto maior a diferença nas volatilidades relativas, mais fácil é a separação por destilação destes compostos (Walas *et al*, 2010).

Numa coluna de destilação, independentemente do seu modo de funcionamento, o vapor é rico nos componentes mais voláteis, enquanto no líquido predominam os componentes mais pesados. Tal facto deve-se às diferentes volatilidades relativas dos componentes presentes na mistura.

O vapor sobe na coluna e é condensado num condensador (total ou parcial). Uma fracção do condensado é reintroduzida na coluna (refluxo), misturando-se com o vapor. Isto facilita a transferência dos componentes mais leves para a fase gasosa e dos mais pesados para a fase líquida.

Para promover a transferência de massa são usados dispositivos adequados para o efeito: pratos ou enchimento. Os pratos podem ser perfurados, de campânula, de válvulas, entre outros, como se pode verificar na Figura 3.1.



**Figura 3.1** – Exemplos de pratos usados em colunas de destilação: perfurados (a), campânulas (b) e de válvulas (c) (Walas *et al*, 2010).

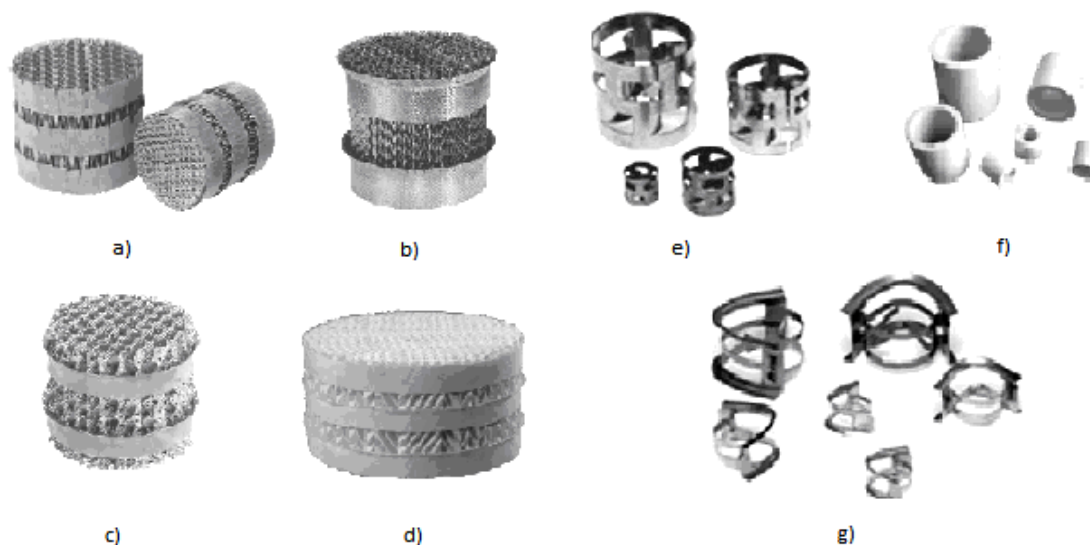
### 3. Estado da Arte

Por sua vez, o enchimento pode ser classificado em dois grandes grupos: estruturado ou aleatório. São exemplos de enchimento estruturado o Mellapak<sup>®</sup>, Mellagrid<sup>®</sup> ou o Rombopak<sup>®</sup> e de enchimento aleatório os anéis de Raschig<sup>®</sup>, Pall<sup>®</sup> e Berl<sup>®</sup> (Sulzer Chemtech). Estes dispositivos são seleccionados de acordo com as necessidades do processo, quedas de pressão envolvidas, aspectos económicos e eficiências pretendidas. Na Figura 3.2 são apresentados alguns exemplos de enchimento.

Numa coluna de destilação é comum falar-se em andares de equilíbrio. Um andar de equilíbrio ou andar teórico corresponde a cada uma das unidades onde ocorre o contacto físico entre as correntes de líquido e de vapor que circulam em contra-corrente na coluna, originando duas novas correntes de líquido e de vapor, em equilíbrio. Genericamente, uma coluna de fraccionamento é constituída por uma série de andares em equilíbrio que vão promovendo o enriquecimento sucessivo do vapor nos componentes mais voláteis e o líquido nos componentes mais pesados. Em cada andar é sucessivamente calculada a temperatura de *bubble point* do líquido, a qual constituirá a temperatura do andar teórico.

O número de andares teóricos está relacionado com o número real de pratos através de um factor de eficiência. Numa coluna de enchimento, fala-se em altura equivalente a um prato teórico (*HETP*).

Um processo de destilação pode ocorrer de forma contínua, descontínua ou semi-descontínua (semi-contínua). Neste trabalho será dado especial enfoque à destilação descontínua, uma vez que é a configuração que melhor se adequa à regeneração de lotes diversos de solventes e que se encontra implementada na EGEO Solventes, S.A. em Pombal.



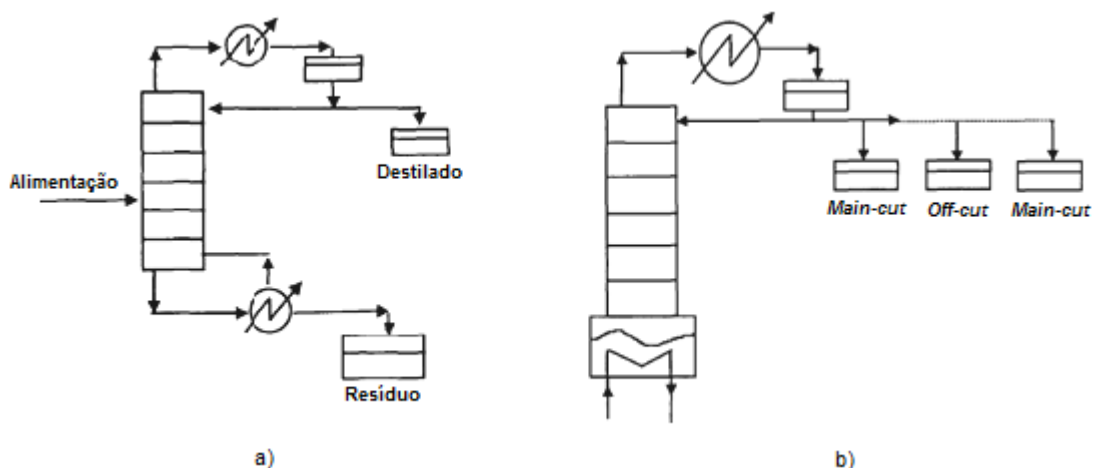
**Figura 3.2** – Exemplos de enchimento estruturado e aleatório. Enchimento estruturado: a) *Standard*; b) Mellacarbon<sup>®</sup>; c) Mellapak<sup>®</sup> 250.Y/X; d) *Gauze packing* tipo BX (plástico). Enchimento aleatório: e) anéis de Pall<sup>®</sup> (metal); f) anéis de Raschig<sup>®</sup> (cerâmicos); g) Berl<sup>®</sup> *Saddles* (Walas *et al*, 2010).

### 3.1. DESTILAÇÃO DESCONTÍNUA

Uma destilação descontínua convencional é composta por um ebulidor, carregado no início da operação com a mistura a fraccionar e ao qual é fornecido calor. Acoplada ao ebulidor encontra-se uma coluna de fraccionamento (coluna de rectificação descontínua), de pratos ou de enchimento. No topo existe um condensador, total ou parcial, responsável pela condensação e arrefecimento da mistura gasosa. Por vezes, em algumas aplicações industriais, é apenas suficiente uma destilação *flash* (um único andar de equilíbrio), sendo desnecessária a incorporação de uma coluna de fraccionamento.

A composição no topo da coluna varia com o decorrer do tempo, obtendo-se, deste modo, fracções de destilado com composições distintas. Algumas destas fracções, também designadas por *cuts* na literatura anglo-saxónica, são produtos desejados (*main-cuts*) ou constituem produtos intermediários (*off-cuts*), que podem ser reciclados e usados em *batches* posteriores. O resíduo geralmente não tem grande valor comercial, embora existam excepções (Mutjaba, 2004).

A grande vantagem da destilação descontínua face à contínua é, sem dúvida, a flexibilidade que oferece a nível operatório. Quer isto dizer que com uma única coluna é possível fraccionar qualquer mistura e obter, à partida, cada componente com elevada pureza. Para obter um resultado semelhante em modo contínuo são necessárias tantas colunas em série quanto o número de componentes reduzido de uma unidade. Como principal desvantagem da destilação descontínua salienta-se o facto da maioria das variáveis sofrerem alterações ao longo do tempo. Tal situação deve-se à impossibilidade de atingir a estacionaridade, tornando mais complexas a simulação e optimização do processo. É ainda de referir como desvantagem a frequência com que ocorrem os tempos de paragem, devido a operações de limpeza do equipamento e/ou carregamento do ebulidor entre cada *batch*. Na Figura 3.3 encontram-se as configurações típicas de uma coluna de destilação contínua e descontínua.



**Figura 3.3** – Configurações convencionais de uma coluna de destilação contínua (a) e de uma coluna de rectificação descontínua (b) (Mutjaba, 2004).

## **3.2. CONFIGURAÇÕES ALTERNATIVAS**

Existem, porém, configurações alternativas, classificadas globalmente na literatura como colunas não convencionais. Em certos casos, apresentam claras vantagens relativamente à coluna de destilação descontínua mais convencional, tal como é descrito de seguida.

### **3.2.1. *INVERTED BATCH DISTILLATION COLUMN***

Também designada por *batch stripping* (Figura 3.4), esta configuração foi originalmente proposta por Robinson e Gilliland, em 1950, e apresenta muitas semelhanças com configuração mais convencional. Contudo, neste caso, o *pot* onde é introduzida a alimentação situa-se no topo da coluna. Trata-se, assim, não de uma coluna de rectificação descontínua, mas de esgotamento. Os produtos são recolhidos na base da coluna e são os componentes mais pesados os primeiros a serem recuperados. Ao longo do tempo, o *pot* vai enriquecendo nos componentes mais voláteis.

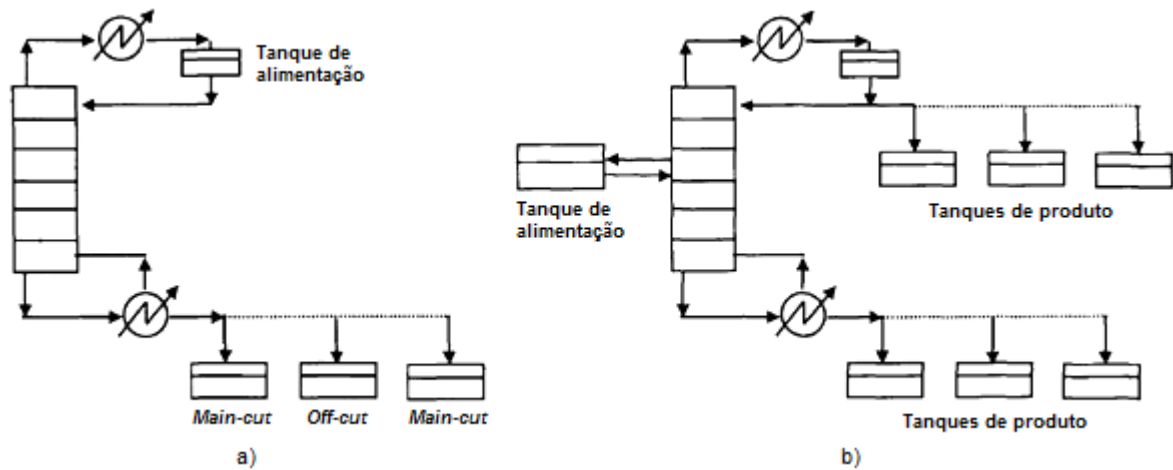
Este tipo de operação é, por vezes, utilizado quando se pretende eliminar, ou pelo menos reduzir, o problema da decomposição térmica dos componentes com maior temperatura de ebulição. Sorensen e Skogestad (1996) têm vindo a avaliar a performance desta configuração e a estudar as vantagens inerentes quando é aplicada a determinado tipo de misturas.

### **3.2.2. *MIDDLE VESSEL BATCH DISTILLATION COLUMN***

Neste tipo de coluna (Figura 3.4), a separação é dividida numa zona de rectificação e noutra de esgotamento com alimentação numa zona intermédia, tal como acontece numa coluna de destilação contínua. O tanque de alimentação permite manter um *holdup* mínimo no ebulidor, sendo o líquido no respectivo andar reciclado a esse tanque. Deste modo, a composição do líquido no tanque é bastante próxima à do líquido no andar de alimentação.

Esta configuração é muito flexível no sentido em que pode ser facilmente convertida numa coluna de destilação descontínua convencional ou invertida, alterando a localização da alimentação e abrindo ou fechando as válvulas apropriadas das linhas de produto (topo ou base).

Bortolini e Guarise, em 1970, foram os pioneiros na utilização destas colunas, aplicadas a destilações binárias. A separação de misturas não ideais (binárias ou multicomponentes) ou o seu uso em destilação azeotrópica, extractiva ou reactiva são outras aplicações deste tipo de configuração que têm vindo a ser alvo de estudo nos últimos anos (Warter *et al.*, 2004).



**Figura 3.4** – Colunas de destilação descontínuas não convencionais: *inverted batch distillation column* (a) e *middle vessel batch distillation column* (b) (Mutjaba, 2004).

### 3.2.3. MULTIVESSEL BATCH DISTILLATION COLUMN (MULTIBD)

Uma *multiBD* (Figura 3.5) é similar a uma destilação descontínua convencional, mas com um ou mais tanques de alimentação ou de recolha de produto intermediários. Se a coluna operar a refluxo total, o produto é purificado em cada tanque com o decorrer da destilação. Contudo, a pureza do produto em cada um dos tanques depende do número de andares teóricos na respectiva secção da coluna, do caudal de vapor, da quantidade inicial de produto nesse tanque e do tempo de operação. No topo, o tanque é rico nos componentes mais leves enquanto na base predominam os componentes mais pesados.

São apontadas pelo menos duas vantagens a uma coluna deste tipo em comparação com a configuração mais convencional, onde os produtos são recuperados no topo, um de cada vez. A primeira vantagem reside na simplicidade, uma vez que não é necessária a troca de produto nos tanques de destilado durante o processo. A segunda está relacionada com as necessidades energéticas. Hasebe *et al*, em 1995, mostraram que em algumas separações com muitos componentes, os requisitos energéticos são idênticos a uma destilação contínua usando  $N_C - 1$  colunas, com  $N_C$  o número de componentes. Trabalhos relativamente recentes, como os de Skogestad *et al* (1995), permitiram desenvolver métodos de simulação, controlo e optimização de *multiBDs*.

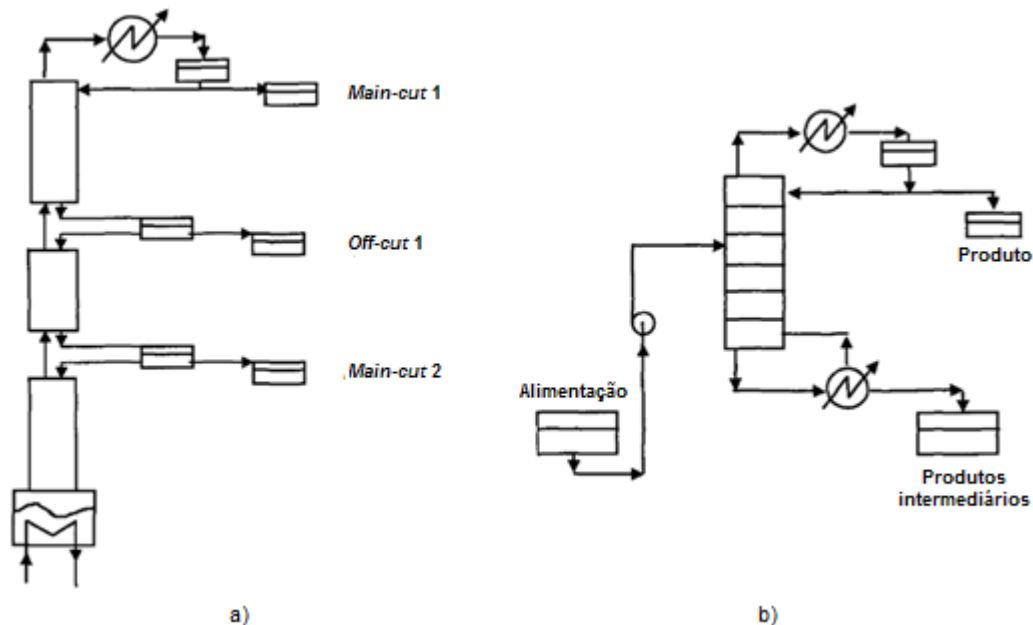
### 3.2.4. DESTILAÇÃO DESCONTÍNUA NUMA COLUNA CONTÍNUA

Em 1974, Attarwala e Abrams propuseram um modo de operação descontínuo usando uma coluna de destilação contínua (Figura 3.5). Neste tipo de configuração, a alimentação é continuamente introduzida numa secção intermédia da coluna, tal qual numa destilação contínua. Os *holdups* no condensador e no ebulidor são mínimos. A coluna opera de forma contínua e separa apenas um dos componentes em cada passagem, sendo o resíduo recolhido num tanque. O resíduo assim recolhido é usado como alimentação no *batch* seguinte até que a mistura binária final seja separada.

Cada *batch* é operado usando uma determinada razão de refluxo e as composições no topo e na base da coluna permanecem relativamente constantes, embora sejam diferentes em

### 3. Estado da Arte

cada *batch*. Este modo de operação permite ainda a utilização de uma coluna de destilação contínua já existente, possibilitando que uma única coluna seja capaz de separar sequencialmente todos os compostos da mistura, como sucede numa coluna descontínua convencional. Porém, em cada *batch*, a coluna opera de forma contínua apenas durante um período finito de tempo, dependendo da quantidade de líquido no tanque de alimentação e do respectivo caudal (Mutjaba, 2004).



**Figura 3.5** – Colunas de destilação descontínuas não convencionais: *multivessel batch distillation column* (*multiBD*) (a) e destilação descontínua usando uma coluna contínua (b) (Mutjaba, 2004).

### 3.3. QUESTÕES OPERATÓRIAS

Uma coluna de destilação descontínua convencional pode ser operada recorrendo a várias estratégias. Uma delas é com um caudal de vapor constante. Neste modo de operação, o caudal de vapor que deixa o ebulidor é relativamente constante ao longo do tempo, sendo geralmente necessário aumentar continuamente o calor fornecido ao mesmo à medida que a composição varia.

Outra forma de operar a coluna é com caudal de destilado constante. Quer isto dizer que, para uma razão de refluxo constante, o caudal de vapor que chega ao condensador permanece relativamente o mesmo.

Uma terceira forma de operar uma coluna de destilação descontínua é fornecendo um calor constante ao ebulidor. Na prática, o calor é fixado no valor limite ou num valor de referência, dependendo do tipo de sistema de transferência de calor ou de questões de operação e/ou de segurança.

Um último modo de operação é designado na literatura como operação cíclica. Este é caracterizado por dois modos operacionais complementares. Em primeiro lugar, a coluna é operada com refluxo total, ou seja, o vapor é condensado e o líquido retorna na totalidade à coluna. Numa segunda fase ocorre a situação inversa, isto é, não existe qualquer refluxo e tudo aquilo que condensa é recolhido como produto nos tanques de destilado. Geralmente

recorre-se a uma variante deste modo operativo. A coluna é, assim, operada usando refluxo total numa primeira fase, como anteriormente referido, mas é também usado refluxo, variável ou não, numa fase posterior (Mutjaba, 2004).

Tendo em consideração tudo o que foi mencionado, existem duas variáveis importantes que podem, e devem, ser sujeitas a manipulação: o calor fornecido ao ebulidor e a razão de refluxo. A forma como estas duas variáveis são manipuladas dita a pureza com que os *main-cuts* são recuperados, as quantidades totais de produto recolhidas, bem como o respectivo tempo de duração.

Até este ponto foi realizado um levantamento de configurações alternativas à destilação descontínua mais convencional e respectivos modos de operação para misturas relativamente fáceis de trabalhar. Porém, nem sempre é possível recorrer a qualquer uma das configurações anteriormente referidas. Nestes casos, e quando as misturas são especialmente complicadas de separar, pode ser necessário recorrer à destilação azeotrópica, extractiva ou reactiva, entre outras possibilidades.

Uma destilação azeotrópica é caracterizada pela existência de um ou mais azeótropos, homogéneos ou heterogéneos, que impedem a recuperação de um ou mais componentes com a pureza pretendida. Nestas situações, uma das estratégias possíveis é adicionando um componente (*entrainer*) que forme uma fase distinta e que possibilite prosseguir com a destilação do componente pretendido. Uma outra alternativa está relacionada com o facto da formação de um azeótropo depender da temperatura. Na verdade, um azeótropo não se trata de uma gama de concentrações que não pode ser atingida por destilação, mas está relacionado com os coeficientes de actividade. Assim, há a possibilidade de “saltar” um azeótropo e obter um ou mais componentes envolvidos com elevada pureza (Castillo & Towler, 1998). Neste sentido, um azeótropo pode ser “movido” para uma gama de concentrações mais elevada por manipulação da pressão, geralmente por diminuição da mesma.

A destilação extractiva é definida como sendo uma destilação recorrendo a um componente (solvente) miscível, por exemplo com elevado ponto de ebulição, pouco volátil e que não forme azeótropos com os restantes componentes da mistura. Trata-se de uma metodologia frequentemente usada para misturas com volatilidades relativas mais baixas. Estas misturas não são facilmente separadas por destilação convencional, porque as volatilidades relativas dos componentes são idênticas e, como tal, vaporizam a uma temperatura e velocidade similares. O solvente que é adicionado interage de modo diferente com cada componente na mistura, alterando os valores das respectivas volatilidades relativas. O componente original mais volátil é separado e sai no topo da coluna. O produto que sai na base trata-se de uma mistura do solvente e os restantes componentes, facilmente separada numa fase posterior (Lelkes, 2005).

Por último, um outro tipo de destilação que tem vindo a assumir grande relevância nos últimos anos é a destilação reactiva. Numa coluna de destilação reactiva são combinados os conceitos de reacção química e separação dos produtos resultantes por destilação. Através desta perspectiva de integração, as limitações associadas ao equilíbrio químico em algumas reacções são total ou parcialmente superadas, podendo ser alcançadas elevadas selectividades e o calor de reacção pode ser directamente usado na destilação (Almeida-Rivera *et al*, 2004). As vantagens são óbvias. Entre elas destacam-se o aumento da eficiência do processo e a

### 3. Estado da Arte

redução dos custos operacionais e de investimento, embora seja necessária a combinação das operações de reacção-separação, o que nem sempre pode ser viável.

## 3.4. MODELAÇÃO

São algumas as alternativas possíveis para modelar o funcionamento de uma coluna de destilação descontínua. Existem dois grandes grupos de métodos passíveis de serem usados: aproximados ou rigorosos (Seader & Henley, 1998)

Os métodos rigorosos podem ainda ter por base o conceito de andar em equilíbrio ou, por outro lado, na inexistência de equilíbrio entre fases, os chamados métodos *rate-based*. Por sua vez, os métodos aproximados, entre os quais os métodos *shortcut*, são geralmente adequados quando apenas se pretende efectuar um estudo preliminar da coluna. Podem também funcionar como inicialização dos métodos rigorosos. O uso de métodos rigorosos não é justificado quando são desconhecidas as propriedades físicas dos componentes ou as eficiências em cada andar, sobretudo para misturas multicomponentes. Neste tipo de métodos são resolvidos balanços mássicos, entálpicos e relações de equilíbrio em cada um dos andares da coluna. Contudo, consistem em equações algébricas e/ou diferenciais não lineares, tornando o procedimento de resolução relativamente difícil. É neste contexto que surgem as ferramentas computacionais como excelentes auxiliares de cálculo. Estes métodos podem ser programados, obtendo-se soluções de uma forma mais rápida e natural.

Mais do que uma questão operacional, os *holdups* assumem bastante relevância na simulação de colunas de destilação, das quais a descontínua não é excepção. Exceptuando quando são aplicadas altas pressões, o *holdup* de gás é negligenciável devido à baixa densidade do vapor. Por outro lado, o *holdup* de líquido na coluna pode ser significativo quando a razão entre o *holdup* e a carga inicial é apreciável. Isto acontece quando a alimentação contém baixas concentrações de um ou mais componentes que se pretendem separar. Geralmente, o efeito do *holdup* de líquido numa coluna de pratos é maior do que numa coluna de enchimento (Seader & Henley, 1998).

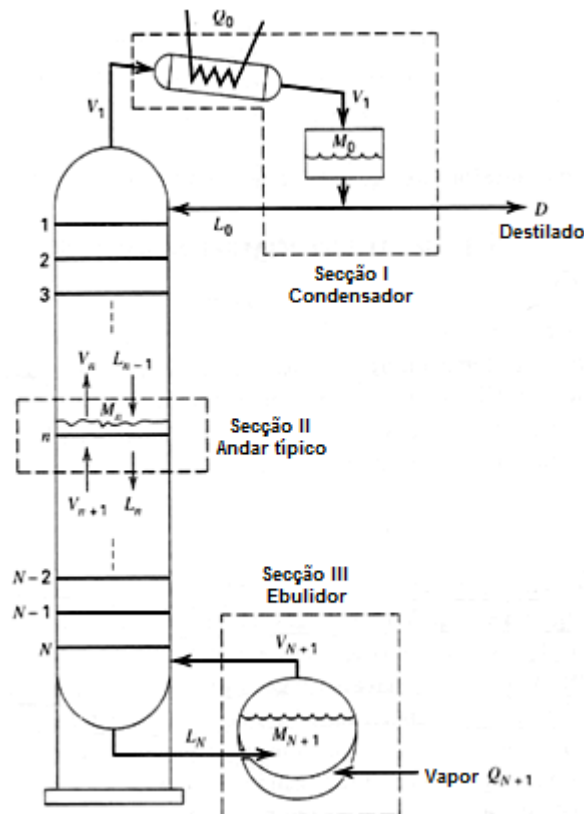
Uma coluna de rectificação descontínua é habitualmente operada com refluxo total, como forma de inicialização. Durante este período de tempo, o *holdup* de líquido na coluna aumenta e aproxima-se de um valor relativamente constante. A concentração inicial dos componentes mais leves no ebulidor após refluxo total é menor que na alimentação original, embora as diferenças possam ser negligenciadas na maioria das situações.

Elevados *holdups* de líquido têm implicações na estimativa das purezas e separação dos componentes, em comparação com métodos que ignoram o *holdup* de líquido. O *holdup* reduz o período de recuperação de produto, aumentando a duração das fracções intermédias. Por via da fase de refluxo total no início, aumenta também a quantidade de resíduo, o tempo de destilação e o calor fornecido ao ebulidor. Embora nos últimos anos tenham vindo a ser desenvolvidos métodos aproximados para prever o efeito do *holdup* de líquido na *performance* de uma coluna de destilação descontínua, a complexidade é tal que é preferível recorrer a algoritmos computacionais que implementam métodos rigorosos.



### 3.4.1. MODELO DE ANDAR EM EQUILÍBRIO

Meadows desenvolveu o primeiro modelo rigoroso aplicado a uma destilação descontínua multicomponente, baseado nos pressupostos de andares em equilíbrio, mistura perfeita das fases líquida e de vapor em cada andar, *holdup* de vapor negligenciável, *holdup* molar de líquido,  $M$ , constante e coluna adiabática. Outros autores, como Distefano, Galindez e Fredenslund, continuaram o trabalho de Meadows, desenvolvendo algoritmos computacionais na resolução das equações do modelo. Este modelo tem por base uma operação de rectificação descontínua multicomponente, como mostra a Figura 3.6 (Seader & Henley, 1998).



**Figura 3.6** – Representação esquemática de uma coluna de rectificação descontínua multicomponente, baseada no conceito de andar em equilíbrio (Seader & Henley, 1998).

A operação é iniciada com o carregamento do ebulidor, ao qual é depois fornecido calor. O vapor que chega ao topo da coluna é totalmente condensado (condensador total) e é recolhido num tanque de refluxo, habitualmente designado por *reflux drum* na literatura anglo-saxónica. Numa primeira etapa, é estabelecida uma operação a refluxo total com o intuito de atingir condições estacionárias e fixar o caudal de vapor que circula na coluna. Dependendo dos *holdups*, a quantidade e composição do líquido no ebulidor após refluxo total podem diferir da alimentação original.

Após a operação com refluxo total, momento em que se inicia a contagem do tempo, o destilado do tanque de refluxo é enviado para um tanque de recolha com um caudal relativamente constante e é estabelecida uma razão de refluxo apropriada.

### 3. Estado da Arte

Para a Secção I da Figura 3.6, podem ser escritos os balanços molares (parciais e total) e entálpico, respectivamente:

$$V_1 y_{i,1} - L_0 x_{i,0} - D x_{i,D} = \frac{d(M_0 x_{i,0})}{dt}, \quad i=1,2,\dots,C \quad (3.1)$$

$$V_1 - L_0 - D = \frac{dM_0}{dt} \quad (3.2)$$

$$V_1 h_1^V - (L_0 + D) h_0^L = Q_0 + \frac{d(M_0 h_0^L)}{dt} \quad (3.3)$$

Para o primeiro andar da coluna pode ser também escrita a seguinte relação de equilíbrio:

$$y_{i,1} = K_{i,1} x_{i,1}, \quad i=1,2,\dots,C \quad (3.4)$$

O mesmo procedimento pode ser realizado para as Secções II e III da Figura 3.6. Fazendo um rearranjo, obtêm-se as equações correspondentes que traduzem o modelo dinâmico do sistema. Os balanços molares a cada um dos componentes no condensador, coluna e ebulidor ficam, respectivamente:

$$\frac{dx_{i,0}}{dt} = - \left[ \frac{L_0 + D + \frac{dM_0}{dt}}{M_0} \right] x_{i,0} + \left[ \frac{V_1 K_{i,1}}{M_0} \right] x_{i,1}, \quad i=1,2,\dots,C \quad (3.5)$$

$$\frac{dx_{i,j}}{dt} = \left[ \frac{L_{j-1}}{M_j} \right] x_{i,j-1} - \left[ \frac{L_j + K_{i,j} V_j + \frac{dM_j}{dt}}{M_j} \right] x_{i,j} + \left[ \frac{K_{i,j+1} V_{j+1}}{M_j} \right] x_{i,j+1}, \quad i=1,\dots,C \text{ e } j=1,\dots,N \quad (3.6)$$

$$\frac{dx_{i,N+1}}{dt} = \left( \frac{L_N}{M_{N+1}} \right) x_{i,N} - \left[ \frac{V_{N+1} K_{i,N+1} + \frac{dM_{N+1}}{dt}}{M_{N+1}} \right] x_{i,N+1}, \quad i=1,2,\dots,C \quad (3.7)$$

onde  $L_0 = RD$ , com  $R$  a razão de refluxo.

Os balanços molares totais ao condensador e à coluna são obtidos, respectivamente, da seguinte forma:

$$V_1 = D(R+1) + \frac{dM_0}{dt} \quad (3.8)$$

$$L_j = V_{j+1} + L_{j-1} - V_j - \frac{dM_j}{dt}, \quad j=1,\dots,N \quad (3.9)$$

Do mesmo modo, os balanços energéticos ao condensador, coluna e ebulidor são, respectivamente:

$$Q_0 = V_1(h_i^V - h_0^L) - M_0 \frac{dh_0^L}{dt} \quad (3.10)$$

$$V_{j+1} = \frac{1}{(h_{j+1}^V - h_j^L)} \left[ V_j(h_j^V - h_j^L) - L_{j-1}(h_{j-1}^L - h_j^L) + M_j \frac{dh_j^L}{dt} \right], \quad j = 1, \dots, N \quad (3.11)$$

$$Q_{N+1} = V_{N+1}(h_{N+1}^V - h_{N+1}^L) - L_N(h_N^L - h_{N+1}^L) + M_{N+1} \left( \frac{dh_{N+1}^L}{dt} \right) \quad (3.12)$$

Em cada um dos andares da coluna, tal como no ebulidor, é válida a seguinte relação de equilíbrio:

$$y_{i,j} = K_{i,j} x_{i,j}, \quad i = 1, 2, \dots, C \text{ e } j = 0, 1, \dots, N + 1 \quad (3.13)$$

Sabe-se ainda que a soma das fracções molares é unitária, ou seja:

$$\sum_{i=1}^C y_{i,j} = \sum_{i=1}^C K_{i,j} x_{i,j} = 1.0, \quad j = 0, 1, \dots, N + 1 \quad (3.14)$$

Os *holdups* molares na secção do condensador e na coluna podem ser calculados a partir dos *holdups* volumétricos e a respectiva variação no ebulidor é obtida do seguinte modo:

$$M_{N+1} = M_{N+1}^0 - \sum_{j=0}^N M_j - \int_0^t D dt \quad (3.15)$$

com  $M_{N+1}^0$  a carga inicial no ebulidor.

As Equações (3.1) a (3.15) constituem um problema de valor inicial para um sistema de equações diferenciais ordinárias e algébricas (*DAEs*). Se variáveis como  $N$ ,  $D$ ,  $R$  e  $M_{N+1}^0$  forem especificadas, assim como correlações para as entalpias do vapor e do líquido e os valores- $K$ , o número de equações é igual ao número de variáveis e o modelo pode ser resolvido sem dificuldades.

As equações do modelo não podem ser integradas analiticamente. A estratégia de resolução baseia-se na aplicação de métodos iterativos. Geralmente, estes métodos envolvem procedimentos de *tearing* e/ou linearização numa fase inicial, designada por inicialização, e só depois é efectuada a integração das equações do modelo, usando o método de Euler, ou outros, consoante a não linearidade e estabilidade do mesmo.

**3.4.2. MODELO RATE-BASED**

O modelo baseado no conceito de andar em equilíbrio apresenta, por vezes, algumas limitações no que diz respeito às transferências de massa e calor na coluna (Seader & Henley, 1998). Excepto quando a temperatura varia significativamente nos andares, o pressuposto de igualdade de temperaturas das fases líquida e de vapor num determinado andar de equilíbrio é aceitável. Porém, nem sempre as fracções molares na fase gasosa estão relacionadas com as da fase líquida pelo chamado valor-K:

$$K_{i,j} = \frac{y_{i,j}}{x_{i,j}}, \quad i=1,\dots,C \text{ e } j=1,\dots,N \quad (3.16)$$

Com o objectivo de resolver esta questão, Murphree procurou incorporar eficiências para a fase de vapor em cada andar teórico da seguinte forma:

$$(E_{MV})_{i,j} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{y_{i,j}^* - y_{i,j+1}}, \quad i=1,\dots,C \text{ e } j=1,\dots,N \quad (3.17)$$

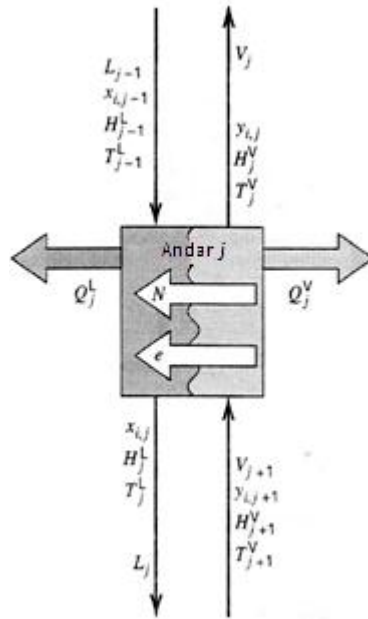
A fracção de equilíbrio,  $y_{i,j}^*$ , é obtida a partir da Equação (3.16), ou seja:

$$(E_{MV})_{i,j} = \frac{y_{i,j} - y_{i,j+1}}{K_{i,j}x_{i,j} - y_{i,j+1}}, \quad i=1,\dots,C \text{ e } j=1,\dots,N \quad (3.18)$$

Contudo, a aplicação das eficiências de Murphree é adequada para misturas binárias e ideias. Quando usadas em misturas multicomponentes surgem diversos problemas. Nestas situações, os valores de  $E_{MV}$  podem diferir consideravelmente de componente para componente e em cada um dos andares, podendo inclusivamente assumir valores negativos.

Na literatura encontram-se referenciadas outras duas eficiências definidas em cada andar de equilíbrio: as eficiências de Holland e de Hausen. Contudo, não apresentam melhorias evidentes na resolução do problema de descrição de andares de equilíbrio. Assim, para simular a destilação destas misturas surgem os modelos *rate-based*, assim designados na literatura anglo-saxónica.

Uma representação esquemática de um andar de não equilíbrio encontra-se na Figura 3.7. No andar genérico  $j$  a transferência de massa de cada componente ocorre através da interface, da fase gasosa para a fase líquida (+) ou vice-versa (-). O mesmo acontece com a transferência de calor.



**Figura 3.7** – Representação esquemática de um andar de não equilíbrio usado no modelo *rate-based* (Seader & Henley, 1998).

Num modelo *rate-based*, os balanços são escritos para cada uma das fases envolvidas e para cada andar. Para a fase líquida, os balanços molares (global e parcial) e energético são, respectivamente:

$$\frac{dn_{T,j}^L}{dt} = L_j - L_{j-1} - N_{T,j}, \quad j=1, \dots, N \quad (3.19)$$

$$\frac{dn_{i,j}^L}{dt} = L_j x_{i,j} - L_{j-1} x_{i,j-1} - N_{i,j}, \quad i=1, \dots, C \text{ e } j=1, \dots, N \quad (3.20)$$

$$\frac{dE_j^L}{dt} = L_j h_j - L_{j-1} h_{j-1} + Q_j^L - e_j, \quad i=1, \dots, C \text{ e } j=1, \dots, N \quad (3.21)$$

Do mesmo modo, para a fase gasosa:

$$\frac{dn_{T,j}^V}{dt} = V_j - V_{j+1} + N_{T,j}, \quad j=1, \dots, N \quad (3.22)$$

$$\frac{dn_{i,j}^V}{dt} = V_j y_{i,j} - V_{j+1} y_{i,j+1} + N_{i,j}, \quad i=1, \dots, C \text{ e } j=1, \dots, N \quad (3.23)$$

$$\frac{dE_j^V}{dt} = V_j H_j - V_{j+1} H_{j+1} + Q_j^V + e_j, \quad j=1, \dots, N \quad (3.24)$$

com

$$N_{T,j} = \sum_{i=1}^{n_C} N_{i,j}, \quad i=1, \dots, C \text{ e } j=1, \dots, N \quad (3.25)$$

### 3. Estado da Arte

Neste tipo de modelos assume-se que o equilíbrio de fases para cada componente apenas existe na interface:

$$K_{i,j}x_{i,j}^I - y_{i,j}^I = 0, \quad i=1,\dots,C \text{ e } j=1,\dots,N \quad (3.26)$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} x_{i,j}^I = 1, \quad i=1,\dots,C \text{ e } j=1,\dots,N \quad (3.27)$$

$$\sum_{i=1}^{n_c} y_{i,j}^I = 1, \quad i=1,\dots,C \text{ e } j=1,\dots,N \quad (3.28)$$

Se a queda de pressão na coluna for apreciável, é necessário completar o modelo com a seguinte equação:

$$P_{j+1} - P_j - \Delta P_j = 0, \quad j=1,2,\dots,N-1 \quad (3.29)$$

onde  $\Delta P_j$  é o aumento de pressão na fase gasosa do andar  $j+1$  para o andar  $j$ , estimado com base em correlações e, como tal, conhecido a priori.

Nas Equações (3.19), (3.20), (3.22) e (3.23) existem termos associados à transferência de massa, que devem ser estimados considerando as contribuições difusionais e convectivas. Estas contribuições baseiam-se na área interfacial específica, *driving-forces* e em coeficientes de transferência de massa binários. Nesse cálculo são usadas equações empíricas, tendo em conta correlações de dados experimentais para pratos ou enchimento, estruturado ou aleatório. O mesmo acontece nas Equações (3.21) e (3.24) que envolvem velocidades de transferência de calor.

### 3.4.3. MODELO *SHORTCUT*

Como já foi referido anteriormente, os métodos aproximados são mais expeditos e fornecem boas estimativas para as variáveis e parâmetros envolvidos no projecto de colunas de destilação. Diwekar e Madhavan desenvolveram modelos *shortcut* para os casos de composição do destilado ou refluxo constantes e, mais tarde, Sundaram e Evans para refluxo constante (Seader & Henley, 1998).

Os modelos *shortcut* evitam os cálculos, andar a andar, das composições do vapor e do líquido, usando um conjunto de equações designado por equações *FUG* (Fenske-Underwood-Gilliland). No fundo, uma coluna de rectificação descontínua é encarada como uma sequência de rectificações contínuas em estado estacionário, ou seja, pressupõe-se que uma coluna de destilação descontínua pode ser aproximada a uma destilação contínua com alimentação variável em cada instante. Com esta metodologia não são calculadas as composições e temperaturas nos andares intermédios da coluna, pois apenas se tem em linha de conta o que se passa no ebulidor e no condensador. Na situação de refluxo constante, pode ser definido o modelo *shortcut* que se segue.

Do balanço molar global à coluna, obtém-se:

$$-\frac{dW}{dt} = \frac{V}{1+R} \quad (3.30)$$

Para cada componente  $i$ , um balanço molar instantâneo à coluna pode ser escrito como:

$$dx_{w,i} = (x_{D,i} - x_{w,i}) \frac{dW}{W}, \quad i=1, \dots, C \quad (3.31)$$

Se for aplicado um método de integração numérica, como por exemplo o método de Euler, as Equações (3.30) e (3.31) ficam, respectivamente:

$$W^{(k+1)} = W^{(k)} - \left( \frac{V}{1+R} \right) \Delta t \quad (3.32)$$

$$x_{w,i}^{(k+1)} = x_{w,i}^{(k)} + (x_{D,i}^{(k)} - x_{w,i}^{(k)}) \left[ \frac{W^{(k+1)} - W^{(k)}}{W^{(k)}} \right], \quad i=1, \dots, C \quad (3.33)$$

com  $k$  o índice de incremento temporal correspondente a  $\Delta t$ .

Se os *holdups* na coluna forem negligenciáveis e for implementado refluxo total como modo de inicialização, é válida a equação de Fenske:

$$N = \frac{\log \left[ \left( \frac{x_{D,i}}{x_{w,i}} \right) \left( \frac{x_{w,r}}{x_{D,r}} \right) \right]}{\log \alpha_{i,r}}, \quad i=1, \dots, C \quad (3.34)$$

### 3. Estado da Arte

que pode ser resolvida em ordem a  $x_{D,i}$ :

$$x_{D,i} = x_{w,i} \left( \frac{x_{D,r}}{x_{w,r}} \right) \alpha_{i,r}^N, \quad i = 1, \dots, C \quad (3.35)$$

com  $r$  um componente de referência arbitrário na mistura, tipicamente o menos volátil.

Sabendo que é válido  $\sum_{i=1}^C x_{D,i} = 1.0$ , a Equação (3.34) pode ser escrita como:

$$x_{D,r} = \frac{x_{w,r}}{\sum_{i=1}^C x_{w,i} \alpha_{i,r}^N}, \quad i = 1, \dots, C \quad (3.36)$$

As composições iniciais do destilado  $x_{D,i}^{(0)}$  e  $x_{D,r}^{(0)}$  são calculadas a partir das Equações (3.35) e (3.36), respectivamente. Usando as estimativas iniciais de  $x_{D,i}^{(0)}$ , são calculados os valores de  $x_{w,i}^{(1)}$  (Equação (3.33)) e  $W^{(1)}$  (Equação (3.32)). Os valores subsequentes de  $x_{w,i}^{(k+1)}$  e de  $x_{D,i}^{(k)}$  obtêm-se aplicando o método *FUG*.

A Equação (3.34) pode ser aplicada durante a rectificação descontínua, desde que substituído  $N$  por  $N_{\min}$  com  $i = LK$  (componente chave leve) e  $r = HK$  (componente chave pesado). Por sua vez,  $N$  está relacionado com  $N_{\min}$  pela correlação de Gilliland:

$$\frac{N - N_{\min}}{N + 1} = 0.75 \left[ 1 - \left( \frac{R - R_{\min}}{R + 1} \right)^{0.5668} \right] \quad (3.37)$$

Uma estimativa para o valor de  $R_{\min}$  é fornecida pela equação de Underwood I, que assume que todos os componentes na mistura se distribuem entre os dois produtos, o *HK* e o *LK*:

$$R_{\min} = \frac{\left( \frac{x_{D,LK}}{x_{w,LK}} \right) - \alpha_{LK,HK} \left( \frac{x_{D,HK}}{x_{w,HK}} \right)}{\alpha_{LK,HK} - 1} \quad (3.38)$$

Se tal condição não for válida e um ou mais componentes não se distribuem deste modo, é aplicada a equação de Underwood II:

$$R_{\min} = \frac{\alpha_{LK,HK}^{N_{\min}} - \alpha_{LK,HK}}{(\alpha_{LK,HK} - 1) \sum_{i=1}^C x_{w,i} \alpha_{i,HK}^{N_{\min}}} \quad (3.39)$$

Para valores conhecidos de  $N$  e  $R$ , as Equações (3.37) e (3.38) ou (3.39) são resolvidas simultaneamente e de forma iterativa. O valor de  $x_{D,HK}$  é calculado usando a Equação (3.36) com  $N = N_{\min}$  e os restantes valores de  $x_{D,i}$  com a Equação (3.35). De salientar que  $R_{\min}$  e  $N_{\min}$  variam com o tempo.



Este modelo envolve, assim, um anel interno para o cálculo de  $x_{D,i}^{(k)}$  e um anel externo para obter os valores de  $W^{(k+1)}$  e  $x_{w,i}^{(k+1)}$ . Nesta último caso, os valores são obtidos de forma directa, uma vez que se tratam de equações lineares.

#### 3.4.4. ASPEN BATCH DISTILLATION<sup>®</sup>

A Aspen Technology<sup>®</sup> desenvolveu uma ferramenta computacional, o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> V7.2 (2010), incluída no *pack* da AspenTech's aspenONE<sup>®</sup> Engineering, capaz de simular o funcionamento de uma coluna de destilação descontínua com grande eficácia e robustez. Este *software* baseia-se no conceito de andar em equilíbrio e aplica métodos rigorosos na simulação, resolvidos recorrendo a métodos numéricos de carácter iterativo.

São várias as capacidades e potencialidades apontadas a este *software*, nomeadamente:

- Possibilidade de inicializar a coluna a partir do vazio ou refluxo total, bem como fixar o perfil de pressões e *holdups* ou prevê-los a partir de correlações associadas a pratos ou enchimento;
- Simulação de sistemas trifásicos;
- Capacidade de definir uma sequência de *operation steps* que definem como a coluna funciona com o decorrer do tempo;
- Possibilidade de introdução e modelação de controladores;
- Opção de fixar o calor fornecido ou prevê-lo com base na geometria do ebulidor, nível de líquido ou condições de transferência de calor;
- Modelação de perdas de calor para o ambiente e de reacção química, se tal for necessário;
- Capacidade de simular *batches* múltiplos, podendo reciclar material entre cada um deles;
- Uso de uma base de dados extremamente completa no que se refere ao número de componentes e respectivas propriedades físico-químicas;
- Possibilidade de alteração dos métodos de resolução, tolerâncias e outras funcionalidades;
- Recorre a uma interface gráfica simples de usar e guia o utilizador na introdução de dados, além da possibilidade de visualizar os resultados à medida que são calculados.

Tendo em consideração tudo o que foi mencionado anteriormente, o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> é, sem dúvida, uma ferramenta poderosa na simulação de uma coluna de destilação descontínua, razão pela qual foi a plataforma computacional seleccionada para a previsão do funcionamento da coluna de fraccionamento instalada na EGEO Solventes, S.A.

Uma comparação dos resultados obtidos através desta ferramenta com outros métodos de simulação e com os resultados experimentais obtidos nos vários testes é apresentado no Capítulo 5.



# CAPÍTULO 4

---

## TESTES EXPERIMENTAIS

Antes de efectuar qualquer planeamento dos testes a realizar na coluna de fraccionamento, foi necessário compreender o modo como esta era diariamente operada. Era crucial ter particular atenção às práticas comumente implementadas pelos operadores e verificar se existiam registos detalhados. Todos estes pontos foram ponderados num diagnóstico preliminar, pois antes de analisar o funcionamento da coluna propriamente dita foi fundamental diagnosticar práticas eventualmente menos eficientes.

### 4.1. DIAGNÓSTICO PRELIMINAR

Em primeiro lugar, não é prática comum da empresa efectuar uma aquisição automática de dados durante as destilações, embora existam alguns registos pontuais associados a determinado tipo de solventes. Assim, o funcionamento da coluna de fraccionamento baseia-se essencialmente na experiência dos operadores e do responsável de produção. Trata-se, portanto, de um conhecimento de carácter empírico que foi sendo sedimentado ao longo do tempo. Embora grande parte desses procedimentos sejam correctos do ponto de vista da engenharia, podem não ser os mais adequados quando se equaciona a optimização de uma coluna com tais dimensões. O mesmo sucede com solventes mais complexos ou que surgem pela primeira vez nas instalações.

Independentemente do tipo de solvente, são monitorizadas a pressão à qual decorre a destilação, o perfil de temperaturas na coluna, especialmente no topo, bem como as temperaturas do destilado e do ebulidor. São ainda recolhidas amostras do destilado em alturas críticas da operação, nomeadamente para controlar a pureza do produto e evitar a contaminação com fracções intermédias.

As variáveis que podem ser actualmente sujeitas a manipulação são a quantidade de vapor que é fornecido ao ebulidor, a razão de refluxo e, indirectamente, a pressão à qual decorre a destilação.

#### 4. Testes Experimentais

O caudal de utilidade quente é controlado manipulando válvulas, embora não exista nenhum caudalímetro de vapor que registre o fluxo efectivamente fornecido. Para o efeito existe uma válvula proporcional semi-automática e outra manual, instalada a jusante da anterior.

A primeira válvula foi projectada para funcionar em modo semi-automático ou totalmente automático. No primeiro caso, o operador define a percentagem de abertura que, à partida, deveria ser proporcional ao caudal de vapor debitado. Por sua vez, quando fosse implementado o modo automático, a abertura da válvula devia ser regulada de forma autónoma consoante a diferença entre a temperatura no interior do ebulidor e o *setpoint* introduzido pelo operador. Porém, ambos os casos apresentam falhas e não se encontram devidamente implementados. Quer isto dizer que esta primeira válvula não assume qualquer papel no controlo do caudal de vapor que é fornecido ao ebulidor, uma vez que apenas funciona em modo totalmente aberto (100%) ou fechado (0%). Assim, embora esteja presente fisicamente, não está a ser aproveitado o seu enorme potencial e os respectivos benefícios no funcionamento da coluna.

Deste modo, o caudal de vapor é controlado manipulando uma válvula manual instalada a jusante da primeira. As desvantagens desta alternativa são óbvias. Por um lado, trata-se de uma válvula bastante sensível na relação abertura/caudal debitado, não existe uma referência no processamento de solventes de composição idêntica, além da mão-de-obra acrescida associada à manipulação de uma válvula que se encontra a alguns metros do solo. A reprodutibilidade é, desde logo, dificultada recorrendo a válvulas deste tipo, principalmente porque as necessidades de vapor são diferentes para os vários solventes, bem como durante o tempo de destilação.

A razão de refluxo é controlada por intermédio de uma válvula de três vias, manipulando a percentagem de abertura da linha de refluxo, em qualquer momento da operação. Quanto à pressão à qual ocorre o fraccionamento, esta é uma variável que recebe particular atenção por parte do operador, quer a destilação ocorra à pressão atmosférica ou a vácuo. Relativamente a uma operação a vácuo, as razões são óbvias: encontra-se em funcionamento uma bomba de vácuo e, como tal, é necessário verificar se funciona eficazmente. Quando o fraccionamento decorre à pressão atmosférica, é importante garantir que a pressão no ebulidor não excede demasiado os 1000 mbar, por questões de segurança e com a própria eficiência da destilação.

Uma outra variável que é usada como referência é a temperatura no topo da coluna. Esta é actualmente utilizada para se ter uma ideia da pureza do destilado em cada momento do fraccionamento. Quer isto dizer que se a temperatura neste ponto for próxima à do componente puro que se pretende recuperar, dá indicação que este está a ser obtido com uma pureza elevada. Por outro lado, se existirem desvios significativos relativamente à temperatura de ebulição desse componente poderá ser um indício de contaminação indesejada. Nestes casos, o operador aumenta o refluxo e eventualmente diminui o caudal de utilidade quente no ebulidor. O diagnóstico é ainda complementado com a amostragem do destilado e posterior análise da respectiva composição no laboratório.

Dependendo do tipo de solvente e das condições de fraccionamento, assim se obtêm diferentes tempos de operação, incluindo a duração e pureza dos *main-cuts*. Esta situação é

salvaguardada pela existência de dois tanques de destilado que podem recolher *cuts* diferentes, sem o risco de contaminação.

Depois de analisada toda a informação disponível relativamente ao modo como a coluna de fraccionamento era diariamente operada, através do acompanhamento de alguns *batches* com solventes diferentes, estavam reunidas as condições básicas para definir um plano de ensaios a realizar na coluna. Numa primeira fase, estes ensaios seriam imprescindíveis na estimativa de alguns parâmetros ou variáveis de que o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> necessitava para efectuar as simulações. O objectivo era reproduzir neste *software* o funcionamento da coluna de fraccionamento instalada na EGEO Solventes, S.A., com o máximo de rigor possível.

Desde logo, três parâmetros importantíssimos na simulação são o número de andares de equilíbrio, a razão de refluxo e o caudal de vapor que é fornecido ao ebulidor, pois não existe qualquer monitorização ou medição do mesmo. Além disso, são ainda fundamentais as composições da mistura inicial e do destilado, ao longo do tempo de operação.

## 4.2. DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO ANALÍTICO

Os solventes usados em qualquer ensaio com a coluna de fraccionamento foram submetidos a uma análise preliminar no laboratório da empresa. Contudo, uma análise mais detalhada, e para confirmação de resultados, foi realizada no equipamento de cromatografia gasosa no Departamento de Engenharia Química da FCTUC (Agilent 7890A *GC system* + 5975C *inert MSD*), uma vez que é mais recente e possui outro tipo de funcionalidades que o equipamento da empresa não oferece.

Um equipamento de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (*GC-MS*) combina as potencialidades destas duas técnicas na identificação de diferentes substâncias numa dada amostra. São várias as aplicações possíveis, nomeadamente a detecção de drogas, análise ambiental ou de solventes. Contudo, a grande vantagem deste equipamento reside na identificação de amostras desconhecidas, incluindo substâncias presentes em quantidades vestigiais (McMaster, 2008).

Um *GC-MS* é composto por dois blocos distintos, mas complementares: cromatografia gasosa e espectrómetro de massa. A cromatografia gasosa possui uma coluna capilar com determinado comprimento, diâmetro, espessura e enchimento. As diferentes moléculas demoram diferentes períodos de tempo para percorrer toda a coluna, designados por tempos de retenção, devido à maior ou menor afinidade com a mesma. Este princípio de separação permite ao espectrómetro de massa capturar, ionizar e detectar as várias moléculas separadamente. As moléculas percorrem a coluna com a ajuda de um gás inerte de transporte, geralmente hélio, hidrogénio ou azoto. O espectrómetro de massa é responsável pela ionização das moléculas existentes na amostra, bombardeando-as com electrões. Os fragmentos assim resultantes são posteriormente analisados e separados de acordo com a respectiva massa-carga ( $m/z$ ).

Estes dois componentes, quando usados em simultâneo, permitem uma identificação mais fidedigna e pormenorizada das substâncias, que não seria possível se fossem usados separadamente. Geralmente, a espectrometria de massa necessita de uma amostra com

#### 4. Testes Experimentais

elevada pureza, enquanto a cromatografia gasosa é capaz de detectar moléculas com tempos de retenção muito próximos (desde que não ocorra a sobreposição de picos), com um detector *FID* (*Flame Ionization Detector*) convencional. A combinação destes dois processos reduz a possibilidade de ocorrência de erros de identificação e/ou quantificação nestas situações, pois é extremamente improvável que duas moléculas diferentes se comportem de modo idêntico nos dois equipamentos.

Um detector *FID* é, sem dúvida, o detector mais usado devido à sua versatilidade, nomeadamente na quantificação de compostos que contêm carbono. Em equipamentos deste tipo, o hidrogénio é misturado com o eluente e passa através de uma chama. Nas vizinhanças da chama existe um eléctrodo cilíndrico que recebe os iões resultantes da ionização. A corrente resultante é amplificada por um amplificador com elevada impedância, passando depois a um sistema de aquisição de dados. O detector necessita geralmente de três fontes isoladas de gases, cujo caudal deve ser rigorosamente controlado. Os gases usados são o hidrogénio na combustão, hélio ou azoto como gás de transporte e o oxigénio ou ar como agente de combustão.

Na Figura 4.1 encontra-se o equipamento usado na análise das amostras recolhidas na coluna de fraccionamento da EGEO Solventes, S.A.



**Figura 4.1** – Equipamento de *GC-MS* da Agilent Technologies utilizado na análise das amostras recolhidas na coluna de fraccionamento da EGEO Solventes, S.A. (Agilent, 2011).

O equipamento da Figura 4.1 possui um forno com duas colunas capilares, cada uma associada ao respectivo detector.

De acordo com o que foi referido anteriormente relativamente aos detectores *FID* e massa, rapidamente se percebe que o detector de massa é mais indicado para uma análise qualitativa e o detector *FID* para uma análise quantitativa das amostras. Ao detector de massa encontra-se associada uma base de dados que permite identificar compostos desconhecidos, com base no espectro de iões massa/carga referente a determinado componente. Este espectro constitui, assim, uma “impressão digital” única para cada composto existente na amostra.

Porém, em termos quantitativos, este tipo de detector revelou-se pouco reprodutível no momento de análise das amostras. Neste caso, foi usado o detector *FID* para efectuar a quantificação dos compostos. Este último não permite a identificação de compostos desconhecidos ou associar os picos aos respectivos componentes previamente identificados no espectrómetro de massa, a não ser que sejam “injectados” os componentes puros e comparados os respectivos tempos de retenção.

A quantificação dos compostos não é directa. Quer isto dizer que, embora as respostas associadas a cada pico sejam directamente proporcionais à concentração do respectivo componente, as constantes de proporcionalidade não são conhecidas. Estas constantes são determinadas efectuando a calibração dos compostos com procedimentos analíticos perfeitamente descritos na literatura (McMaster, 2008). São exemplos deste tipo de procedimentos os métodos do padrão externo, padrão interno e de adição de padrão.

Na padronização externa há comparação da área da substância a ser quantificada na amostra com as áreas de padrões com essa mesma substância. Os padrões são preparados no laboratório e as suas concentrações são rigorosamente conhecidas, a menos de um erro experimental. Obtida a recta de calibração para cada um dos componentes presentes na amostra, a área do pico correspondente ao analito é interpolada nessa recta, determinando a sua concentração.

A padronização interna consiste na adição de uma quantidade conhecida de padrão na amostra a ser analisada e relacionar as áreas obtidas. A substância usada como padrão interno deve ser idêntica à substância que se pretende quantificar, nomeadamente a concentração e o tempo de retenção, deve ainda ser inerte, não se encontrar presente na amostra e não se sobrepor a qualquer pico dos restantes componentes. Neste caso, representa-se a razão entre as áreas do analito e do padrão interno em função da concentração do analito. Posteriormente é realizado o mesmo tipo de procedimento que no método do padrão externo para proceder à quantificação.

Por fim, no método de adição de padrão são adicionadas quantidades conhecidas da substância que está a ser analisada a quantidades igualmente conhecidas de amostra. Nesta situação, é construída uma recta de calibração relacionando as quantidades de substância adicionada à amostra com as respectivas áreas obtidas. A ordenada na origem corresponde à área do pico associada à substância que se pretende quantificar, sem adição de padrão. Nas abcissas, a extrapolação da recta dá informação da concentração da substância na amostra.

### 4.3. ENSAIO 1

O planeamento do primeiro ensaio na coluna de fraccionamento consistiu, em primeiro lugar, na definição do tipo de solvente com o qual fosse útil trabalhar. Ou seja, interessava um solvente com características tais que pudesse ser processado na coluna de fraccionamento, já apontadas no Capítulo 2, e que desse informação útil na estimativa dos parâmetros desejados.

A disponibilidade do solvente e os interesses da empresa foram outros factores em linha de conta. Neste sentido, interessava um solvente que não oferecesse grandes problemas de fraccionamento, no qual não existisse uma elevada percentagem de água (eventual formação de azeótropos) e que o número de componentes não fosse demasiado elevado.

Apontadas estas restrições, foi disponibilizado pela EGEO Solventes, S.A. um “Ecosolve MCL”. Trata-se de um solvente essencialmente constituído por diclorometano, contaminado com acetona, etanol e tolueno como evidencia a Tabela 4.1. No planeamento deste ensaio foram simultaneamente salvaguardados os interesses da empresa, pois aproveitou para recuperar o componente de interesse, o diclorometano, e retirar a cor do solvente sujo.

**Tabela 4.1** – Solvente usado no Ensaio 1 na coluna de fraccionamento da EGEO Solventes, S.A.

Ecosolve MCL
Diclorometano
Acetona
Etanol
Tolueno

#### 4.3.1. ESTRATÉGIA DE QUANTIFICAÇÃO ADOPTADA

Uma análise em qualquer equipamento de cromatografia gasosa pressupõe a definição de um método de análise. Este método deve ser adequado para o tipo de solventes que se pretende quantificar, de modo a obter picos devidamente isolados, não saturados e que seja facilmente reproduzível em qualquer momento. O método envolve, entre outros parâmetros, a definição de temperaturas (injector, forno, rampas), volume de injeção, caudal do gás de transporte, *split*, etc.

Os dois tipos de análise (qualitativa e quantitativa) não foram obviamente realizados em simultâneo e foram implementados métodos ligeiramente diferentes. Assim, foi efectuada uma análise qualitativa usando o espectrómetro de massa para identificação e/ou confirmação dos componentes presentes em cada uma das amostras e só depois a respectiva calibração, usando o método do padrão externo, seguida de quantificação com o detector *FID*.

A Agilent Technologies dispõe de uma série de métodos analíticos organizados numa base de dados *online* (Agilent Technologies library), incluindo alguns para detecção e quantificação de solventes orgânicos. Com base nisso, foi testado e otimizado um método para o *GC-MS*, o qual foi sujeito a ligeiras alterações para ser usado posteriormente de forma



eficaz com o detector *FID*. Os métodos encontram-se resumidos na Tabela 4.2 e na Tabela 4.3, respectivamente.

**Tabela 4.2** – Método usado no *GC-MS*.

Parâmetros	Especificações
Forno	60°C durante 2 min 8°C/min até 90°C 20°C/min até 200°C
Injector	Seringa de 1 µL Volume de injeção: 0.4 µL
Gás de transporte	Hélio Temperatura: 250°C Pressão: 10.533 psi Caudal: 323.8 mL/min Razão de <i>split</i> : 400/1
Coluna	Agilent 19091s – 443: 19091s – 433 HP – 5MS 5% <i>phenyl methyl Silox</i> Dimensões: 30 m × 250 µm × 0.25 µm Temperatura inicial: 60°C Pressão inicial: 10.533 psi Caudal: 0.8 mL/min Velocidade média: 21.925 cm/s
Tempo de análise	11.25 min

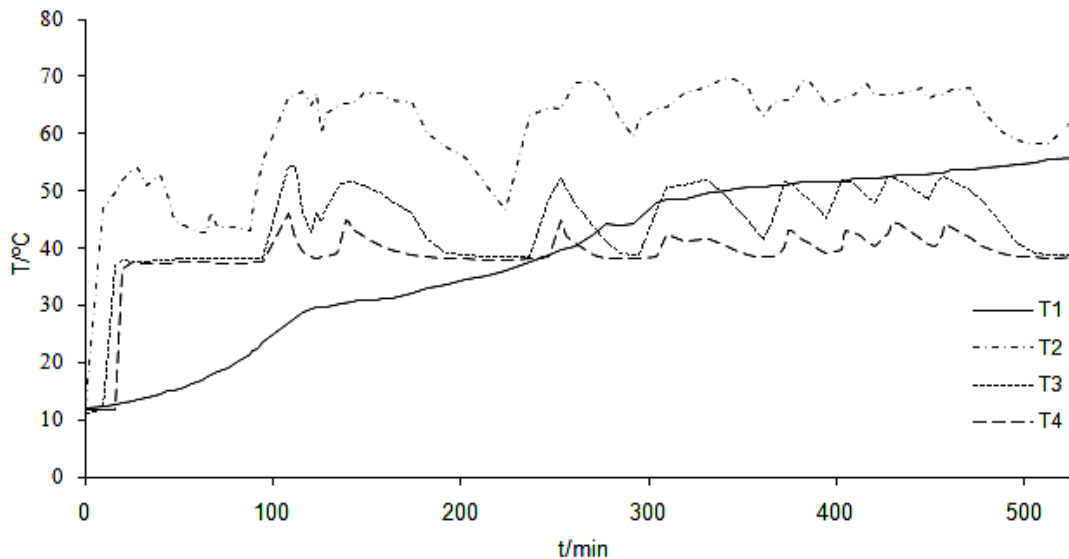
#### 4. Testes Experimentais

**Tabela 4.3** – Método usado com o detector *FID*.

Parâmetros	Especificações
Forno	50°C durante 0 min 8°C/min até 150°C 25°C/min até 250°C
Injector	Seringa de 1 µL Volume de injeção: 0.4 µL
Gás de transporte	Hélio Temperatura: 280°C Pressão: 14.912 psi Caudal: 907.5 mL/min Razão de <i>split</i> : 200/1
Coluna	Agilent 19091s – 913HP – 1MS Dimensões: 25 m × 320 µm × 0.25 µm Temperatura inicial: 50°C Pressão inicial: 15.511 psi Caudal: 4.5 mL/min Velocidade média: 63.828 cm/s
Detector	<i>FID</i> Temperatura: 300°C Caudal de H <sub>2</sub> : 15 mL/min Caudal de ar: 175 mL/min
Tempo de análise	16.5 min

### 4.3.2. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

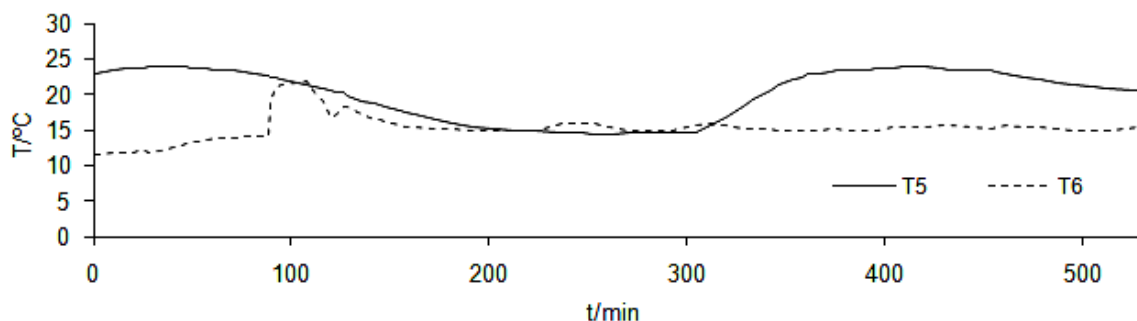
Durante a realização do ensaio na empresa foram monitorizadas as temperaturas no ebulidor (T1) e na base, zona intermédia e topo da coluna de fraccionamento (T2, T3 e T4, respectivamente), como evidencia a Figura 4.2.



**Figura 4.2** – Perfis temporais das temperaturas no ebulidor (T1) e na base (T2), zona intermédia (T3) e topo (T4) da coluna de fraccionamento.

Pela observação da Figura 4.2 rapidamente são detectadas anomalias no perfil associado à temperatura no ebulidor. Além de não apresentar a mesma tendência dos restantes perfis, seria expectável que T1 fosse superior a qualquer outra temperatura. Porém, tal não acontece. Além disso, dada a localização dos sensores que registam T1 e T2, os respectivos perfis deviam ser praticamente coincidentes, o que também não acontece.

No condensador foram também registadas as temperaturas de entrada de água fria (T5) e do destilado, mais concretamente a jusante do tanque pulmão (T6). Este registo encontra-se ilustrado na Figura 4.3.



**Figura 4.3** – Perfis temporais das temperaturas de entrada de água fria no condensador (T5) e do destilado (T6).

#### 4. Testes Experimentais

Os perfis evidenciados na Figura 4.3 são igualmente anómalos. Quer isto dizer que é fisicamente impossível que, num equipamento onde há transferência de calor entre dois fluidos, o fluido quente, o destilado, saia a uma temperatura mais baixa que a temperatura de entrada do fluido frio, a água. Numa situação limite, o destilado poderia sair com uma temperatura igual à de entrada da água fria se a área de transferência de calor fosse infinita, independentemente do tipo de escoamento.

Para ter uma noção dos caudais que circulavam na coluna, bem como da razão de refluxo utilizada, foram registados os caudais mássicos de destilado e de refluxo (C2 e C1, respectivamente) e a percentagem de abertura da válvula de três vias. Estes registos encontram-se sumariados na Figura 4.4 e na Figura 4.5, respectivamente.

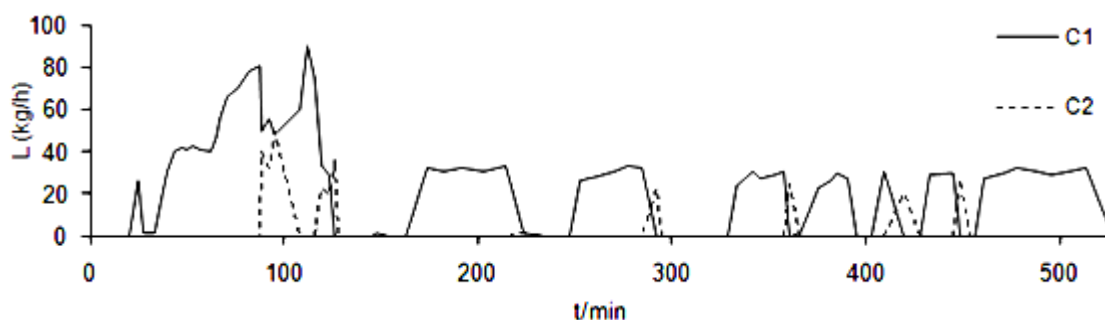


Figura 4.4 – Evolução dos caudais de destilado (C2) e de refluxo (C1) ao longo do tempo de destilação.

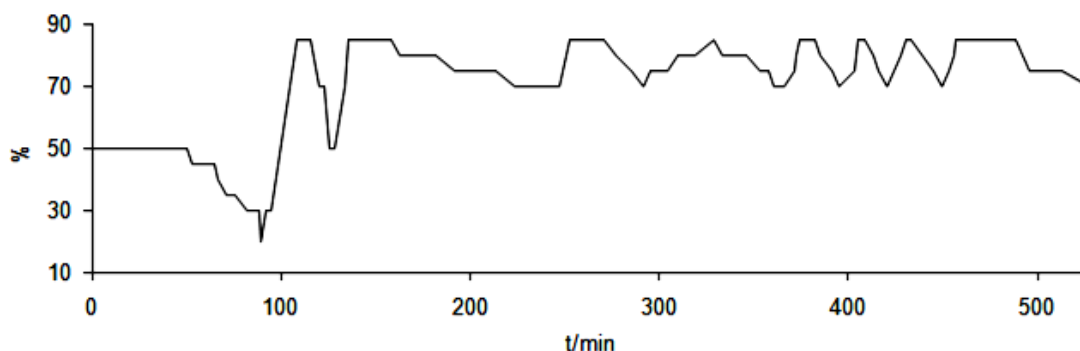


Figura 4.5 – Evolução temporal da percentagem de abertura de refluxo da válvula de três vias.

Como se pode verificar na Figura 4.4, ambos os caudalímetros não registaram qualquer caudal de refluxo ou de destilado durante a maior parte do tempo de operação. Mesmo os valores não nulos registados foram momentâneos porque no instante seguinte eles passavam a zero. Esta situação não traduzia a situação real da coluna nesse momento, pois visualmente era detectado um caudal, muitíssimo reduzido, a entrar nos tanques de destilado ou a “pingar” no ebulidor.

A Figura 4.5 mostra uma constante manipulação da válvula de três vias ao longo do tempo. Tal facto deveu-se às exigências de pureza do produto pretendido, neste caso a fracção de diclorometano. A pureza, além de controlada com análises periódicas à composição do destilado, era inferida, obviamente de forma pouco rigorosa, pela temperatura registada no topo da coluna. Quando a temperatura se encontrava excessivamente acima da temperatura de

*bubble point* do diclorometano, indicador de eventual contaminação com a fracção seguinte, era aumentado o caudal de refluxo. Em algumas situações, a válvula era completamente aberta (do lado do refluxo) para que a temperatura na coluna baixasse e houvesse enriquecimento do vapor em diclorometano. Para percentagens iguais ou superiores a 75%, a válvula abria completamente, ou seja, o caudal de destilado era nulo. Assim sendo, a Figura 4.5 mostra que a partir dos 100 minutos de operação, a quantidade de destilado obtida foi bastante condicionada pela pureza do produto, o que dificultou a obtenção de dados úteis para posterior simulação.

De salientar que foram inicialmente usados cerca de 2000 L de solvente sujo. Este volume foi o suficiente para que o nível de líquido ficasse razoavelmente acima da serpentina no ebulidor. Com o decorrer do tempo, o nível diminui e quando a percentagem de submersão da serpentina é reduzida, a transferência de calor é condicionada, assim como a recuperação de produto. Assim, os caudais atingiram valores muito baixos demasiado cedo. Aliás, mesmo inicialmente também o eram, tal como mostra a Figura 4.4. A tendência para proceder à destilação da segunda fracção originou uma manipulação excessiva quer da válvula de três vias, quer da válvula de admissão de utilidade quente ao ebulidor.

Estes foram os resultados directamente recolhidos do *software* de monitorização do processo. Além disso, foram realizadas algumas amostragens do destilado, assim como do solvente original. Todas estas amostras foram analisadas no *GC-MS* da Figura 4.1, com os dois detectores.

### 4.3.3. ANÁLISE QUALITATIVA

Numa fase inicial foi realizada uma análise qualitativa com o espectrómetro de massa para confirmar os compostos previamente identificados no equipamento da empresa ou detectar eventualmente outros.

Os resultados decorrentes da análise mostraram a presença de quatro compostos maioritários, tal como indicava a análise preliminar na empresa. São eles o etanol, a acetona, o diclorometano e o tolueno. Contudo, esta segunda análise detectou ainda a presença de alguns componentes em menores quantidades (cerca de 1% a 2%). Outros encontravam-se em quantidades tão reduzidas que praticamente não eram visíveis os respectivos picos, pelo que não foram sequer considerados.

A Tabela 4.4 faz um resumo dos componentes presentes em quantidades razoáveis em cada uma das amostras recolhidas na empresa e respectivos tempos de retenção. São ainda indicados os instantes de recolha de cada uma delas e a percentagem de cada componente. A amostra “Inicial” foi recolhida do ebulidor após o seu carregamento com o solvente, as amostras “1”, “2” e “3” foram retiradas do destilado antes de dar entrada nos tanques de destilado e as amostras “Destilado” e “Ebulidor” foram obtidas do tanque de destilado e do ebulidor, respectivamente, quando foi interrompida a operação.

É importante referir que a interrupção da operação correspondeu ao instante em que se deixou se monitorizar a destilação, embora ainda decorresse durante mais algum tempo para recuperar ao máximo o diclorometano, apesar dos reduzidos caudais de produto registados nessa altura. Cada amostra foi analisada duas vezes para evitar que eventuais contaminações

#### 4. Testes Experimentais

interferissem nos resultados. As percentagens apresentadas na Tabela 4.4 são meramente indicativas, uma vez que se tratam de percentagens de área. Como alguns componentes presentes em quantidades mais reduzidas foram ignorados o somatório destas percentagens não é 100%.

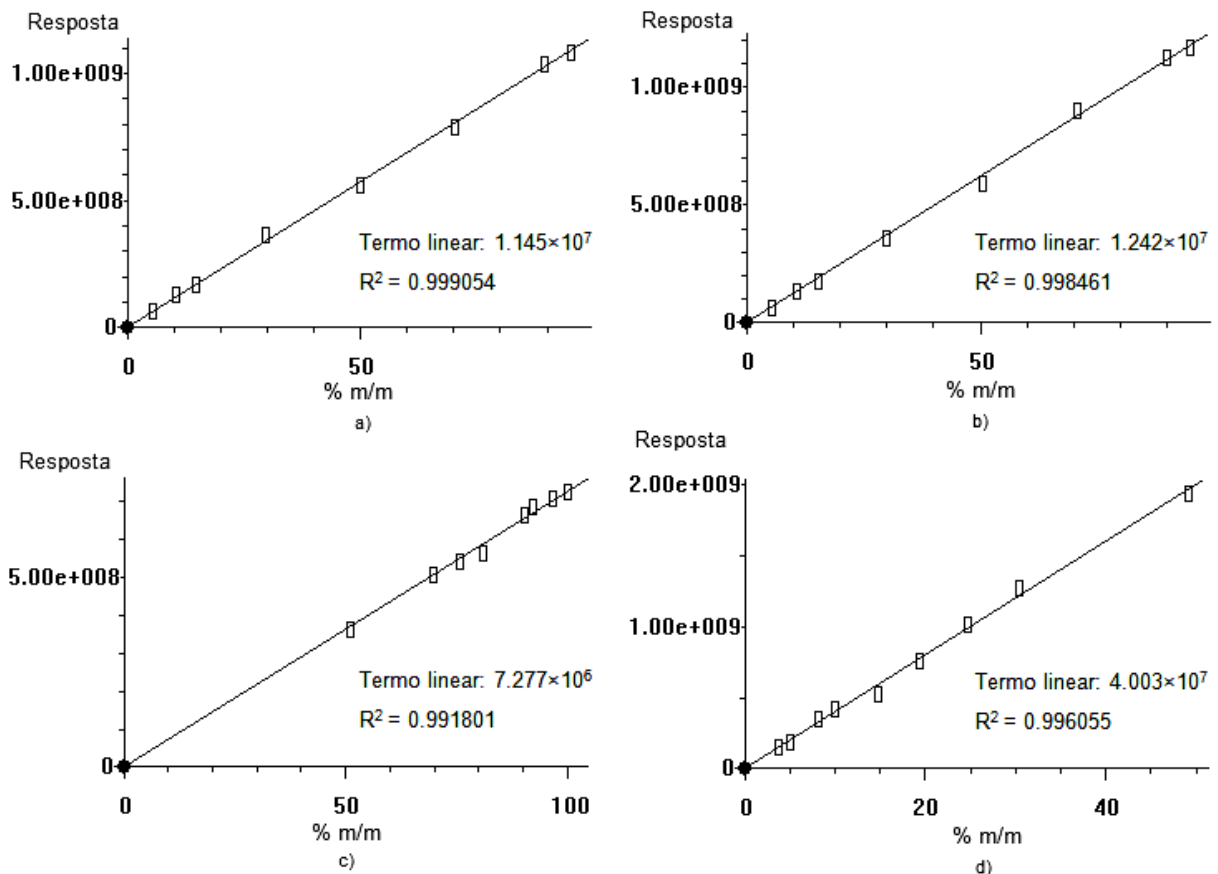
**Tabela 4.4** – Resultados obtidos na análise qualitativa, com o detector de massas, referentes a cada uma das amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A.

Amostra	t/min	TR/min	Compostos	%
Inicial	0	1.364	Etanol	11.48
		1.406	Acetona	4.89
		1.472	Diclorometano	50.27
		1.896	Dietoximetano	1.76
		2.630	Tolueno	23.70
		3.120	Tetracloroetano	2.59
		3.836	Etilbenzeno	1.77
1	95	1.359	Etanol	3.23
		1.472	Diclorometano	96.33
2	182	1.359	Etanol	1.23
		1.472	Diclorometano	97.41
3	416	1.359	Etanol	1.47
		1.406	Acetona	0.69
		1.472	Diclorometano	96.64
Destilado	527	1.359	Etanol	5.10
		1.401	Acetona	1.65
		1.472	Diclorometano	90.34
		2.630	Tolueno	1.95
Ebulidor	527	1.359	Etanol	12.68
		1.401	Acetona	6.00
		1.463	Diclorometano	39.15
		1.896	Dietoximetano	2.56
		2.630	Tolueno	28.25
		3.120	Tetracloroetano	3.41
		3.836	Etilbenzeno	2.61

Analisando os resultados que se encontram na Tabela 4.4, verifica-se que são o etanol, a acetona, o diclorometano e o tolueno os compostos maioritariamente existentes nas amostras. Nas amostras “1”, “2” e “3” existe praticamente apenas diclorometano, como se pretendia. Isto porque o diclorometano é o componente mais volátil e, como tal, a primeira fracção a ser recuperada com pureza elevada.

#### 4.3.4. ANÁLISE QUANTITATIVA

Uma vez realizada a identificação dos componentes existentes em cada uma das amostras com o detector de massas, foi necessário quantificá-los usando o detector *FID*. A quantificação consistiu, numa primeira fase, na calibração de cada composto com os respectivos padrões. Na Figura 4.6 encontram-se as calibrações, por padronização externa, associadas a cada um dos compostos de interesse. Por compostos de interesse entende-se os compostos maioritários, ou seja, o etanol, a acetona, o diclorometano e o tolueno.



**Figura 4.6** – Rectas de calibração de cada um dos compostos presentes nas amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A.: a) etanol, b) acetona, c) diclorometano e d) tolueno.

Os restantes componentes foram negligenciados e as percentagens mássicas normalizadas. A percentagem (em massa) de água presente em cada uma das amostras foi determinada em separado, uma vez que não é quantificada num equipamento de cromatografia, usando qualquer um dos detectores. Para o efeito, recorreu-se a um equipamento de Karl Fischer. Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados da quantificação de todas as amostras com o detector *FID*, bem como os respectivos teores em água. Cada amostra foi analisada cinco vezes, de forma a avaliar a reprodutibilidade do método.

#### 4. Testes Experimentais

**Tabela 4.5** – Resultados da quantificação de cada uma das amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A., usando o detector *FID*, e da respectiva percentagem de água, com o Karl Fischer.

Amostra	Composto	TR/min	% (m/m)					% H <sub>2</sub> O (m/m)
Inicial	Etanol	1.150	26.09	24.68	27.19	26.34	24.79	3.60
	Acetona	1.178	8.20	7.81	8.46	8.28	7.74	
	Diclorometano	1.216	65.19	63.47	64.16	65.05	60.60	
	Tolueno	1.962	1.64	1.53	1.67	1.62	1.51	
1	Etanol	1.150	1.71	1.73	1.67	1.71	1.69	0.30
	Diclorometano	1.216	96.89	97.01	95.10	95.80	95.79	
2	Etanol	1.150	1.42	1.47	1.40	1.41	1.42	0.50
	Acetona	1.178	0.20	0.21	0.19	0.24	0.20	
	Diclorometano	1.216	96.36	96.66	94.62	94.75	96.88	
3	Etanol	1.150	1.75	1.81	1.81	1.83	1.75	0.50
	Acetona	1.178	0.90	0.97	0.97	0.99	0.91	
	Diclorometano	1.216	94.12	95.18	95.77	96.48	94.87	
Destilado	Etanol	1.150	3.57	3.56	3.63	3.60	3.47	0.60
	Acetona	1.178	1.01	1.02	1.05	1.04	0.97	
	Diclorometano	1.216	95.37	92.59	94.23	93.26	92.72	
Ebulidor	Etanol	1.150	49.73	48.46	49.62	48.73	50.34	3.90
	Acetona	1.178	13.39	12.84	13.28	13.07	13.42	
	Diclorometano	1.216	30.44	29.04	29.78	29.40	30.62	
	Tolueno	1.962	2.89	2.65	2.84	2.72	2.82	

Observando a Tabela 4.5 verifica-se que os resultados não sofrem grandes variações em cada uma das análises efectuadas. Além disso, é notório que o somatório das composições, em cada amostra, não perfaz os 100%. Tal facto pode ser explicado devido à existência de outros componentes em quantidades vestigiais, cuja contribuição não era exactamente nula, mas também devido a erros inerentes à calibração de cada um dos compostos. Na Tabela 4.6 é realizada uma análise de reprodutibilidade, ou seja é calculado o valor médio das concentrações, o respectivo desvio padrão e ainda um intervalo com 95% de confiança (Montgomery & Runger, 2002). Este intervalo foi construído a partir da Equação (4.1).

$$IC = \bar{x} \pm t_{\alpha/2, n_p - 1} \times \frac{s}{\sqrt{n_p}} \quad (4.1)$$

No caso do Ensaio 1,  $\alpha = 0.05$  e  $n_p = 5$ . Nestas condições o valor de  $t_{\alpha/2, n_p - 1}$ , com base na distribuição t-Student, é de 2.776.



**Tabela 4.6** – Análise de reprodutibilidade referente aos resultados obtidos na análise quantitativa das amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A. e respectivos intervalos de confiança.

Amostra	Composto	$\bar{x}$ (% m/m)	$s$ (% m/m)	$\frac{s}{\bar{x}}$ (%)	IC (% m/m)
Inicial	Etanol	25.82	0.9585	3.71	25.82 ± 1.18
	Acetona	8.10	0.2787	3.44	8.10 ± 0.35
	Diclorometano	63.69	1.6686	2.62	63.69 ± 2.07
	Tolueno	1.59	0.0609	3.82	1.59 ± 0.08
1	Etanol	1.70	0.0200	1.18	1.70 ± 0.02
	Diclorometano	96.12	0.7254	0.75	96.12 ± 0.90
2	Etanol	1.42	0.0160	1.13	1.42 ± 0.02
	Acetona	0.20	0.0040	2.06	0.20 ± 0.005
	Diclorometano	95.85	0.9704	1.01	95.85 ± 1.20
3	Etanol	1.79	0.0336	1.88	1.79 ± 0.04
	Acetona	0.95	0.0371	3.92	0.95 ± 0.05
	Diclorometano	95.28	0.8002	0.84	95.28 ± 0.99
Destilado	Etanol	3.56	0.0538	1.51	3.56 ± 0.07
	Acetona	1.02	0.0283	2.78	1.02 ± 0.04
	Diclorometano	93.43	0.7388	0.79	93.43 ± 0.92
Ebulidor	Etanol	49.13	0.5486	1.12	49.13 ± 0.68
	Acetona	13.14	0.2113	1.61	13.14 ± 0.26
	Diclorometano	29.66	0.5172	1.74	29.66 ± 0.64
	Tolueno	2.77	0.0966	3.46	2.77 ± 0.12

Os resultados da Tabela 4.6 mostram que o método com o qual foi realizada a quantificação de cada uma das amostras é bastante reprodutível. O erro máximo verificado foi cerca de 4%, inferior aos 5% referenciados na literatura quando se fala em reprodutibilidade de resultados. Com base nisso, os intervalos de confiança (95%) são bastante apertados, evidenciando as oscilações possíveis que podem eventualmente ocorrer nos resultados em condições normais.

##### 4.3.5. CONCLUSÕES

Tendo em conta todos os resultados até agora apresentados, o Ensaio 1 não é claramente o mais útil na estimativa dos parâmetros necessários à simulação no Aspen Batch Distillation<sup>®</sup>. Desde logo, o modo de inicialização da coluna de fraccionamento não foi o mais adequado. Quer isto dizer que o ebulidor foi carregado com o solvente e, após o período de aquecimento, foi imediatamente fraccionado com uma determinada razão de fluxo.

Além disso, a válvula de utilidade quente foi constantemente manipulada. Como não existe qualquer indicação do caudal de vapor efectivamente fornecido ao ebulidor em cada instante, as condições de operação foram alteradas sem que tenham sido quantificadas.

Outro aspecto que contribuiu para a não utilidade deste ensaio para fins de simulação foi, sem dúvida, a questão dos caudais de refluxo e de destilado. Ambos os caudalímetros não foram capazes de registar com precisão os respectivos caudais ao longo da operação. Esta situação leva a crer que estes caudalímetros não serão os mais adequados para quantificar caudais relativamente baixos. Além disso, o caudal de utilidade quente também deveria ser insuficiente, uma vez que o caudal de vapor e consequentemente os caudais de destilado e de refluxo são tanto maiores quanto maior o calor fornecido à mistura no ebulidor, nunca esquecendo a questão da pressurização excessiva do mesmo.

Neste ensaio pretendia-se a recuperação do diclorometano com a máxima pureza possível, o que exigiu razões de refluxo elevadas para evitar a contaminação do produto. Consequentemente, a linha do destilado esteve grande parte do tempo praticamente fechada (Figura 4.5), o que prejudicou claramente os resultados obtidos.

Tendo em conta tudo o que foi anteriormente referido, justificava-se o planeamento e realização de um segundo ensaio que permitisse ultrapassar todas estas dificuldades e que tivesse mais utilidade nas simulações computacionais. É de relembrar que se pretendia estimar o calor fornecido ao ebulidor e ajustar o número de andares teóricos da coluna de fraccionamento, admitindo que todos os outros parâmetros e variáveis não possuíam incertezas tão significativas.

#### 4.4. ENSAIO 2

No Ensaio 2 pretendia-se que a coluna de fraccionamento não fosse iniciada do mesmo modo que no ensaio anterior. Embora no Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> seja possível a inicialização de uma coluna de destilação descontínua dessa forma, a simulação é bastante mais complexa e sujeita a maior erro, devido à maior quantidade de variáveis que devem ser ajustadas e manipuladas, resultando em dificuldades acrescidas no que se refere à inicialização das equações do modelo.

Assim sendo, propôs-se que a coluna de fraccionamento fosse iniciada com refluxo total durante o tempo necessário para que fosse atingida a estacionaridade. Tal acontece quando não há variações significativas nos perfis de composição e temperaturas na coluna. Porém, em condições de refluxo total, não há possibilidade de recolher amostras do destilado, porque simplesmente não existe. A recolha de amostras do ebulidor é algo problemática por razões de segurança, quer do equipamento, quer do operador. A estratégia adoptada passou por deixar a coluna com refluxo total por bastante tempo, durante o qual foi monitorizado o perfil de temperaturas.

Outra questão que foi sujeita a modificações relativamente ao primeiro ensaio foi a recolha das amostras. É crucial que a composição da mistura inicialmente introduzida no ebulidor seja conhecida com o máximo de rigor possível. Neste sentido, após a introdução do solvente no ebulidor, foi promovida a sua agitação com ar, já que não existe agitação mecânica.

A lavagem do ebulidor com solvente antes de proceder ao seu carregamento foi também efectuada para reduzir ao máximo eventuais contaminações. Para obter uma amostra representativa do conteúdo do ebulidor foram realizadas três amostragens distintas: duas cuidadosamente retiradas do topo e uma terceira da base. As amostragens do fundo do ebulidor são problemáticas. Não existe um local próprio para o efeito no equipamento, apenas uma conduta pela qual é, por vezes, realizada a descarga no final de um *batch*. Este tipo de amostragem é ainda agravado em plena fase de destilação, devido a questões de segurança.

Além da amostragem inicial, foram planeadas recolhas do destilado, espaçadas de aproximadamente uma hora, e do ebulidor sempre que fosse estritamente necessário. Claro que, para fins de simulação e estimativa dos parâmetros de interesse, foi retirada uma amostra do destilado e outra do ebulidor no final da operação com refluxo total.

A fase inicial com refluxo total foi ainda importante para ajustar a posição que deveria ser colocada a válvula de utilidade quente, de modo a que não fosse necessário manipulá-la ao longo da operação, tanto a refluxo total como durante a destilação do produto propriamente dita. Pretendia-se, assim, que o caudal permanecesse relativamente constante para que fosse estimado um valor médio com base nos resultados obtidos.

Uma última limitação associada ao primeiro ensaio que se pretendia resolver era a questão dos caudais de refluxo e de destilado. O Ensaio 1 permitiu inferir a pouca sensibilidade dos caudalímetros no registo de caudais mais baixos. Como tal, pretendia-se fornecer o calor suficiente ao ebulidor para obter um registo consistente dos caudalímetros durante as operações de refluxo total e destilação propriamente dita (refluxo finito). Impunha-se ainda que a destilação fosse realizada com uma razão de refluxo o mais constante possível,

#### 4. Testes Experimentais

de modo a que a simulação fosse mais facilitada, apesar de trazer algumas implicações ao nível da pureza do produto obtido.

Portanto, neste segundo ensaio não haviam grandes preocupações com a pureza com a qual iria ser obtido o produto, mas sim a utilidade dos resultados na simulação e estimativa das variáveis necessárias para reproduzir o funcionamento da coluna de fraccionamento no *software*.

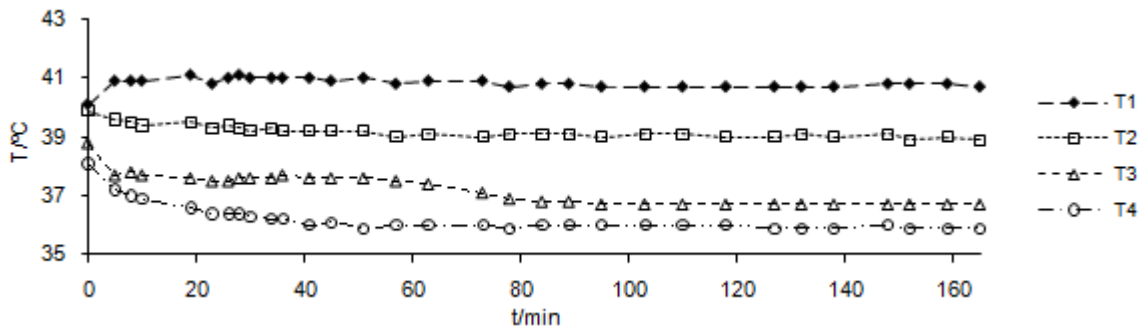
Por uma questão de coerência e conhecimento acumulado do produto, procurou-se trabalhar com um solvente semelhante ao usado no Ensaio 1. A Tabela 4.7 enumera os compostos presentes nesse solvente. Trata-se igualmente de um “Ecosolve MCL”, mas com um contaminante diferente do ensaio anterior, o éter isopropílico ao invés do tolueno. Uma análise preliminar da amostra inicial no laboratório da empresa não foi concordante no que diz respeito à identificação dos compostos efectivamente presentes. Embora identificasse correctamente os compostos maioritários, ou seja o diclorometano e a acetona, o etanol e o éter isopropílico foram confundidos com outros dois componentes com tempos de retenção relativamente próximos.

**Tabela 4.7** – Solvente usado no Ensaio 2 na coluna de fraccionamento da EGEO Solventes, S.A.

Ecosolve MCL
Diclorometano
Acetona
Etanol
Éter isopropílico

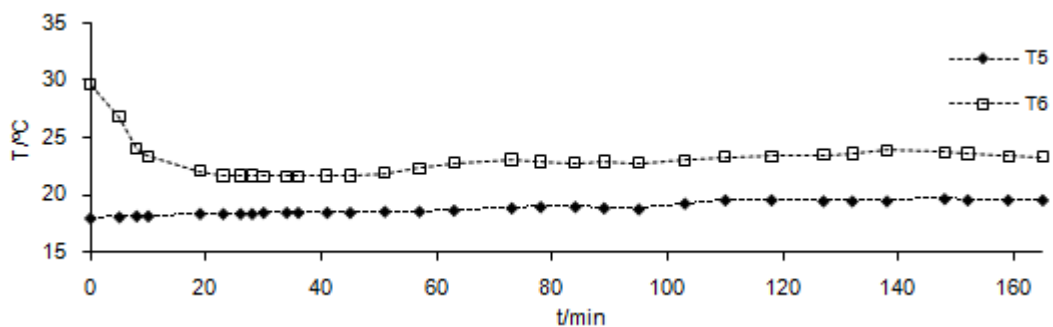
#### 4.4.1. APRESENTAÇÃO DE DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na Figura 4.7 encontra-se a evolução temporal dos perfis de temperatura durante o refluxo total. Como se pode verificar no final, os perfis são praticamente horizontais, indicador de que foram atingidas condições estacionárias, pelo menos ao nível das temperaturas.



**Figura 4.7** – Perfis de temperatura durante a operação com refluxo total. T1: ebulidor; T2: base da coluna; T3: zona intermédia da coluna; T4: topo da coluna.

Os perfis da Figura 4.3 mostravam uma situação fisicamente impossível, tal como foi discutido na altura. Era, portanto, fundamental verificar se se tratava de uma situação pontual ou algum dos sensores de temperatura na zona do condensador não se encontrava a funcionar correctamente. A Figura 4.8 mostra os mesmos perfis para o novo ensaio e na situação de refluxo total. Neste caso, observa-se que a temperatura de entrada do fluido de arrefecimento no condensador é sempre inferior à do destilado, o que já faz sentido. Portanto, a situação verificada no Ensaio 1 foi fortuita e, à partida, não há qualquer anomalia nos sensores de temperatura.

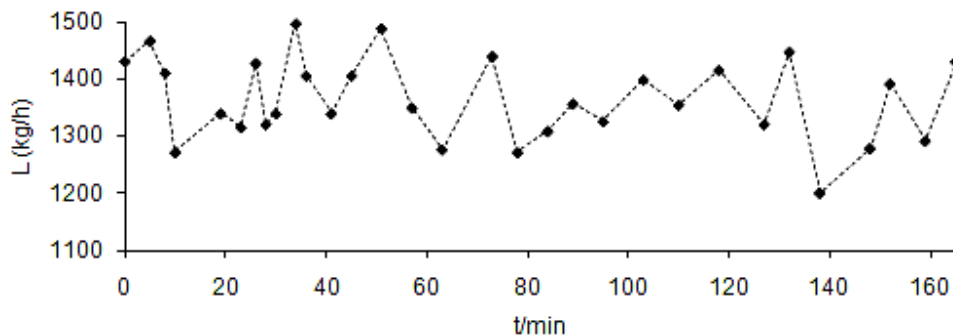


**Figura 4.8** – Perfis de temperatura, no condensador, durante a operação com refluxo total. T5: entrada de água fria; T6: destilado.

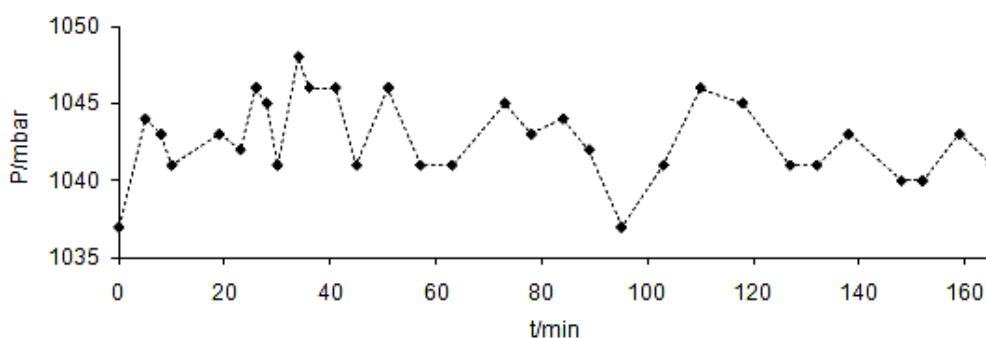
Além dos perfis de temperatura anteriormente apresentados, outras duas variáveis importantes durante o refluxo total e alvo de monitorização foram o caudal de refluxo e a pressão no ebulidor (Figura 4.9 e Figura 4.10, respectivamente). Tanto o caudal de refluxo, e consequentemente o vapor que sobe na coluna, como a pressão no ebulidor não sofreram

#### 4. Testes Experimentais

alterações significativas e permaneceram dentro dos valores aceitáveis à operação e segurança do equipamento.



**Figura 4.9** – Evolução do caudal de refluxo durante a operação a refluxo total.

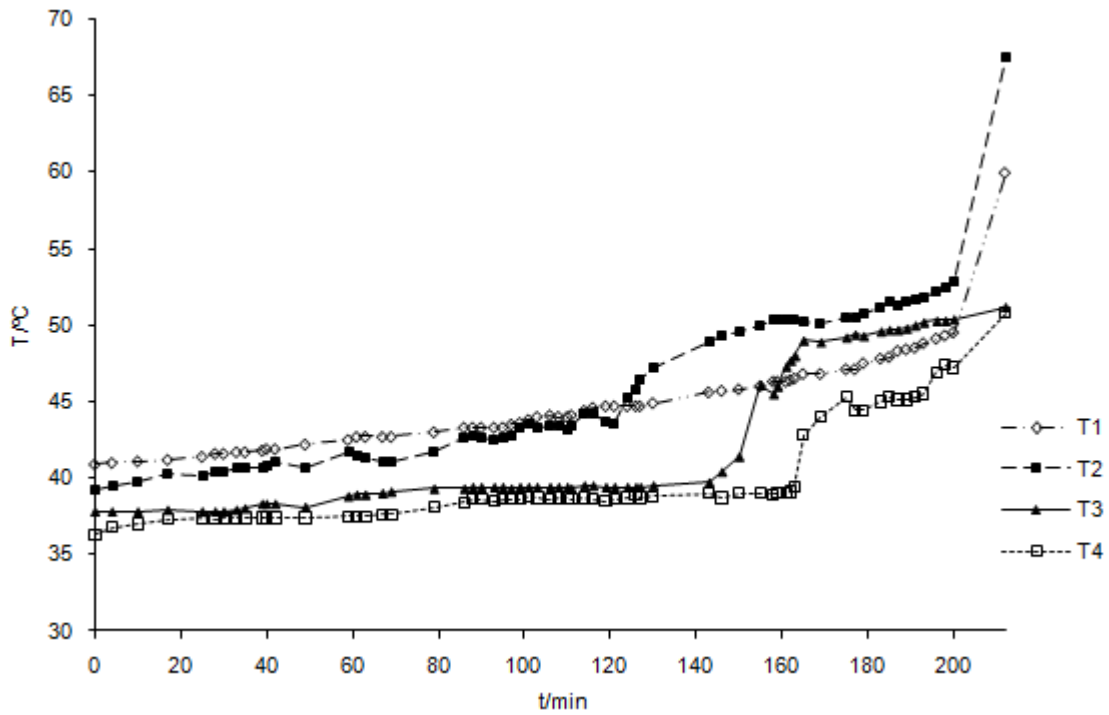


**Figura 4.10** – Evolução da pressão no ebulidor durante a operação a refluxo total.

Além da monitorização dos perfis de temperatura e evolução dos caudais durante o refluxo total, foram registados os perfis durante a destilação do produto propriamente dita, ou seja, com uma razão de refluxo finita e diferente de zero, após a operação com refluxo total.

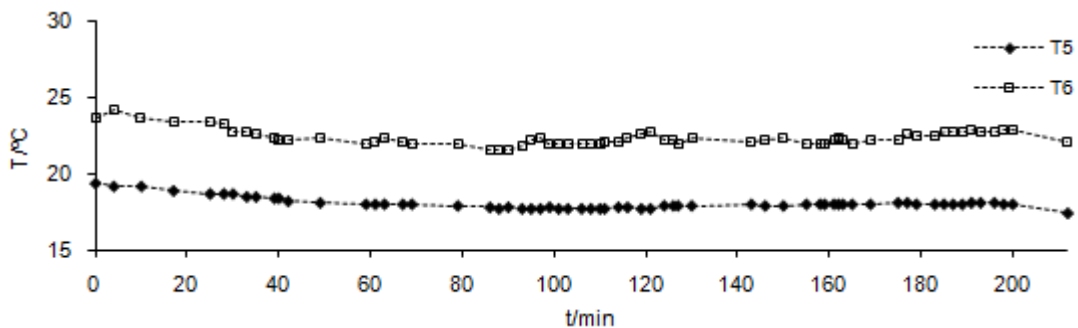
Na Figura 4.11 encontram-se os perfis temporais das temperaturas registadas no ebulidor e na coluna de fraccionamento. Durante as duas primeiras horas de destilação, ocorreram variações pouco significativas nas temperaturas. A partir desse ponto, a situação já foi bem diferente. Analisando os perfis referentes às temperaturas no ebulidor (T1) e na base da coluna (T2), observou-se que, a determinado momento, T2 excedeu o valor de T1. Esta situação é impossível, desde que as temperaturas sejam registadas correctamente.

A temperatura na base da coluna não pode ser superior à do ebulidor, ao qual é fornecido calor. Seria de esperar uma concordância entre ambas, dada a proximidade física dos dois sensores. Comparando com os restantes dois perfis e a respectiva tendência, leva a concluir que a temperatura no ebulidor não foi medida de forma correcta a partir desse momento. Uma justificação plausível é a diminuição do nível de líquido. O sensor de temperatura pode ter deixado de estar mergulhado e, assim, não registou a temperatura efectiva do líquido, mas do vapor acima do nível do mesmo.

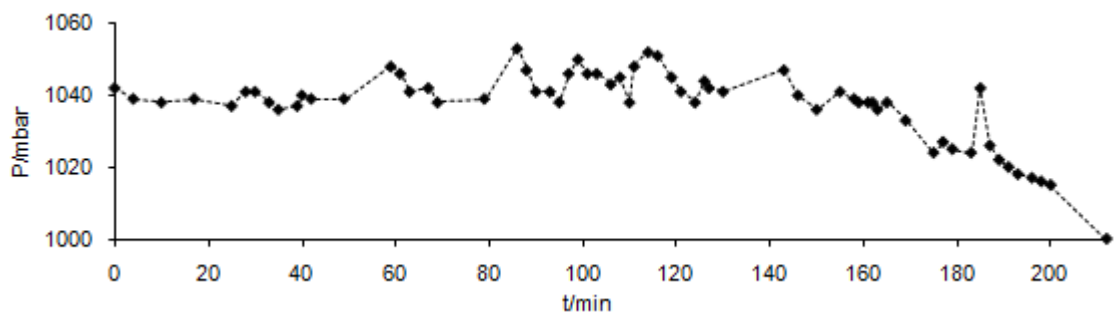


**Figura 4.11** – Perfis temporais das temperaturas no ebulidor (T1) e na base (T2), zona intermédia (T3) e topo da coluna de fraccionamento durante a destilação do produto com uma razão de refluxo finita não nula.

Ainda relativamente às temperaturas, na Figura 4.12 são apresentados os perfis de temperatura no condensador. Uma vez mais, são reforçadas as conclusões retiradas aquando da análise da Figura 4.8.



**Figura 4.12** – Perfis temporais das temperaturas no condensador durante a operação com uma razão de refluxo finita não nula. T5: entrada de água; T6: destilado.



**Figura 4.13** – Evolução temporal da pressão no ebulidor durante a destilação com uma razão de refluxo finita não nula.

#### 4. Testes Experimentais

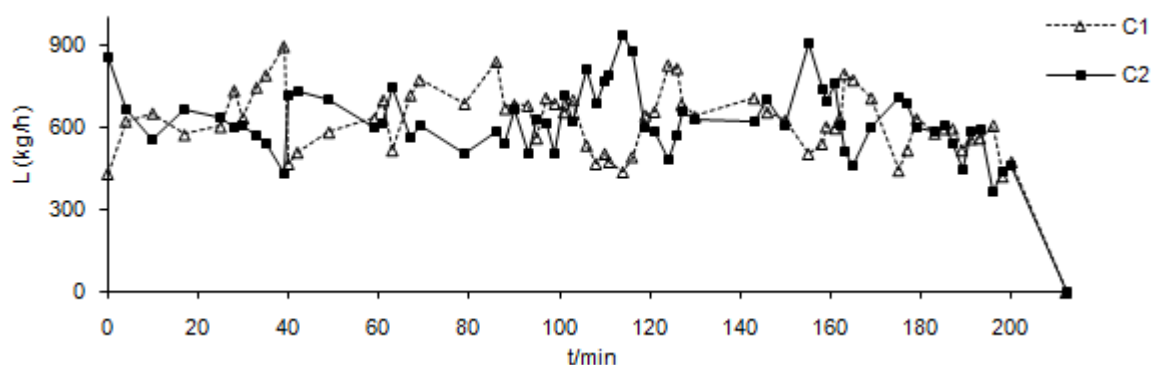
A Figura 4.13 evidencia que não existiu, durante a destilação do produto, a pressurização excessiva do ebulidor, apresentando inclusivamente valores idênticos aos registados com refluxo total. A diminuição da pressão na fase final está relacionada com o fim do *main-cut* de diclorometano.

Na Figura 4.14 são apresentadas as evoluções temporais dos caudais de refluxo e de destilado (C1 e C2, respectivamente). Os caudais mantiveram-se relativamente constantes, como era pretendido, embora com picos momentâneos. Além disso, os caudais de refluxo e de destilado foram bastante próximos, resultado da manipulação da válvula de três vias (Figura 4.15), com base no valor desejado da razão de refluxo (Figura 4.16).

Na fase final da destilação, os caudais tenderam a apresentar valores mais baixos e, após os 200 minutos, eram tão reduzidos que os caudalímetros deixaram de ter sensibilidade para efectuar os respectivos registos. Nesta altura, a tendência era a obtenção da segunda fracção de produto, ou seja, a acetona. Desta forma, as temperaturas aumentaram, ocorreu a despressurização do ebulidor, devido à menor quantidade de gás, e os caudais de destilado e de refluxo passaram a ser muitíssimo reduzidos.

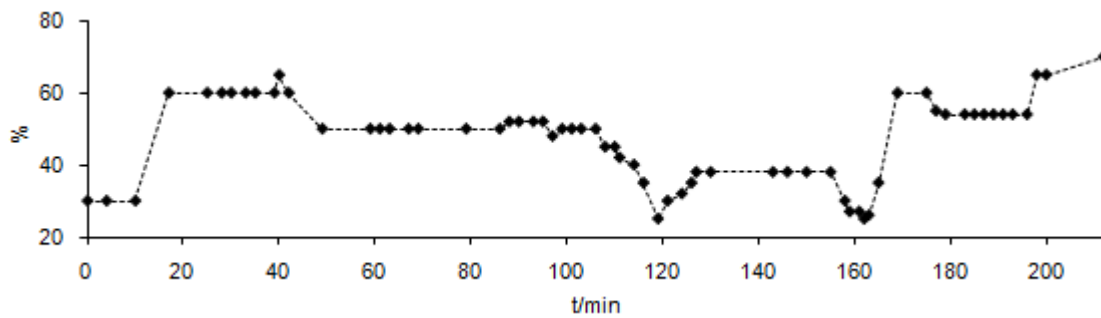
Entre a recuperação das duas fracções principais (diclorometano e acetona), iria ser obtido um *off-cut*, ou seja uma mistura dos dois componentes, quando as condições de temperatura assim o permitissem. Contudo, a interrupção da operação coincidiu com o início desse *off-cut*. Eventualmente poderia ser necessário o aumento do caudal de fluido de aquecimento no ebulidor para que fossem reunidas as condições anteriormente referidas.

A serpentina encontra-se instalada a uma dada altura da base do ebulidor e, como tal, quando o nível diminui abaixo de determinado ponto, a fracção que está submersa no líquido vai sendo cada vez menor. Esta situação traz consequências a nível de transferência de calor para o líquido, podendo ser necessário um maior fluxo de utilidade quente no ebulidor. Porém, nestas condições, a destilação total da mistura pode ser bastante difícil e não apresentar qualquer viabilidade, remanescendo algum líquido no ebulidor.

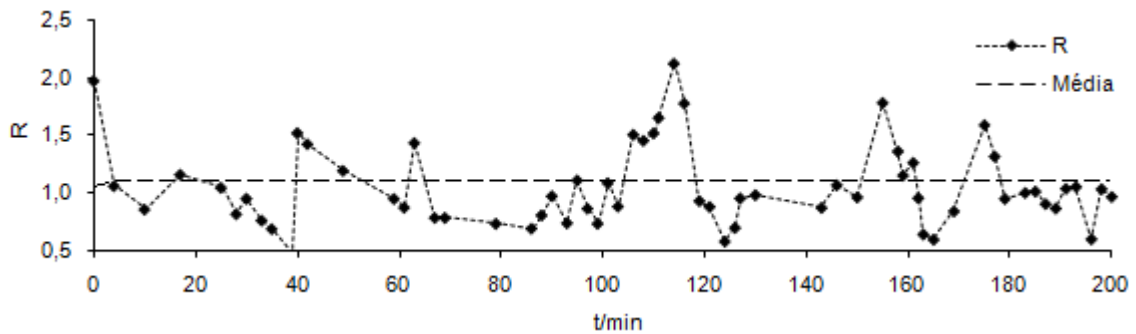


**Figura 4.14** – Evolução temporal dos caudais de refluxo (C1) e de destilado (C2) durante a destilação do produto com uma razão de refluxo finita não nula.





**Figura 4.15** – Manipulação da abertura da válvula de 3 vias (refluxo) ao longo do tempo de destilação.



**Figura 4.16** – Evolução da razão de refluxo durante o período de destilação.

Como se pode verificar na Figura 4.15, foi necessário proceder a alguma manipulação da válvula de três vias durante a destilação para que fosse mantida uma razão de refluxo relativamente constante e aproximadamente unitária (valor desejado). A manipulação da válvula foi bastante superior no final da destilação, ou melhor, no momento em que foi interrompida a operação, pelas razões já mencionadas. Apesar das dificuldades intrínsecas, o valor médio da razão de refluxo convergiu para o valor pretendido, como evidencia a Figura 4.16.

Tal como no Ensaio 1, além da monitorização dos resultados directamente recolhidos do *software* que auxilia a supervisão e controlo do processo, foram realizadas diversas amostragens e analisadas da mesma forma e com os mesmos métodos analíticos do primeiro ensaio.

Neste segundo ensaio foram recolhidas três amostras do solvente original (duas do topo e uma da base do ebulidor), conforme planeado (“IT1”, “IT2” e “IB”, respectivamente). Após refluxo total, foram retiradas uma amostra do destilado (“RT1”) e duas da base do ebulidor, no mesmo instante (“ERT1” e “ERT2”). Durante a destilação propriamente dita foram ainda recolhidas cinco amostras do destilado (“D1”, “D2”, “D3”, “D4” e “D5”), espaçadas de cerca de uma hora, e duas do ebulidor quando tal foi possível (“ED1” e “ED2”).

Na Tabela 4.8 encontram-se os resultados das análises qualitativa e quantitativa, bem como os instantes de recolha de cada uma das amostras. Foi ainda quantificada a percentagem de água usando o Karl Fischer. De salientar que, tal como no primeiro ensaio, todas as amostras recolhidas do ebulidor foram previamente destiladas antes de proceder à análise. O objectivo foi o de remover sólidos suspensos e dissolvidos (cor) que se encontravam nas amostras, evitando a danificação do equipamento analítico.

#### 4. Testes Experimentais

##### 4.4.2. COMPONENTE ANALÍTICA

A análise qualitativa, usando o equipamento de cromatografia gasosa com o detector de massas (*GC-MS*), identificou a presença de quatro compostos principais: etanol, acetona, diclorometano e éter isopropílico. Nesta fase, foi realizada apenas uma análise para cada uma das amostras, contrariamente ao que aconteceu com a análise quantitativa onde se efectuaram três análises. Os intervalos de confiança foram, uma vez mais, obtidos a partir da Equação (4.1) com  $t_{\alpha/2, n_p-1} = 4.303$  ( $n_p = 3$  no Ensaio 2) (Montgomery & Runger, 2002).

**Tabela 4.8** – Resultados obtidos com as análises qualitativa e quantitativa, teor em água e intervalos de confiança (95%) de cada componente nas várias amostras recolhidas na EGEO Solventes, S.A.

Amostra	Análise qualitativa ( <i>GC-MS</i> )			Análise quantitativa ( <i>GC+FID</i> )				IC (% m/m)	% H <sub>2</sub> O (m/m)
	t/min	TR/min	Compostos	TR/min	% (m/m)				
IT1	Inicial	1.401	Etanol	1.151	0.64	0.65	0.68	$0.65 \pm 5.4 \times 10^{-2}$	0.18
		1.448	Acetona	1.176	6.78	6.93	7.19	$6.97 \pm 5.1 \times 10^{-1}$	
		1.514	Diclorometano	1.217	90.67	91.10	91.12	$90.96 \pm 6.3 \times 10^{-1}$	
		1.656	Éter isopropílico	1.354	1.92	1.32	1.02	$1.42 \pm 1.1 \times 10^0$	
IT2	Inicial	1.406	Etanol	1.151	0.65	0.64	0.66	$0.65 \pm 2.2 \times 10^{-2}$	0.17
		1.448	Acetona	1.176	6.92	6.93	7.05	$6.97 \pm 1.9 \times 10^{-1}$	
		1.495	Diclorometano	1.217	90.94	90.05	90.28	$90.42 \pm 1.2 \times 10^0$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	1.49	2.38	2.01	$1.96 \pm 1.1 \times 10^0$	
IB	Inicial	1.406	Etanol	1.151	0.64	0.65	0.66	$0.65 \pm 2.7 \times 10^{-2}$	0.20
		1.448	Acetona	1.176	6.86	6.95	7.05	$6.95 \pm 2.4 \times 10^{-1}$	
		1.495	Diclorometano	1.217	91.42	90.36	91.30	$91.03 \pm 1.4 \times 10^0$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	1.08	2.05	0.99	$1.37 \pm 1.5 \times 10^0$	
RT1	0	1.406	Etanol	1.151	0.003	0.003	0.002	$0.003 \pm 1.5 \times 10^{-3}$	0.19
		1.448	Acetona	1.176	0.01	0.01	0.01	$0.007 \pm 1.3 \times 10^{-3}$	
		1.496	Diclorometano	1.217	99.98	99.99	99.98	$99.98 \pm 1.1 \times 10^{-2}$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	0.01	0.00	0.01	$0.007 \pm 1.1 \times 10^{-2}$	
ERT1	0	1.406	Etanol	1.151	0.69	0.68	0.69	$0.68 \pm 1.7 \times 10^{-2}$	0.22
		1.448	Acetona	1.176	7.80	7.65	7.82	$7.76 \pm 2.3 \times 10^{-1}$	
		1.519	Diclorometano	1.217	89.47	88.71	89.92	$89.36 \pm 1.5 \times 10^0$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	2.04	2.97	1.57	$2.19 \pm 1.8 \times 10^0$	
ERT2	0	1.406	Etanol	1.151	0.66	0.65	0.65	$0.65 \pm 1.7 \times 10^{-2}$	0.25
		1.448	Acetona	1.176	7.70	7.60	7.63	$7.64 \pm 1.3 \times 10^{-1}$	
		1.495	Diclorometano	1.217	89.54	88.75	89.09	$89.13 \pm 9.9 \times 10^{-1}$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	2.10	3.01	2.62	$2.58 \pm 1.1 \times 10^0$	
D1	15	1.406	Etanol	1.151	0.24	0.23	0.24	$0.24 \pm 1.8 \times 10^{-3}$	0.28
		1.448	Acetona	1.176	0.00	0.00	0.00	$0.001 \pm 6.1 \times 10^{-5}$	
		1.519	Diclorometano	1.217	99.59	99.62	99.37	$99.53 \pm 3.4 \times 10^{-1}$	
		1.651	Éter isopropílico	1.354	0.17	0.15	0.39	$0.23 \pm 3.4 \times 10^{-1}$	

D2	54	1.406	Etanol	1.151	0.58	0.59	0.59	$0.59 \pm 1.1 \times 10^{-2}$	0.26
		1.448	Acetona	1.176	0.04	0.04	0.04	$0.04 \pm 9.2 \times 10^{-4}$	
		1.524	Diclorometano	1.217	98.87	98.68	98.78	$98.78 \pm 2.3 \times 10^{-1}$	
		1.651	Éter isopropílico	1.354	0.51	0.68	0.59	$0.59 \pm 2.2 \times 10^{-1}$	
D3	111	1.406	Etanol	1.151	0.67	0.67	0.68	$0.67 \pm 6.1 \times 10^{-3}$	0.22
		1.448	Acetona	1.176	0.10	0.10	0.12	$0.10 \pm 2.2 \times 10^{-3}$	
		1.519	Diclorometano	1.217	98.54	98.30	98.79	$98.54 \pm 6.0 \times 10^{-1}$	
		1.652	Éter isopropílico	1.354	0.69	0.92	0.41	$0.68 \pm 6.0 \times 10^{-1}$	
D4	163	1.406	Etanol	1.151	0.59	0.60	0.59	$0.59 \pm 8.1 \times 10^{-4}$	0.26
		1.448	Acetona	1.176	0.19	0.18	0.19	$0.19 \pm 3.1 \times 10^{-3}$	
		1.514	Diclorometano	1.217	98.60	98.51	98.47	$98.53 \pm 1.7 \times 10^{-1}$	
		1.655	Éter isopropílico	1.354	0.62	0.70	0.75	$0.69 \pm 1.7 \times 10^{-1}$	
D5	217	1.406	Etanol	1.151	0.76	0.75	0.77	$0.76 \pm 2.7 \times 10^{-2}$	0.21
		1.448	Acetona	1.176	18.18	18.16	18.36	$18.24 \pm 2.7 \times 10^{-1}$	
		1.519	Diclorometano	1.217	77.74	78.19	77.81	$77.91 \pm 5.9 \times 10^{-1}$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	3.31	2.90	3.06	$3.09 \pm 5.3 \times 10^{-1}$	
ED1	119	1.406	Etanol	1.151	0.74	0.76	0.77	$0.76 \pm 4.2 \times 10^{-2}$	0.28
		1.448	Acetona	1.176	16.91	17.25	17.78	$17.31 \pm 1.1 \times 10^0$	
		1.519	Diclorometano	1.217	79.00	79.95	79.56	$79.50 \pm 1.2 \times 10^0$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	3.36	2.04	1.89	$2.43 \pm 2.0 \times 10^0$	
ED2	217	1.406	Etanol	1.151	0.80	0.79	0.81	$0.80 \pm 2.0 \times 10^{-2}$	0.27
		1.444	Acetona	1.176	31.51	30.93	31.50	$31.31 \pm 8.3 \times 10^{-1}$	
		1.519	Diclorometano	1.217	63.76	62.49	63.11	$63.12 \pm 1.6 \times 10^0$	
		1.660	Éter isopropílico	1.354	3.93	5.79	4.58	$4.77 \pm 2.3 \times 10^0$	

A estratégia de quantificação, com o detector *FID*, foi semelhante à implementada no primeiro ensaio. Quer isto dizer que foram usadas as rectas de calibração do etanol, acetona e diclorometano previamente construídas (Figura 4.6). Como não foi possível obter o éter isopropílico em tempo útil da realização deste trabalho, a estratégia de quantificação deste componente foi diferente à dos restantes compostos.

Uma vez que o éter isopropílico era o único componente que faltava calibrar e aquele, entre os restantes, que se encontrava em quantidades apreciáveis, a respectiva percentagem nas amostras foi obtida subtraindo, a 100%, a soma das percentagens dos outros três componentes. Claro que existe um grande erro associado a este tipo de estimativa, pois estavam presentes compostos, além destes quatro, em quantidades vestigiais. Além disso, as calibrações dos restantes três componentes e respectivas quantificações nunca são 100% correctas. Poder-se-ia ter adoptado uma calibração por padrão interno, mas tal abordagem não traria grandes melhorias. Tudo isto vem comprovado com a maior amplitude dos intervalos de confiança associados ao éter isopropílico (Tabela 4.8). Salvaguardando esta situação, verifica-se que os resultados foram, uma vez mais, reproduzíveis.

## 4. Testes Experimentais

### 4.4.3. ESTIMATIVA DO CAUDAL DE UTILIDADE QUENTE

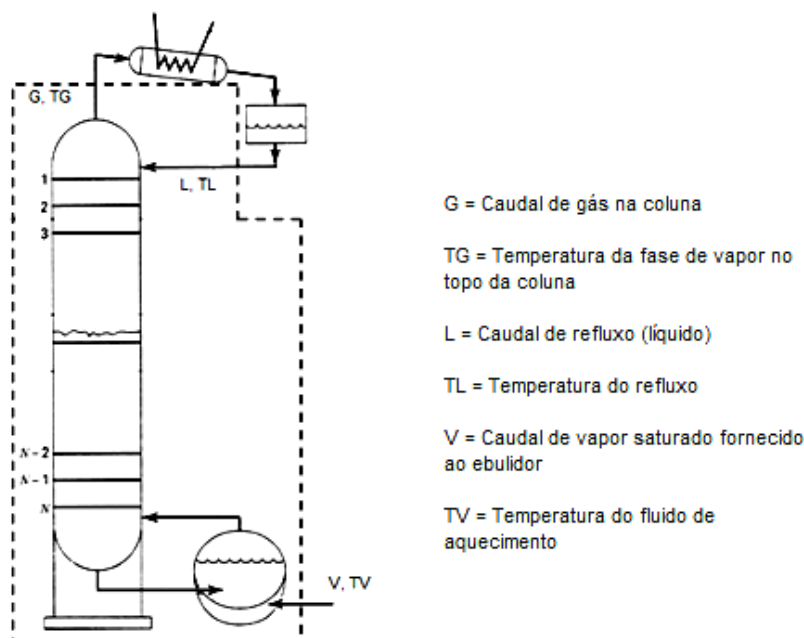
O calor fornecido ao ebulidor, mais concretamente o caudal de vapor saturado, é uma variável importante. Na ausência de qualquer registo do mesmo, é necessário estimá-lo. Uma forma simples de o fazer é recorrendo a um balanço mássico global à coluna em condições de refluxo total, incluindo o ebulidor, como mostra a Figura 4.17.

É importante efectuar esta estimativa com refluxo total, pois estão reunidas condições estacionárias. Assumindo que, em refluxo total, as fases líquida e de vapor são essencialmente diclorometano, como mostra a Tabela 4.8, as respectivas entalpias são próximas às deste componente puro e foram obtidas usando o Aspen Properties<sup>®</sup> para as temperaturas correspondentes. Admite-se ainda que os caudais de vapor e de líquido, que circulam na coluna em contra-corrente, são constantes ao longo da mesma e os *holdups* na coluna e no condensador são negligenciáveis.

A temperatura do vapor que entra no condensador foi aproximada à do topo da coluna (T4). Da mesma forma, a temperatura do refluxo foi aproximada à temperatura do destilado à saída do tanque pulmão (T6). A temperatura da utilidade quente foi retirada da literatura para o vapor à pressão de 9.5 bar, assim como a respectiva entalpia (ThermExcel). Posto isto, o balanço entálpico à coluna de fraccionamento pode ser escrito como:

$$V \times h_{Vapor}^V = G \times h_{Diclorometano}^V - L \times h_{Diclorometano}^L \quad (4.2)$$

A Tabela 4.9 faz um resumo dos dados necessários na estimativa do caudal de vapor fornecido ao solvente no interior do ebulidor.



**Figura 4.17** – Representação esquemática da fronteira de interesse da coluna de fraccionamento na estimativa do caudal de utilidade quente, em condições de refluxo total.

**Tabela 4.9** – Dados necessários na estimativa do caudal de utilidade quente fornecido ao ebulidor.

G (kg/h)	TG (°C)	$h_{\text{Diclorometano}}^V$ (kJ/kg)	L (kg/h)	TL (°C)	$h_{\text{Diclorometano}}^L$ (kJ/kg)	TV (°C)	$h_{\text{Vapor}}^V$ (kJ/kg)
1350	36.2	-1119.7	1350	23.1	-1472.2	177.7	2021.4

Aplicando a Equação (4.2), obtém-se um caudal de vapor de cerca de 238 kg/h. Trata-se apenas de uma estimativa do caudal efectivamente fornecido, até porque este varia ao longo da destilação. Como no início e durante a destilação com uma razão de refluxo finita não houve alteração da posição da válvula manual de utilidade quente, o caudal anteriormente calculado foi usado como referência em ambos os tipos de simulação (refluxo total e razão de refluxo finita).

#### 4.4.4. ESTIMATIVA DO NÚMERO DE ANDARES DE EQUILÍBRIO NA COLUNA

Como já foi mencionado neste trabalho, o número de andares de equilíbrio na coluna de fraccionamento,  $N$ , é um dos *inputs* mais importantes nas simulações computacionais. Embora possa variar ligeiramente consoante as misturas, composições e condições de operação, o valor de  $N$  é característico das dimensões da coluna e do respectivo enchimento. Uma vez mais, foram usados os resultados com refluxo total para obter uma estimativa inicial deste parâmetro, recorrendo à equação de Fenske.

Na Equação (3.34) os compostos  $i$  e de referência,  $r$ , podem ser quaisquer uns da mistura. Porém, é aconselhado na literatura que  $i$  seja o componente mais volátil e  $r$ , o componente menos volátil. Entre os quatro compostos identificados nas amostras em condições de refluxo total (“RT1” e “ERT1” ou “ERT2”), o diclorometano é claramente o composto mais volátil e, como tal, o componente  $i$ . Por outro lado, o etanol, com uma temperatura de ebulição de 78°C, seria o componente candidato a composto de referência. Contudo, as concentrações deste componente tanto no destilado como no ebulidor são muitíssimo reduzidas, tornando-o inadequado para o efeito. O composto seguinte mais pesado, o éter isopropílico, embora em quantidades mais apreciáveis, apresenta erros de quantificação mais significativos, como discutido anteriormente. Neste sentido, o éter isopropílico também não constitui o componente mais apropriado para ser usado como referência. Resta, assim, a acetona que, embora sendo o segundo componente mais volátil, foi usado como composto de referência.

Na Tabela 4.10 encontram-se os dados necessários e o cálculo do valor de  $N$ , com base na Equação (3.34), na situação de refluxo total. As composições do vapor,  $y$ , foram obtidas com o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup>. Para efeitos de comparação foi também calculado o valor de  $N$ , usando o éter isopropílico como composto de referência, apesar das limitações anteriormente mencionadas (Tabela 4.11).

#### 4. Testes Experimentais

**Tabela 4.10** – Número de andares de equilíbrio na coluna de fraccionamento, baseado na equação de Fenske com refluxo total e usando a acetona como composto de referência.

Amostra	Diclorometano			Acetona			N
	$x_i$	$y_i$	$\alpha_{i,r}$	$x_r$	$y_r$	$\alpha_{r,r}$	
Destilado (RT1)	0.9998	0.99993	2.843	0.0001	$1.66 \times 10^{-7}$	1.0	7
Ebulidor (ERT)	0.8925	0.9530		0.0770	0.02892		

**Tabela 4.11** – Número de andares de equilíbrio na coluna de fraccionamento, baseado na equação de Fenske com refluxo total e usando o éter isopropílico como composto de referência.

Amostra	Diclorometano			Éter isopropílico			N
	$x_i$	$y_i$	$\alpha_{i,r}$	$x_r$	$y_r$	$\alpha_{r,r}$	
Destilado (RT1)	0.9998	0.99993	2.0298	0.0001	$3.95 \times 10^{-5}$	1.0	8
Ebulidor (ERT)	0.8925	0.9530		0.0238	0.01252		

Em estudos com colunas de enchimento e usando misturas ternárias de metanol/isopropanol/água, Górak e Vogelpohl (2005) mostraram que podem ser obtidas eficiências médias globais de cerca de 40%. Geralmente a eficiência de uma coluna de enchimento é bastante menor que uma coluna de pratos, principalmente quando se trata de enchimento aleatório. Portanto, este valor não surpreende.

Outra abordagem possível na estimativa do número de andares de equilíbrio na coluna é recorrendo a heurísticas e correlações existentes na literatura. Neste sentido foi realizado um levantamento de algumas correlações aplicáveis a enchimentos aleatórios, mais concretamente a anéis de Pall metálicos de 25 mm. Foram ainda consideradas nesta selecção as condições de operação da coluna, nomeadamente a pressão (atmosférica), e o tipo de misturas, neste caso solventes orgânicos.

Começando pelas heurísticas, Walas *et al* (2010) afirmam que o *HETP* em colunas que envolvem o contacto líquido/gás é cerca de 0.4 a 0.54 metros para anéis de Pall de 25 mm (uma polegada).

Outras correlações são apontadas em Kister *et al* (2008). Em colunas com um diâmetro relativamente pequeno, ou seja  $D_T < 0.67$  m, o valor de *HETP* é sempre superior ao diâmetro da coluna e está directamente relacionado com o diâmetro do enchimento,  $D_P$ :

$$HETP = 18D_P \quad (4.3)$$

A mesma referência apresenta uma correlação que permite estimar o *HETP* de uma coluna de enchimento aleatório, em termos da área interfacial específica,  $a_P$ :

$$a_P = \frac{5.2}{D_P} \quad (4.4)$$

$$HETP = \frac{93}{a_p} \quad (4.5)$$

Piché *et al* (2003) realizaram, num dos seus trabalhos, um levantamento semelhante mas mais abrangente. Estes autores enumeraram uma série de modelos de previsão do *HETP*, usando a teoria da penetração de Higbie no cálculo dos coeficientes de transferência de massa, e considerações do modelo hidrodinâmico de Stichlmair na estimativa das áreas interfaciais. Tratam-se de correlações com alguma complexidade, comparada com o respectivo contributo no cálculo de *HETP*'s.

Estes autores chamam ainda a atenção para correlações mais simplificadas e com uma aplicação mais expedita em colunas de enchimento. A eficiência de colunas de enchimento é muito mais influenciada pela forma e dimensão do enchimento do que das propriedades físicas da mistura. Numa estimativa mais grosseira do *HETP*, alguns desses factores podem ser claramente omitidos. A Equação (4.6) consiste numa correlação bastante robusta, construída apenas com base nas dimensões do enchimento, viscosidade do líquido e tensão superficial.

$$HETP = \exp(C_1 - 0.187 \ln \sigma + 0.213 \ln \mu_L) \quad (4.6)$$

A constante  $C_1$  depende do tipo e diâmetro do enchimento (Tabela 4.12). A tensão superficial de misturas líquidas não aquosas,  $\sigma$ , pode ser calculada com base na correlação de Parachor (Kister *et al*, 2008):

$$\sigma = \left( P_{L,m} \frac{\rho_{L,m}}{10^3 \text{ kmol/m}^3} - P_{V,m} \frac{\rho_{V,m}}{10^3 \text{ kmol/m}^3} \right)^4 \quad (4.7)$$

Na Equação (4.7),  $P_{L,m}$  e  $P_{V,m}$  são os valores do parachor das misturas líquida e gasosa, respectivamente. Estes valores podem ser estimados a partir dos parachor dos compostos puros presentes na mistura e da respectiva fracção molar, do seguinte modo:

$$P_{L,m} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i x_j (P_i + P_j) \quad (4.8)$$

$$P_{V,m} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C y_i y_j (P_i + P_j) \quad (4.9)$$

Os parachor dos componentes puros encontram-se tabelados (DIPPR<sup>®</sup> 801) ou podem ser obtidos com métodos adequados de contribuição de grupos.

#### 4. Testes Experimentais

**Tabela 4.12** – Valores da constante  $C_1$  na correlação usada para calcular o  $HETP$  em vários tipos de enchimento aleatório (Strigle, 1994).

Enchimento	$C_1$
#25 IMTP® <i>Packing</i>	1.1308
#40 IMTP® <i>Packing</i>	1.3703
#50 IMTP® <i>Packing</i>	1.5686
1 in. <i>Pall Ring</i>	1.1308
1.5 in. <i>Pall Ring</i>	1.3951
2 in. <i>Pall Ring</i>	1.6584
1 in. Intalox® <i>Saddle</i>	1.1308
1.5 in. Intalox® <i>Saddle</i>	1.4157
2 in. Intalox® <i>Saddle</i>	1.7233

Por outro lado, a viscosidade de misturas líquidas orgânicas,  $\mu_L$ , pode ser obtida por intermédio de simples regras de mistura ou, de uma forma mais rigorosa, aplicando o método UNIFAC-VISCO. Esta última alternativa é um conhecido método de contribuição de grupos perfeitamente descrito na literatura (Poling *et al*, 2004).

As massas específicas dos componentes puros, tanto na fase gasosa como na fase líquida, e todas as propriedades físicas necessárias ao método UNIFAC-VISCO foram calculadas com o Aspen Properties®. Na Tabela 4.13 encontram-se estimativas dos valores de  $HETP$  obtidas com as várias correlações anteriormente mencionadas.

**Tabela 4.13** – Estimativas do  $HETP$  de colunas de destilação fraccionada com enchimento aleatório (anéis de Pall de 25 mm), obtidas com várias correlações encontradas na literatura.

Walas <i>et al</i>	Kister <i>et al</i> (4.3)		Kister <i>et al</i> (4.5)		Piché <i>et al</i> (4.6)			
$HETP$ (m)	$D_p$ (mm)	$HETP$ (m)	$a_p$ (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	$HETP$ (m)	$C_1$	$\sigma$ (mN/m)	$\mu_L$ (mPa.s)	$HETP$ (m)
0.4 – 0.54	25	0.450	208	0.447	1.1308	22.894	0.351	0.418

Com base nos valores de  $HETP$  obtidos na Tabela 4.13, a coluna de fraccionamento instalada na EGEO Solventes, S.A. (com 15 m de enchimento) terá cerca de 30 andares de equilíbrio. A eficiência de uma coluna de fraccionamento nunca é 100 %, ou próximo disso, e o seu valor depende de uma série de factores, nomeadamente das condições de operação e do tipo de mistura que influenciam a transferência de massa em cada andar de equilíbrio.

Comparando o número de andares de equilíbrio, obtido com a equação de Fenske e o valor esperado com base em correlações muito usadas numa fase inicial de projecto de uma coluna de destilação fraccionada, não são valores concordantes. Aliás, são completamente diferentes. Todas as correlações e heurísticas anteriormente referenciadas apontam para cerca de 30 andares na coluna, o que poderia indicar uma baixa eficiência face ao número de andares obtido com a equação de Fenske, com base em resultados experimentais. Porém, seria prematuro nesta fase concluir que a coluna se encontra a funcionar com uma eficiência tão



baixa, até porque esta depende do enchimento e de outras características da coluna e da mistura. Além disso, é necessário ter em conta todos os pressupostos em que se baseiam as correlações anteriormente mencionadas, incluindo a equação de Fenske. Portanto, era fundamental definir outro tipo de abordagem para contrapor a esta situação. Essa nova estratégia passou pelo ajuste do número de andares de equilíbrio usando o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> como ferramenta de simulação computacional.



# CAPÍTULO 5

---

## SIMULAÇÕES COMPUTACIONAIS

### 5.1. ESTIMATIVA DO CAUDAL DE UTILIDADE QUENTE E QUEDA DE PRESSÃO NA COLUNA

Ainda antes do cálculo do número de andares de equilíbrio, foi essencial confirmar se o valor do caudal de utilidade quente anteriormente calculado fazia sentido. Para tal, a coluna de fraccionamento foi simulada em condições de refluxo total, introduzindo o caudal de fluido de aquecimento estimado. Com este tipo de simulação pretendia-se ajustar o caudal de vapor que ascendia na coluna e que, depois de condensado, era reintroduzido na mesma.

O caudal de vapor depende essencialmente do calor fornecido ao ebulidor, se bem que a razão de refluxo possa ter também alguma influência. Esta última estabelece o caudal de líquido que circula na coluna e, conseqüentemente, o *holdup* e a temperatura do líquido no ebulidor. Na operação com refluxo total é eliminada a influência de uma dessas variáveis, a razão de refluxo. Deste modo, foi possível estudar apenas a influência do caudal de utilidade quente e proceder ao seu ajuste com base no caudal de vapor resultante. O número de andares de equilíbrio não tem grande influência neste sentido. Eventualmente a queda de pressão ao longo da coluna pode ter alguma importância.

No Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> a introdução de *inputs* como a queda de pressão ao longo da coluna ou os *holdups* de líquido encontra-se inter-relacionada. O *software* permite a introdução de *holdups* fixos, assim como da queda de pressão. Porém, quando é seleccionada esta opção, não é permitida a introdução dos dados relativos ao tipo e dimensões do enchimento. Por outro lado, quando o *software* calcula a queda de pressão e os *holdups*, o utilizador já pode inserir os parâmetros relativos ao enchimento.

Para anéis de Pall de 25 mm, os parâmetros adicionais necessários à simulação são a área interfacial específica,  $a_p = 206 \text{ m}^2/\text{m}^3$  e a porosidade do leito,  $\varepsilon = 0,94$  (Kister *et al*, 2008). O cálculo da queda de pressão ao longo da coluna é realizado com base na equação de Leva:

$$\frac{\Delta P}{H} = C_2 \times 10^{C_3 \times u_l} \times \rho_m^V \times u_g^2 \quad (5.1)$$

## 5. Simulações Computacionais

Na Equação (5.1) os parâmetros  $C_2$  e  $C_3$  foram ajustados, de modo a que, admitindo o condensador à pressão atmosférica, a pressão no ebulidor coincidissem com os valores registados na coluna da empresa. Na Tabela 5.1 são apresentados os resultados obtidos com algumas simulações, realizadas com o intuito de estimar o caudal de utilidade quente, manipulando variáveis que eventualmente pudessem ter alguma influência nessa estimativa.

**Tabela 5.1** – Ajuste da queda de pressão na coluna e estudo da influência de algumas variáveis/parâmetros no caudal de utilidade quente, em condições de refluxo total.

$N$	$HETP$ (m)	$V$ (kg/h)	Eq. Leva (5.1)		$P_{eb}$ (mbar)	$G$ (kg/h)	$L$ (kg/h)
			$C_2$	$C_3$			
8	2.5	238	0.75	0.03	1192	1451.44	1451.44
		238	0.50	0.03	1130	1451.60	1451.60
		238	0.50	0.01	1129	1451.60	1451.60
		238	0.15	0.01	1042	1451.69	1451.69
8	2.5	290	0.15	0.01	1062	1770.38	1770.38
		350	0.15	0.01	1075	1954.64	1954.64
		190	0.15	0.01	1026	1158.18	1158.18
10	1.875	238	0.15	0.01	1042	1452.72	1452.72
22	0.75	238	0.15	0.01	1042	1454.86	1454.86
32	0.50	238	0.15	0.01	1042	1455.15	1455.15

Os resultados da Tabela 5.1 confirmam o que foi referido anteriormente. Claramente é o caudal de utilidade quente, a variável que mais influencia os caudais de vapor e de líquido que circulam na coluna. A pressão ou o número de andares de equilíbrio não apresentam contribuições significativas. Verifica-se ainda que os valores de  $C_2$  e  $C_3$  que melhor ajustam a pressão registada no ebulidor são 0.15 e 0.01, respectivamente. A constante  $C_2$  tem maior influência que  $C_3$ , como seria de esperar de acordo com a Equação (5.1). As simulações com um caudal de vapor de 238 kg/h, obtido previamente, mostraram reproduzir bem os caudais que foram registados na coluna de fraccionamento. Embora pudesse ser efectuado um refinamento desse valor, tal não faz sentido devido à falta de informação experimental neste contexto.

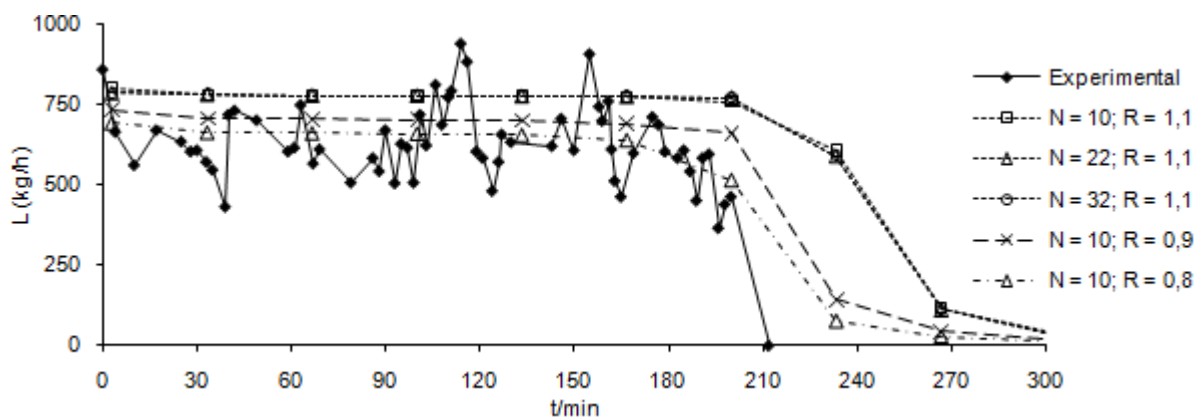
É importante referir que o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> considera como andares, além dos andares teóricos efectivamente existentes na coluna e o ebulidor onde há efectivamente equilíbrio de fases, também o condensador. Portanto, foi necessário ter em conta esta nuance no momento da introdução do valor do  $HETP$  nas simulações computacionais.

Como mostram os valores apresentados na Tabela 5.1, em condições de refluxo total não há possibilidade de efectuar qualquer tipo de ajuste do número de andares. Assim sendo, a estratégia implementada foi ajustar o valor de  $N$  aos perfis experimentais de composição e temperatura registados durante a destilação com uma razão de refluxo finita. A razão de refluxo surgiu, deste modo, como outro *input* a introduzir nas simulações.

## 5.2. AJUSTE DA RAZÃO DE REFLUXO

Como evidencia a Figura 4.16, ocorreram algumas variações na razão de refluxo com o decorrer da operação, embora esta fosse controlada para que se mantivesse aproximadamente unitária. O valor médio, com base nos registos, foi cerca de 1.1.

Como se pretendia realizar simulações com o mínimo de variação nos *inputs*, entre os quais a razão de refluxo, foi estipulada uma razão de refluxo de 1.1 numa primeira abordagem. Embora sejam visíveis valores momentaneamente acima do valor médio na Figura 4.16, a maior parte da destilação decorreu com uma razão de refluxo ligeiramente abaixo do valor médio. Na Figura 5.1 encontram-se as evoluções temporais do caudal de refluxo, resultantes de várias simulações. Estes perfis foram também comparados com os valores experimentais.



**Figura 5.1** – Ajuste da razão de refluxo aos caudais experimentais de refluxo e estudo da influência do valor de  $N$ . As simulações foram obtidas com um caudal de utilidade quente de 238 kg/h.

Os resultados apresentados na Figura 5.1 confirmam que a razão de refluxo é uma variável com bastante influência no caudal que líquido que circula na coluna, para além do caudal de utilidade quente. Os resultados mostram claramente que, para o caudal de fluido de aquecimento anteriormente estimado (238 kg/h), o valor da razão de refluxo que melhor ajusta os resultados experimentais é inferior ao valor médio, neste caso 0.8. Outra conclusão importante é que o número de andares de equilíbrio,  $N$ , não tem qualquer influência neste ajuste. A Figura 5.1 evidencia ainda que a tendência visualizada nos resultados experimentais é acompanhada pelos valores obtidos nas simulações, independentemente do número de andares e da razão de refluxo.

Nesta fase, todas as variáveis/parâmetros importantes da coluna já se encontram estimados, embora sem grande rigor devido a limitações intrínsecas da coluna de fraccionamento. Quer isto dizer que com a estimativa do caudal de utilidade quente e da razão de refluxo, resta ajustar o número de andares de equilíbrio aos perfis de composição e temperatura experimentais. Antes dessa etapa, é importante reflectir na questão dos *holdups* de líquido.

### **5.3. HOLDUPS**

O *holdup* é a quantidade de líquido presente nos espaços vazios do enchimento. Um *holdup* razoável é fundamental para que ocorra uma boa transferência de massa e, conseqüentemente, uma boa eficiência da operação. Apesar disso, deve ser mantido suficientemente baixo.

Elevados *holdups* aumentam a queda de pressão na coluna, bem como o peso do enchimento. Mais importante, quando se pretendem destilar materiais termicamente instáveis, um *holdup* excessivo de líquido aumenta a probabilidade de degradação do produto e de *fouling*. O *holdup* é praticamente independente do caudal de gás, mas é fortemente condicionado pelo caudal de líquido e das dimensões do enchimento.

Quanto maior o caudal de líquido e menor o tamanho do enchimento, mais significativos se tornam os *holdups* (Kister *et al*, 2008). Assim, é expectável que os *holdups* sejam máximos em condições de refluxo total. Na Tabela 5.2 são apresentados os valores dos *holdups* estimados com o Aspen Batch Distillation<sup>®</sup> em algumas simulações com refluxo total.

**Tabela 5.2** – *Holdups* estimados com o Aspen Batch Distillation® em condições de refluxo total, com um caudal de utilidade quente de 238 kg/h e um volume inicial de solvente de 2500L (cerca de 3118.27 kg).

	Total	Ebulidor		Coluna		
		Líquido	Vapor	Líquido	Vapor	
$N = 10$ (HETP = 1.875 m)	<i>Holdup</i> total (kg)	3118.27	2868.59	8.83	235.46	5.39
	<i>Holdup</i> (kg):					
	Acetona	217.03	215.62	0.25	1.16	$8.2 \times 10^{-3}$
	Diclorometano	2831.40	2584.50	8.45	233.07	5.36
	Etanol	20.58	19.74	0.05	0.77	0.01
Éter isopropílico	49.27	48.73	0.08	0.45	$4.5 \times 10^{-3}$	
$N = 22$ (HETP = 0.75 m)	<i>Holdup</i> total (kg)	3118.27	2867.81	8.83	236.23	5.41
	<i>Holdup</i> (kg):					
	Acetona	217.03	216.32	0.25	0.47	$3.3 \times 10^{-3}$
	Diclorometano	2831.39	2582.38	8.45	235.17	5.40
	Etanol	20.58	20.11	0.05	0.41	$8.0 \times 10^{-3}$
Éter isopropílico	49.27	49.00	0.08	0.18	$1.8 \times 10^{-3}$	
$N = 32$ (HETP = 0.50 m)	<i>Holdup</i> total (kg)	3118.27	2867.60	8.83	236.43	5.41
	<i>Holdup</i> (kg):					
	Acetona	217.03	216.47	0.25	0.31	$2.2 \times 10^{-3}$
	Diclorometano	2831.39	2581.83	8.45	235.71	5.40
	Etanol	20.58	20.24	0.05	0.29	$5.6 \times 10^{-3}$
Éter isopropílico	49.27	49.06	0.08	0.12	$1.2 \times 10^{-3}$	

Os resultados registados na Tabela 5.2 mostram, desde logo, que os *holdups* de vapor são negligenciáveis quando comparados com os *holdups* de líquido, tanto na coluna como no ebulidor. O Aspen Batch Distillation® assume que não há *holdups* no condensador. Além disso, o *holdup* de líquido na coluna é consideravelmente menor que no ebulidor.

Sabe-se que quanto mais significativos forem os *holdups* na coluna, maior a diferença entre a composição da mistura inicial e após refluxo total. Neste caso, essa questão não é importante pois os *holdups* na coluna são relativamente baixos. Tal como seria de esperar, o líquido acumulado na coluna após refluxo total é essencialmente constituído por diclorometano, situação justificada pela maior volatilidade deste componente.

De salientar que estes resultados não podem ser comparados com valores experimentais, uma vez que estes últimos são inexistentes. Eventualmente se fossem conhecidos os níveis de líquido no tanque pulmão e no ebulidor após refluxo total, poder-se-ia ter uma noção dos

## 5. Simulações Computacionais

*holdups* experimentais, com base no volume de líquido inicialmente introduzido no ebulidor. Porém, não se encontram instalados quaisquer sensores de nível.

### 5.4. AJUSTE DO NÚMERO DE ANDARES DE EQUILÍBRIO

Retomando a questão da estimativa do número de andares de equilíbrio existentes na coluna de fracionamento da empresa, este foi ajustado com base nos perfis de composição e temperatura experimentais.

Na Figura 5.2 à Figura 5.9 encontram-se os resultados obtidos com simulações nas quais se pretendia o ajuste do número de andares de equilíbrio aos perfis experimentais de composições de cada componente no destilado e no resíduo. Da Figura 5.10 à Figura 5.13 é apresentado o mesmo tipo de simulações mas, neste caso, com base nos perfis experimentais de temperatura no ebulidor e na coluna de fracionamento.

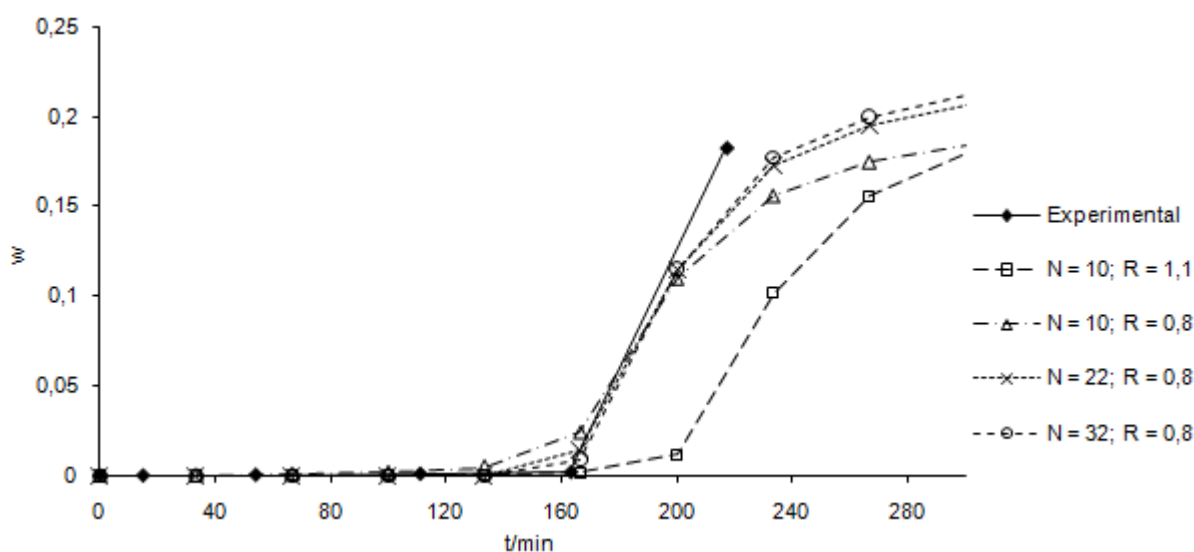


Figura 5.2 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de acetona no destilado.

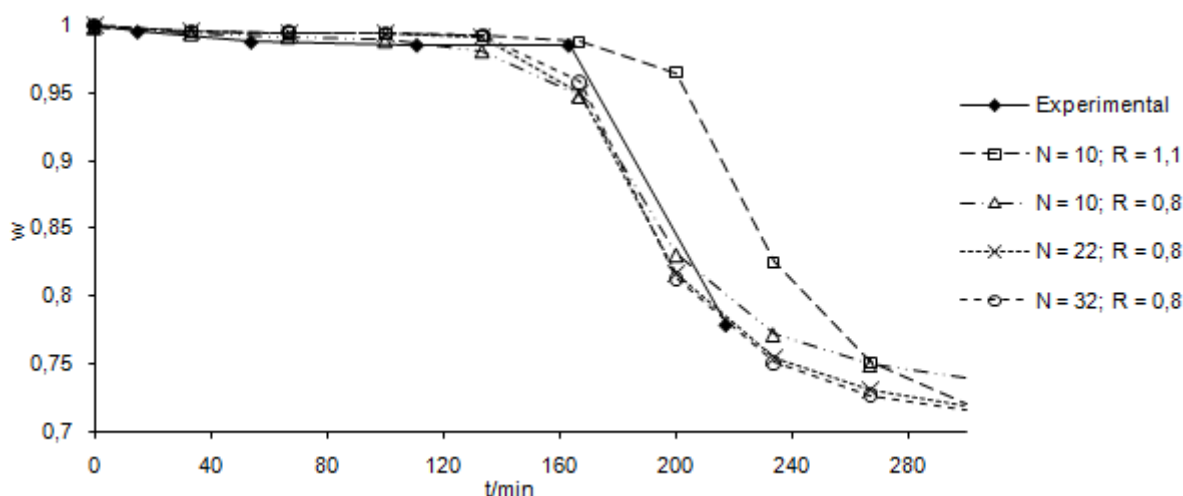
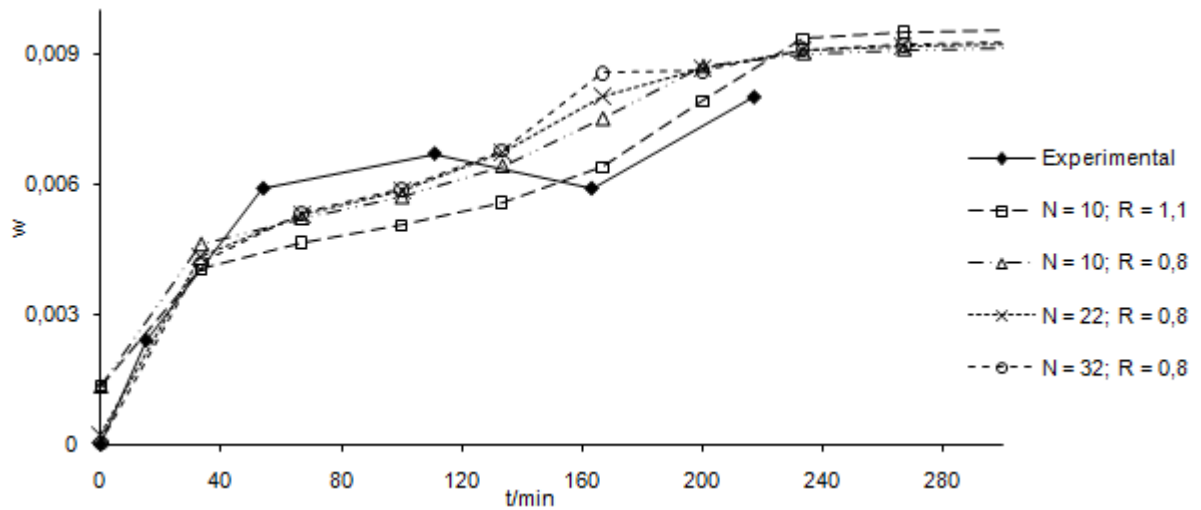
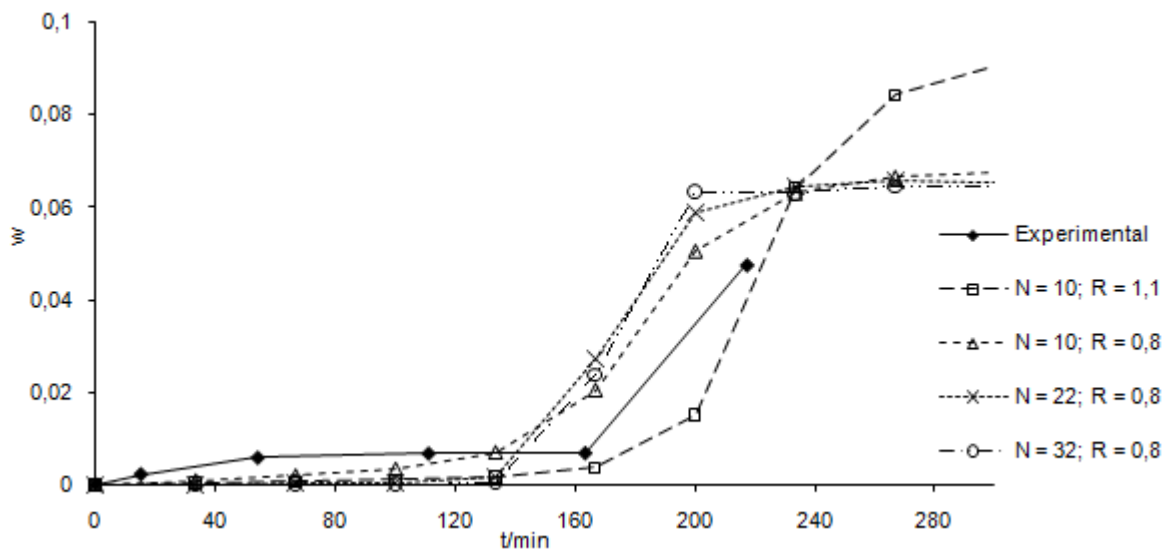


Figura 5.3 – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de diclorometano no destilado.

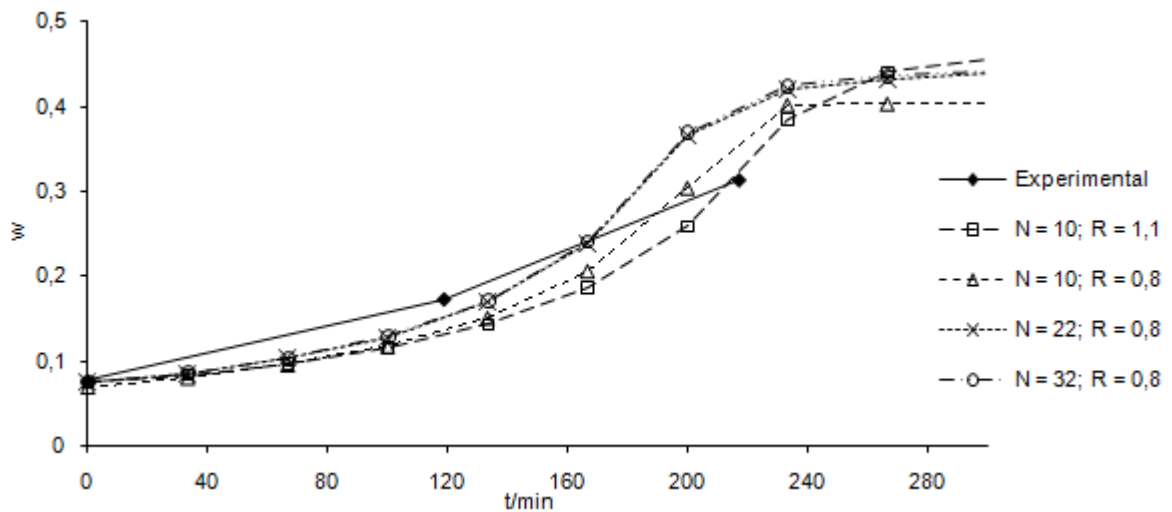




**Figura 5.4** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de etanol no destilado.

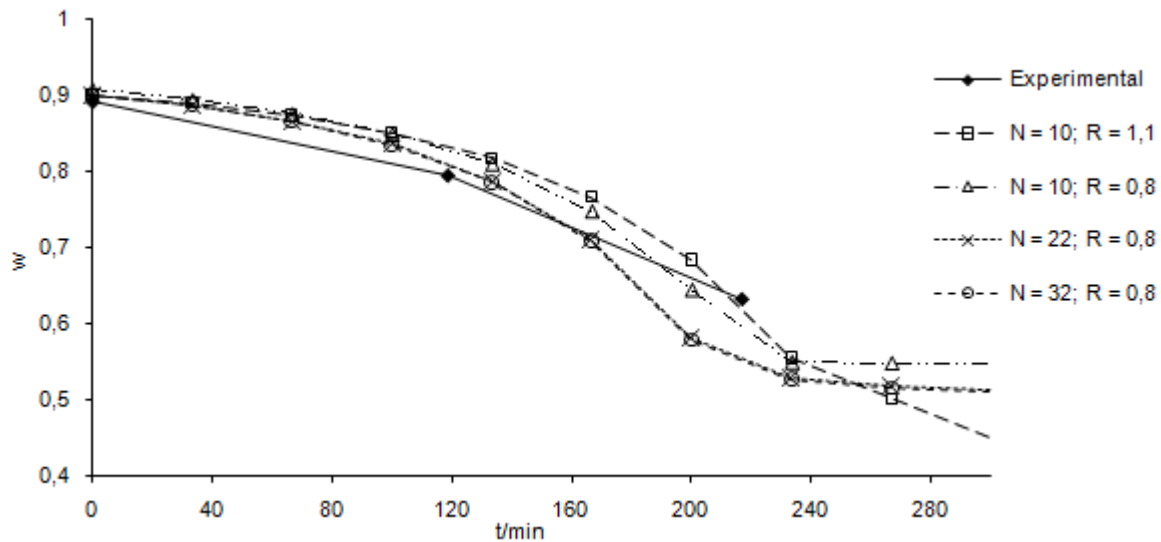


**Figura 5.5** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de éter isopropílico no destilado.

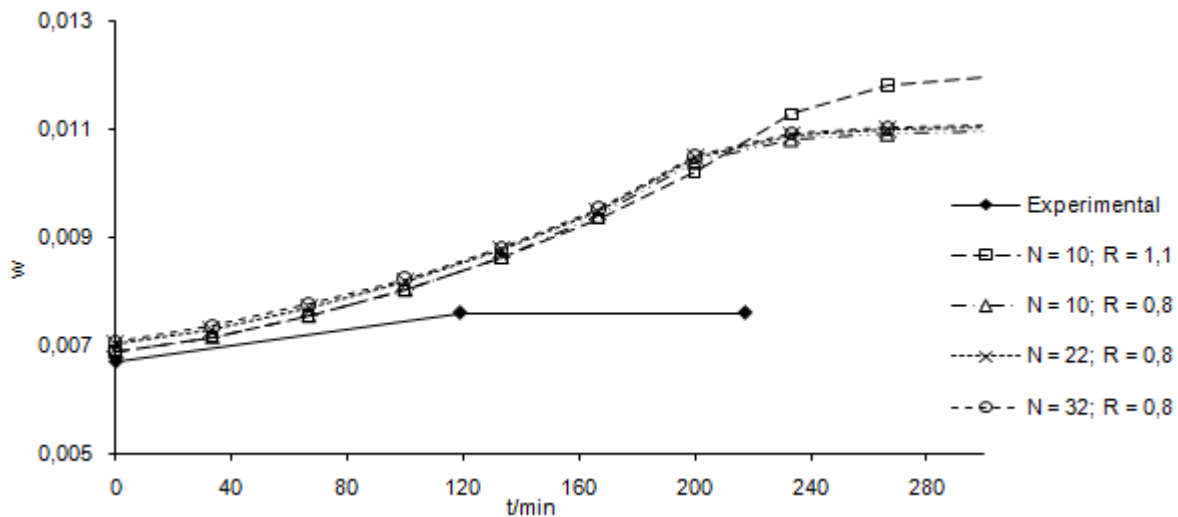


**Figura 5.6** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de acetona no resíduo (ebulidor).

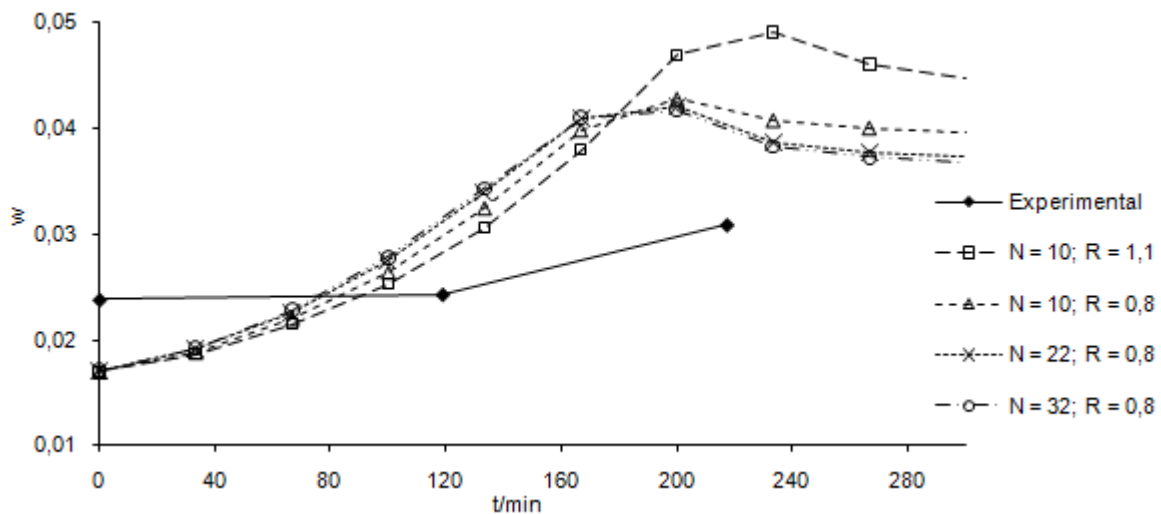
## 5. Simulações Computacionais



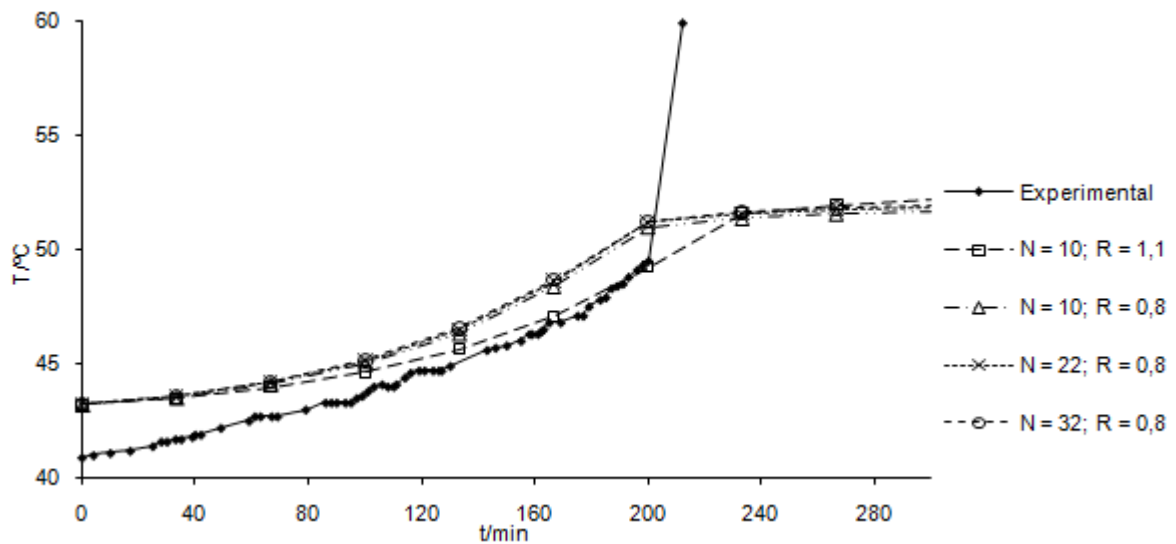
**Figura 5.7** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de diclorometano no resíduo (ebulidor).



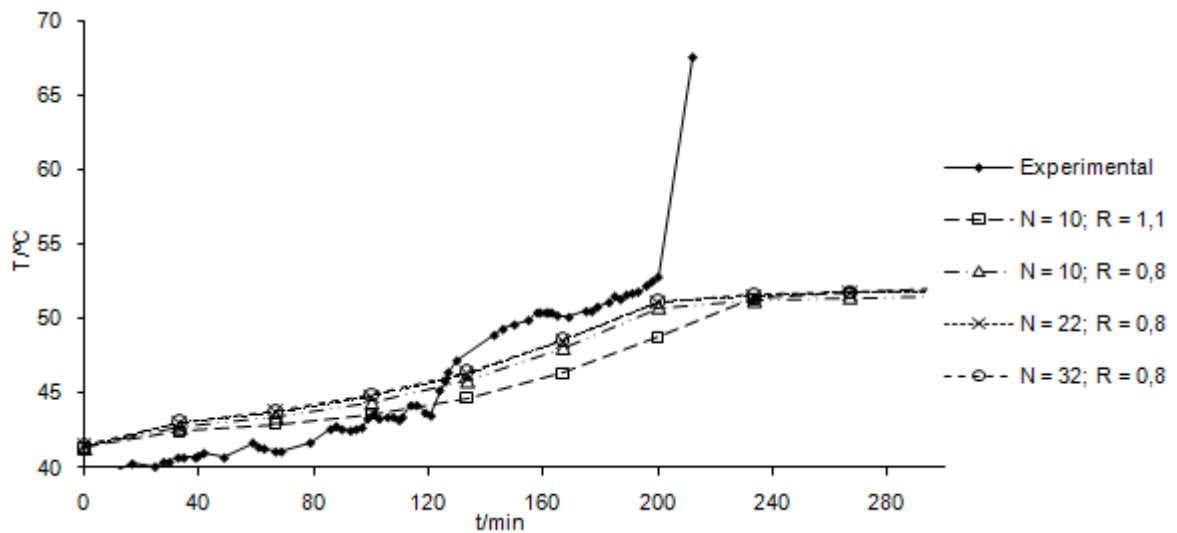
**Figura 5.8** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de etanol no resíduo (ebulidor).



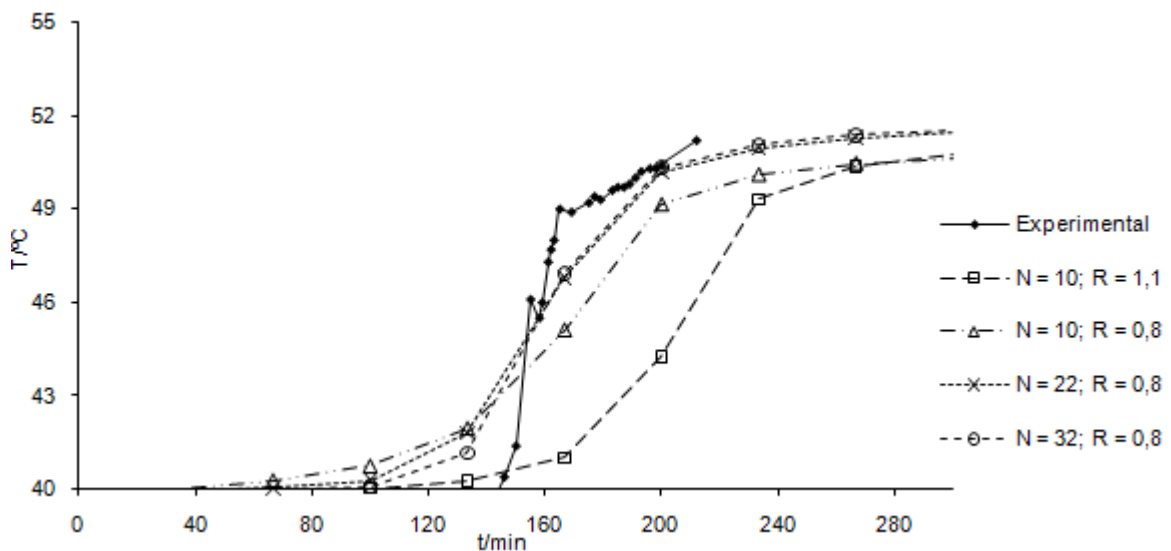
**Figura 5.9** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da composição de éter isopropílico no resíduo (ebulidor).



**Figura 5.10** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da temperatura no ebulidor.

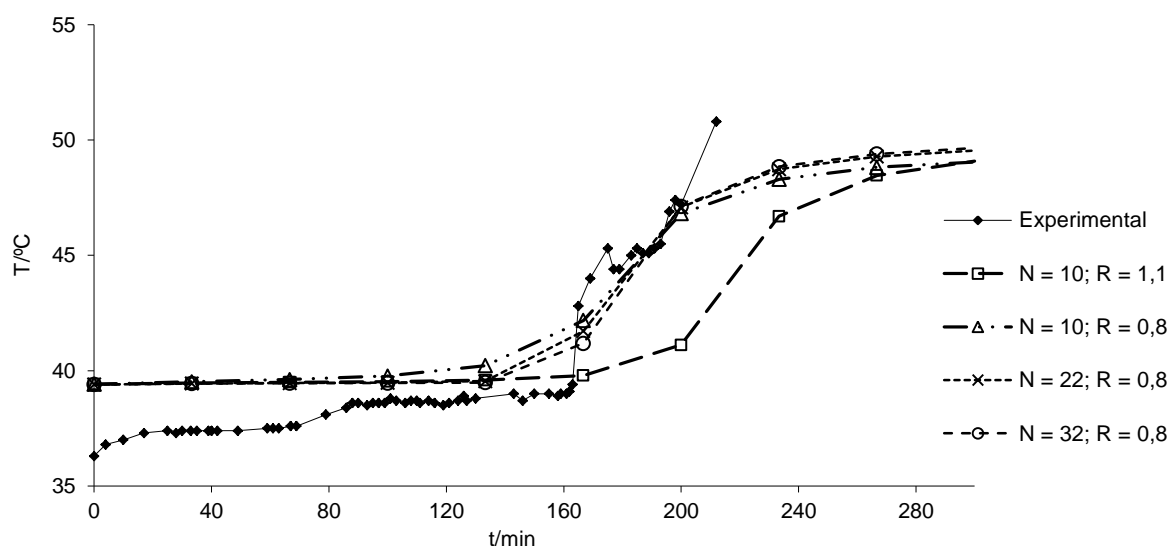


**Figura 5.11** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da temperatura na base da coluna.



**Figura 5.12** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da temperatura na zona intermédia da coluna.

## 5. Simulações Computacionais



**Figura 5.13** – Ajuste do número de andares de equilíbrio na coluna,  $N$ , ao perfil experimental da temperatura no topo da coluna.

Os resultados das simulações comprovam, uma vez mais, que uma razão de refluxo ligeiramente inferior ao valor médio traduz com maior eficácia o que sucedeu no ensaio experimental.

No que se refere aos perfis de composição experimentais, o tempo entre amostragens não foi o mais adequado. As amostras do destilado foram recolhidas com um desfasamento temporal de cerca de uma hora, enquanto no ebulidor não houve um critério predefinido, devido a questões de segurança. As consequências de um tempo entre amostragens do destilado desta magnitude são notórias.

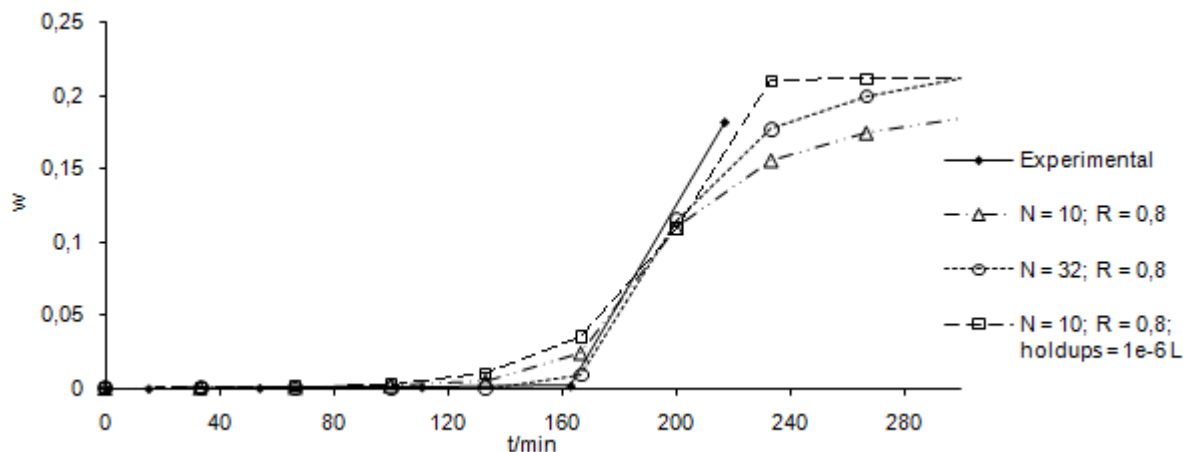
Na maioria dos casos, os perfis de composição foram praticamente horizontais durante as primeiras duas horas, tendo sofrido uma variação brusca após esse instante. Tal facto deve-se ao tipo de mistura, e respectiva composição, da qual se partiu inicialmente. Além de se tratar de uma mistura bastante volátil, a pureza inicial do diclorometano já era muito elevada (acima dos 90%). Consequentemente, durante grande parte da operação o produto fraccionado consistiu essencialmente em diclorometano com uma pureza extremamente elevada. Após esse período, a pureza deste componente desceu drasticamente, marcando o início da recuperação de um produto contaminado com acetona (*off-cut*). Neste intervalo de tempo foi perdida alguma informação do processo, justificando-se a recolha intermédia de uma ou mais amostras. À partida, esta situação era previsível embora não se tivesse noção do momento que isso iria acontecer. Tudo isto para dizer que um período de amostragem de 30 minutos, ou inferior, será o apropriado para solventes com estas características.

Porém, o uso de um solvente deste tipo mostrou ser ainda bastante mais problemático. Isto porque quando a mistura inicial é excessivamente rica no componente mais volátil, neste caso o diclorometano, perde-se a sensibilidade do número de andares de equilíbrio nos perfis de composição. Quer isto dizer que embora com um número de andares mais elevado a diferença entre os perfis experimentais e os resultantes das simulações seja ligeiramente menor, essa diferença não é suficiente para concluir que a coluna possui um ou outro valor de

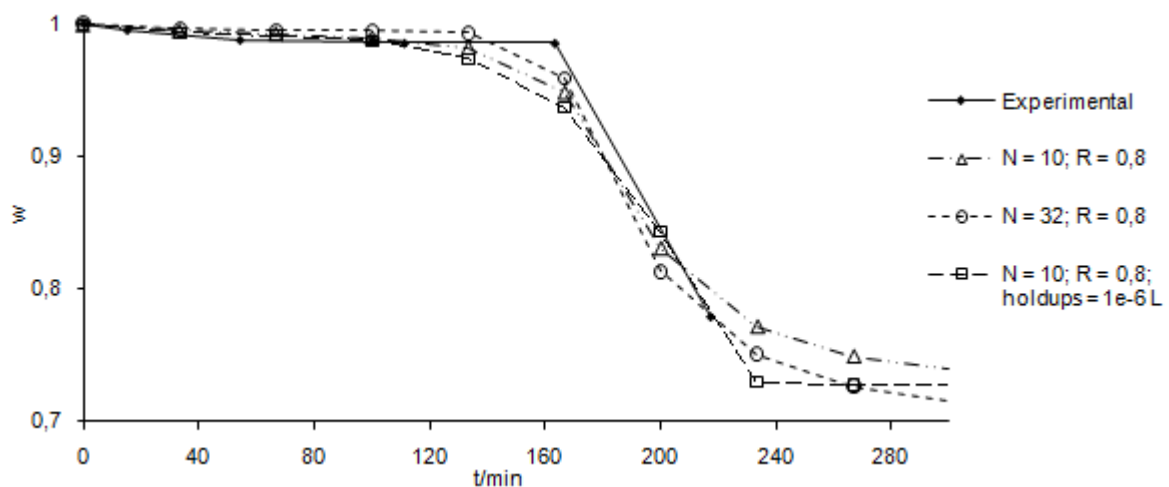
N. Portanto, não há indícios suficientemente fortes para garantir que a coluna da empresa se encontre a operar com uma eficiência abaixo do normal.

Relativamente aos perfis de temperatura, as conclusões são similares. Estes perfis sugerem que as temperaturas obtidas por simulação tendem a ser superiores às temperaturas registadas experimentalmente. Apesar dessa diferença não ser demasiado elevada, pode significar que existem perdas de calor para o exterior na coluna instalada na empresa. Uma vez mais, os resultados não são conclusivos.

Para efeitos de comparação e de conhecimento da influência dos *holdups* de líquido no ajuste do número de andares de equilíbrio, foram realizadas simulações nas quais se estipulou um *holdup* fixo, neste caso aproximadamente nulo. Este tipo de abordagem é sempre de evitar pois os *holdups* de líquido efectivamente existentes na coluna não são conhecidos. Neste sentido, é preferível que o *software* faça uma estimativa deste parâmetro com base nas propriedades físicas do solvente e características do enchimento. Contudo, tal como mostra a Figura 5.14 e a Figura 5.15, os *holdups* de líquido têm alguma influência no ajuste do número de andares aos perfis de composição experimentais, embora fosse simulada uma situação limite de *holdups* praticamente nulos. Este parâmetro é ainda responsável pelo aumento da ordem do sistema, influenciando o tempo de resposta face a perturbações nas variáveis.



**Figura 5.14** – Efeito do *holdup* de líquido no ajuste do número de andares de equilíbrio ao perfil de composição da acetona no destilado.

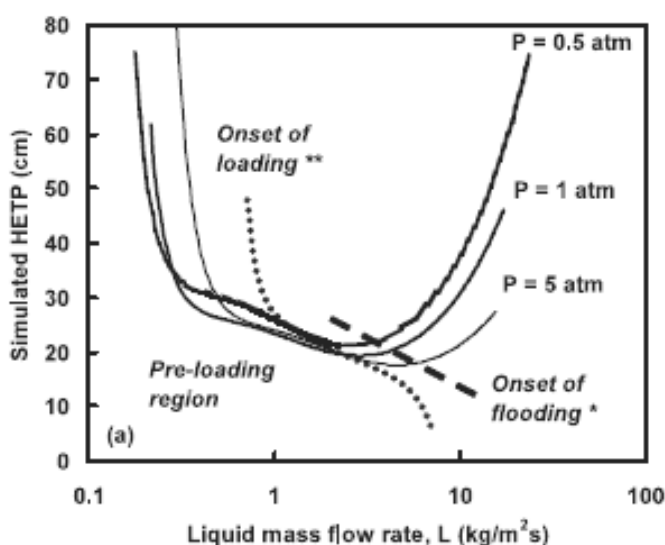


**Figura 5.15** – Efeito do *holdup* de líquido no ajuste do número de andares de equilíbrio ao perfil de composição do diclorometano no destilado.

### 5.5. FACTORES QUE INFLUENCIAM O *HETP*

Para complementar esta análise foram investigadas, na literatura, as variáveis e/ou parâmetros que apresentam maior influência no *HETP* da coluna e, conseqüentemente, no número de andares de equilíbrio e eficiência da mesma.

Começando pelas condições de operação, o *HETP* de uma coluna de destilação fraccionada é influenciado pelos caudais de líquido e vapor que circulam em contra-corrente no seu interior (Piché *et al*, 2003). A Figura 5.16 mostra o efeito do fluxo de líquido no valor do *HETP* numa coluna de enchimento aleatório.



**Figura 5.16** – Efeito do fluxo de líquido no valor do *HETP* numa coluna de enchimento aleatório (Piché *et al*, 2003).

Para caudais de líquido demasiado baixos ( $L < 0.5 \text{ kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ), o enchimento permanece parcialmente molhado, resultando uma reduzida área interfacial específica e, como tal, um elevado valor de *HETP*. À medida que o enchimento é progressivamente molhado e são atingidas as condições adequadas de humidade, o valor de *HETP* é mínimo. A partir deste ponto, se o caudal de líquido for demasiado elevado ocorre a inundação da coluna, traduzindo-se numa grande perda de eficiência e conseqüente aumento do *HETP*. Neste sentido, existe um limite inferior e superior do fluxo de líquido que pode circular na coluna, tal que o *HETP* não adquire valores anormalmente elevados.

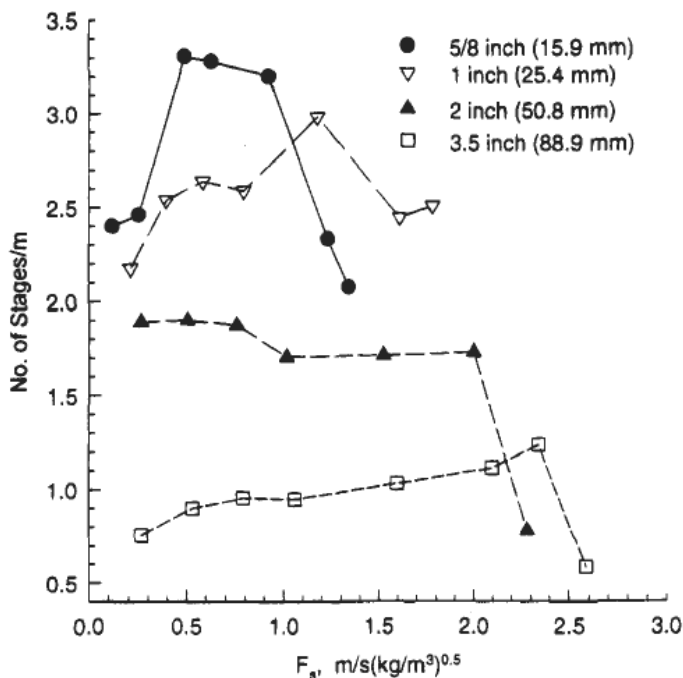
Partindo do pressuposto que o gráfico da Figura 5.16 pode ser aplicado aos solventes tipicamente fraccionados na EGEO Solventes, S.A. e tendo em conta o diâmetro da coluna de fraccionamento, a gama de caudais de líquido que podem circular na mesma situa-se entre 316 kg/h e 3165 kg/h. No Ensaio 2, o caudal máximo de líquido foi naturalmente registado durante o refluxo total e foi cerca de 1400 kg/h. Como tal, encontrava-se dentro dos limites de operação.

Outra variável que condiciona fortemente a eficiência de uma coluna de enchimento é o caudal de vapor que ascende na mesma. A Figura 5.17 evidencia essa influência numa coluna de enchimento com anéis de Pall de diferentes dimensões, usando uma mistura binária de

ciclohexano e n-heptano à pressão atmosférica (Shariat & Kunesh, 1995). A variável  $F_S$  é habitualmente designada na literatura anglo-saxónica por  $F$ -factor e é definida do seguinte modo:

$$F_S = u\sqrt{\rho_G} \quad (5.2)$$

O valor de  $F_S$  depende, portanto, da velocidade de ascensão do gás no enchimento e da respectiva massa específica.



**Figura 5.17** – Efeito do caudal de vapor no valor de  $HETP$  em colunas com enchimento de anéis de Pall de várias dimensões, à pressão atmosférica (Shariat & Kunesh, 1995).

Como mostra a Figura 5.17, numa coluna de fraccionamento também existem limites para o caudal de vapor, dentro dos quais o valor do  $HETP$  não sofre variações significativas. Fora desses limites, o  $HETP$  aumenta abruptamente. Assumindo como referência o diclorometano e a respectiva massa específica em fase gasosa, o diâmetro da coluna e o caudal máximo de vapor registado (em condições de refluxo total e início da destilação do produto com razão de refluxo finita), o valor de  $F_S$  é de aproximadamente 1.7. Observando a curva correspondente aos anéis de Pall de 25 mm, verifica-se que este valor se encontra muito próximo do limite superior. Tudo isto para dizer que são necessárias precauções no que diz respeito ao caudal de vapor na operação de uma coluna de fraccionamento, não sendo excepção a coluna instalada na empresa. Para cada mistura é importante localizar o ponto de operação na curva e verificar se está dentro dos respectivos limites.

É comum pensar-se que a pressão à qual decorre a destilação influencia a eficiência de operação e obviamente o valor do  $HETP$ . Piché *et al* (2003) mostraram nos seus trabalhos que isso só é verdade em condições de baixa pressão. Nestas situações, o  $HETP$  aumenta com a diminuição da pressão. Porém, para pressões superiores, mas dentro de certos limites, a eficiência da coluna não é condicionada pela pressão. Estes autores concluíram ainda nas suas

## 5. Simulações Computacionais

experiências que, no caso de enchimentos aleatórios, o *HETP* é pouco sensível às propriedades físicas de sistemas não aquosos.

O diâmetro e altura da coluna apresentam igualmente alguma contribuição no *HETP*, embora não seja tão significativa. Geralmente o *HETP* aumenta com o aumento do diâmetro da coluna, devido a situações de mal distribuição do líquido no enchimento. O *HETP* também aumenta ligeiramente com a altura de enchimento (Kister *et al*, 2008).



# CAPÍTULO 6

---

## CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS DE TRABALHO FUTURO

Apesar de pouco conclusivo é possível realizar, nesta fase, um diagnóstico preliminar da coluna de fraccionamento que se encontra instalada na EGEO Solventes, S.A.

Em primeiro lugar, é importante que a empresa aposte num sistema automático de aquisição de dados. Além de facilitar o trabalho de monitorização e diagnóstico dos problemas operacionais da coluna, é fundamental que existam registos históricos que possam ser utilizados mais tarde como “receita” com solventes idênticos. Como a supervisão de todo o processo já se encontra informatizada, não é difícil implementar este tipo de registo de dados.

No que se refere ao equipamento actualmente existente, justifica-se a instalação de um sensor de nível no ebulidor. Por vezes, o volume de solvente inicialmente introduzido no ebulidor é apenas uma estimativa, insuficiente para diagnosticar eventuais problemas ou prever o funcionamento da coluna. Isto porque a quantidade inicial de solvente influencia os perfis de temperatura e composição na coluna, bem como os caudais de vapor e de líquido que circulam em contra-corrente. Como foi discutido neste trabalho, existem limites operacionais para estas variáveis, sob pena de uma grande perda de eficiência se não forem cumpridos.

Além disso, uma quantificação mais rigorosa do volume de solvente que subsiste no ebulidor em cada instante permite ter uma noção dos *holdups* de líquido na coluna e posteriormente compará-los com os valores simulados. Claro que esta situação teria de ser complementada com o controlo do nível de líquido no tanque pulmão.

Ainda no que se refere à monitorização do nível de líquido em algum equipamento, os tanques de destilado não são excepção. Para fins de diagnóstico, e apenas isso, é fundamental conhecer o volume total de destilado recolhido por unidade de tempo. Porém, em última análise, pode não ser justificada a instalação de um sensor de nível em cada um destes tanques. Devido à boa acessibilidade aos tanques de destilado e fácil visualização do nível de líquido no equipamento por intermédio de uma janela de observação no topo, a resolução do problema pode passar pela simples graduação do interior de cada um dos tanques. Esta

## 6. Conclusão e Perspectivas de Trabalho Futuro

“régua” serviria para medir o nível de líquido, por simples visualização do operador. Conhecidas as dimensões do tanque, facilmente se conheceria o volume de destilado recolhido num determinado instante. Todas estas questões são importantes para, no que é comumente referido em engenharia, “fechar” os balanços à coluna de fraccionamento.

O tratamento dos resultados obtidos em ambos os ensaios realizados com a coluna de fraccionamento mostrou que o conhecimento do caudal de fluido de aquecimento (vapor saturado a 9.5 bar) que é fornecido ao solvente no ebulidor é indispensável. Como foi discutido, uma estimativa desse valor pode não ser a melhor estratégia para inferir se a coluna se encontra a operar com uma eficiência abaixo do normal. É absolutamente fundamental conhecer o caudal de utilidade quente efectivamente fornecido à mistura em cada instante, de forma a eliminar esse grau de liberdade. Actualmente não se encontra instalado qualquer caudalímetro de vapor, o que dificulta claramente o diagnóstico. Foi estimado um valor médio que, em determinados momentos da destilação, pode não ter qualquer significado. Além disso, o conhecimento do caudal de vapor e consequentemente do calor fornecido à mistura, permite comparar os perfis de temperatura registados experimentalmente com os simulados computacionalmente e eventualmente detectar falhas no isolamento do equipamento. Esta situação origina perdas de calor para a atmosfera, implicando um consumo excessivo de utilidade quente com os respectivos custos.

Ainda no que se refere à admissão de vapor ao ebulidor, o caudal é actualmente alterado manipulando uma válvula manual. A montante encontra-se instalada uma válvula proporcional semi-automática, da qual não se está a tirar partido. Por razões aparentemente desconhecidas, esta válvula não é consistente no que se refere à razão caudal debitado e percentagem de abertura. Quer isto dizer que, por exemplo, o caudal debitado com 1% de abertura não tem diferenças significativas quando é de 50% ou até superior. Claramente existe um problema de calibração que deve ser diagnosticado e implementadas as correcções apropriadas. O correcto funcionamento desta válvula possibilitava uma operação mais automatizada, ajustando o caudal de utilidade quente ao *setpoint* de temperatura no ebulidor, estipulado pelo operador. Além disso, eliminava a manipulação da válvula manual situada a jusante, que apenas funcionaria em situações excepcionais, ou seja, para fins de segurança.

Eliminando o grau de liberdade associado ao caudal de utilidade quente, é possível inferir com maior certeza o número de andares de equilíbrio na coluna, com base nos perfis de composição e temperatura. Como foi referido ao longo deste trabalho, quanto maior o rigor com que este parâmetro for estimado, melhor será o diagnóstico do funcionamento da coluna de fraccionamento. Um valor excessivamente baixo é sinónimo de um elevado *HETP* para a altura de enchimento presente na coluna e, como tal, indicador de uma eficiência abaixo do normal.

Outra questão importante nas simulações computacionais é o conhecimento da razão de refluxo ao longo da operação. O caudal de refluxo introduzido na coluna é actualmente controlado com uma válvula de três vias. Nesta válvula, o operador pode definir a percentagem de abertura do lado do refluxo. É de salientar que para uma percentagem de abertura igual ou superior a 75% a linha do destilado já se encontra completamente fechada. Esta situação não tem, contudo, grandes implicações na operação da coluna, embora pudesse ser realizado o ajuste necessário. A válvula de três vias não apresenta o mesmo tipo de

problemas da válvula de admissão de utilidade quente ao ebulidor, ou seja, existe uma grande sensibilidade dos caudais perante pequenas variações na percentagem de abertura.

O problema prende-se mais no funcionamento dos caudalímetros. Os resultados obtidos no primeiro e final do segundo ensaios mostraram pouca sensibilidade dos caudalímetros para registar caudais de líquido relativamente baixos. No fraccionamento de qualquer mistura há um momento a partir do qual o caudal de destilado começa a diminuir até que cessa completamente. Esta situação é sinónima de uma fase de transição entre a recuperação de duas fracções contíguas de produto, durante a qual são reunidas as condições necessárias de temperatura para recuperar a fracção seguinte. Isto foi o que aconteceu no momento em que foi interrompida a operação no Ensaio 2. A pureza do diclorometano diminuiu drasticamente até que praticamente cessou a recuperação de produto. Embora nesta altura os caudalímetros não registassem qualquer valor, foi possível visualizar que o destilado continuava a ser recolhido nos tanques de destilado. Com base nisso, pode-se concluir que ambos os caudalímetros não são os mais adequados para monitorizar os caudais de destilado e de refluxo em situações de recolha de *off-cuts*, durante os quais os caudais são bastante reduzidos (menores que 50 kg/h). Durante estes períodos é completamente perdida toda a informação de uma secção importante do fraccionamento, que coincide com um dos momentos mais críticos da operação. Estes períodos requerem uma maior manipulação do refluxo para garantir que não há contaminação do produto. Não existindo informação dos caudais, a possibilidade de controlo fica claramente comprometida. Assim, se for pretendida uma maior eficiência de controlo e monitorização neste âmbito, a calibração destes caudalímetros deve ser revista e, se possível, ajustada. Caso contrário, sugere-se a eventual substituição por outros com capacidade de detecção de uma gama mais alargada de caudais.

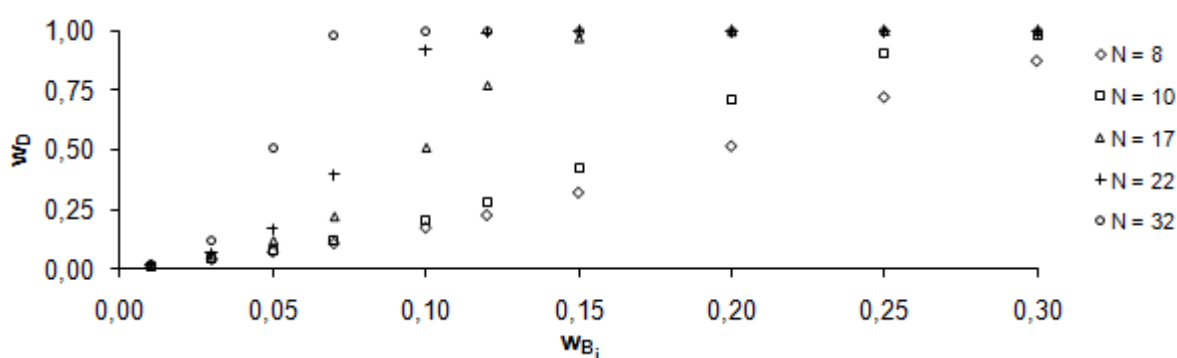
Como foi evidenciado, antes do número de andares de equilíbrio, foi importante estipular a razão de refluxo que melhor descrevia a operação e estimar o calor fornecido ao ebulidor. Estes parâmetros variam intrinsecamente com o tempo e desconhecendo como essa variação ocorre, no caso do caudal de utilidade quente, não é possível simular o ensaio experimental com o rigor pretendido. A partir do momento que variáveis como estas foram ajustadas, o melhor possível com a informação disponível, estavam reunidas as condições para avaliar computacionalmente a eficiência da coluna de fraccionamento.

Os resultados de todas as simulações realizadas neste trabalho não permitem, porém, concluir se a coluna se encontra ou não a operar com uma eficiência abaixo da normal. Quer isto dizer que, simulando a coluna com 10 ou 30 andares teóricos, as diferenças entre os perfis de composição ou temperatura experimentais e os obtidos com as simulações não foram significativas. A principal razão, se não única, deste comportamento foi o tipo de solvente usado no Ensaio 2. Este era demasiado puro no componente mais volátil para permitir chegar às conclusões pretendidas. Deste modo, durante grande parte do tempo de operação, o diclorometano foi recuperado com pureza elevada, independentemente do número de andares de equilíbrio com o qual a coluna fosse simulada. Quando a composição deste componente diminuiu, essa variação foi tão abrupta que a informação facultada não era suficiente para chegar a qualquer conclusão. Para agravar ainda mais a situação, foi recolhida uma única amostra nestas condições. Assim, surge a questão de que tipo de ensaio e/ou mistura podem ser usadas para diagnosticar de forma apropriada o funcionamento da coluna de fraccionamento instalada na EGEO Solventes, S.A.

## 6. Conclusão e Perspectivas de Trabalho Futuro

No que diz respeito ao tempo entre amostragens, terá que ser francamente diminuído para garantir que não há perda de informação relevante do processo. Um período de 20 a 30 minutos deverá ser suficiente para qualquer tipo de solvente. Ainda relativamente às amostragens, estas devem ser recolhidas com o máximo rigor possível, evitando contaminações do produto. A recolha de amostras do ebulidor encontra-se bastante condicionada, por razões de segurança e não existência no equipamento de um local adequado para o efeito. Idealmente propunha-se a instalação de um ponto de recolha mais apropriado. Não sendo possível tal ajuste, é conveniente a realização de um estudo das condições de recolha actualmente existentes e avaliar, de algum modo, a eventual não representatividade e/ou contaminação das amostras. Com recolhas, tanto do destilado como do líquido remanescente no ebulidor, obtém-se naturalmente uma melhor informação do que está a acontecer na coluna de fraccionamento, melhorando o respectivo diagnóstico.

Por todas estas razões, impõe-se a realização de uma ou mais experiências com a coluna de fraccionamento. Uma operação prévia em condições de refluxo total é uma estratégia a manter dadas as vantagens que oferece, entre as quais condições estacionárias. Tendo em conta os resultados obtidos com o solvente usado no segundo ensaio, é aconselhável a utilização de uma mistura com características diferentes. Pensando numa mistura binária, esta terá que ser suficientemente diluída no componente mais volátil, de forma a evitar a recuperação de um destilado com as características das do Ensaio 2. Na Figura 6.1 encontram-se os dados resultantes de um estudo, realizado no Aspen Batch Distillation<sup>®</sup>, do grau de diluição do diclorometano permitido numa mistura binária deste composto e acetona, de modo a possibilitar a realização de um diagnóstico mais conclusivo. Nas abcissas encontra-se a composição do diclorometano na mistura inicialmente introduzida no ebulidor, enquanto o eixo das ordenadas corresponde à composição do referido composto no destilado em condições de refluxo total.



**Figura 6.1** – Estudo, realizado no Aspen Batch Distillation<sup>®</sup>, do grau de diluição do diclorometano permitido numa mistura binária deste composto e acetona numa operação com refluxo total, de modo a possibilitar a realização de um diagnóstico mais conclusivo.

O objectivo do estudo evidenciado na Figura 6.1 foi o de encontrar limites, inferior e superior, para a composição do diclorometano na mistura anteriormente referida, tal que fossem claramente visíveis as diferenças nos perfis de composição com diferentes valores de  $N$ , em condições de refluxo total. Tudo isto para inferir, de um modo mais indiscutível, o

número de andares de equilíbrio na coluna sem a coincidência de composições com diferentes valores de  $N$ , como se verificou no Ensaio 2.

Para composições iniciais mais reduzidas de diclorometano, a fracção deste componente no destilado é praticamente insensível ao número de andares, ou seja, independentemente do valor de  $N$  simulado a composição de diclorometano no destilado é muito baixa. Do mesmo modo, quando a percentagem de diclorometano na mistura inicial é apreciável, a fracção deste no destilado tende a ser praticamente unitária, uma vez mais independentemente do número de andares de equilíbrio introduzido no *software*.

Assim sendo, o intervalo de composições do diclorometano admissível na mistura inicial é bastante limitado. À partida, valores inferiores a 5% não são desejáveis. O mesmo acontece para percentagens acima de 10%. Nestas condições, alguns dos pontos na Figura 6.1 são praticamente coincidentes, o que não possibilita qualquer tipo de conclusão.

Claro que se põe a questão de como obter uma mistura que satisfaça tais condições. O exemplo que foi alvo de estudo consistia numa mistura binária de diclorometano e acetona, com o diclorometano bastante diluído. Geralmente um “Ecosolve MCL” não reúne estas características, ou seja, o componente chave é o diclorometano e, como tal, aquele que se encontra em maior quantidade. Além disso, raramente se tratam de misturas binárias. Todas estas limitações são, no entanto, facilmente ultrapassáveis. Quer isto dizer que se pode obter uma mistura binária que reúna as condições anteriormente enumeradas, ou aproximadamente isso, a partir de um “Ecosolve MCL” convencional. Isso implica a realização das devidas formulações. Partindo de uma mistura que contenha diclorometano e acetona, pode ser recuperado o final de um *off-cut* destes dois compostos e, caso ainda não reúna as especificações desejadas, adicionar alguma da acetona que for recolhida no *main-cut* seguinte.

Com este ensaio, a possibilidade de realização de um diagnóstico final mais conclusivo da coluna de fraccionamento é enorme. Depois de estimados todos os parâmetros e variáveis necessárias nas simulações, deve ser realizado o processo inverso. Ou seja, com base nesses parâmetros e na simulação do funcionamento da coluna no *software*, os perfis obtidos computacionalmente devem ser comparados com os obtidos em ensaios usando solventes com diferentes características e verificar se a reprodução da coluna é aceitável ao não. Nos ensaios realizados, pretendiam-se que a maioria dos parâmetros permanecesse constante de forma a facilitar a reprodução da coluna no simulador computacional. Contudo, a optimização da coluna, a realizar em trabalhos futuros, pressupõe a manipulação de grande parte dessas variáveis para que seja rentabilizada a recolha dos produtos, optimizando o tempo de recolha e respectivo valor comercial ou o consumo de utilidade quente. Porém, a optimização é apenas possível no momento em que for obtido um diagnóstico conclusivo. Para isso é fundamental proceder aos ajustes de equipamento aqui propostos.

Por fim, no que se refere à análise das amostras recolhidas da coluna de fraccionamento, foi possível detectar que o laboratório da EGEO Solventes, S.A. encontra-se razoavelmente preparado para identificar grande parte dos solventes orgânicos que entram nas instalações para serem processados. Contudo, se a empresa pretender alargar ainda mais a sua área de acção na comercialização de solventes com elevada pureza, terá que ajustar alguns dos procedimentos analíticos actualmente praticados. Neste sentido, poderá ser necessária a aquisição de um equipamento com um detector de massas para garantir uma identificação

## 6. Conclusão e Perspectivas de Trabalho Futuro

mais fidedigna dos componentes que realmente compõem as misturas, que não é facilmente conseguida apenas com um detector *FID*. Porém, este último é o detector mais indicado para efectuar uma análise quantitativa, devido à sua precisão e reprodutibilidade. Para tal, pressupõe-se a existência de rectas de calibração para cada um dos componentes ou, em último caso, o uso de um padrão interno. Isto implica um procedimento analítico semelhante ao realizado neste trabalho, desde a preparação de padrões à construção das respectivas curvas de composição. É um procedimento simples e que faz toda a diferença se a empresa pretende alargar ainda mais os seus horizontes e tornar-se mais competitiva, seja por vontade própria ou por imposição do mercado, com retornos financeiros claramente superiores.

Fazendo um balanço deste trabalho e o que trouxe de novo relativamente ao processo da EGEO Solventes, S.A., claramente foram dissecados pormenores que nunca foram considerados até à data. Embora o desenrolar de todo o trabalho e os respectivos objectivos estivessem muito dependentes das necessidades da empresa e, como tal, em permanente alteração, a sua contribuição é bastante positiva e constitui o primeiro passo com vista à optimização da coluna de fraccionamento e de toda a zona de produção, sugerindo alternativas a serem implementadas e analisadas em trabalhos futuros.

# BIBLIOGRAFIA

---

- Agilent. (13 de Maio de 2011). Agilent 5975C Series GC/MSD. *Performance, productivity and confidence* .  
*Agilent Technologies library*. (s.d.). Obtido em 22 de Março de 2011, de <http://www.chem.agilent.com/en-US/Search/Library/Pages/ChromatogramSearch.aspx>
- Almeida-Rivera, C. P., Swinkels, P. L. & Grievink, J. (2004). Designing reactive distillation processes: present and future. *Computers and Chemical Engineering*, Vol. 28, Elsevier , pp. 1997-2020.
- Castillo, F. J. & Towler, G. P. (1998). Influence of multicomponent mass transfer on homogeneous azeotropic distillation . *Chemical Engineering Science*, Vol. 53, No. 5, Pergamon ,pp. 963-976.
- DIPPR 801*. (s.d.). Obtido em 2 de Julho de 2011, de DIPPR 801: <http://dippr.byu.edu>
- EGEO Solventes, S.A.* (s.d.). Obtido em 27 de Julho de 2011, de <http://www.egeo.pt>
- Górák, A. & Vogelpohl, A. (2005). Experimental Study of Ternary Distillation in a Packed Column . *Separation Science and Technology*, Vol. 20, No. 1, Taylor & Francis ,pp. 33-61.
- Kister, H. Z., Mathias, P., Steinmeyer, D. E., Penney, W. R., Crocker, B. B. & Fair, J. R. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8ª edição. EUA: McGraw-Hill.
- Lelkes, Z. (2005). Feasibility of extractive distillation process variants in batch rectifier column. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 44, Elsevier ,pp. 1237-1256.
- McMaster, M. C. (2008). *GC/MS a Practical User's Guide*. EUA: John Wiley & Sons.
- Montgomery, D. C. & Runger, G. C. (2002). *Applied Statistics and Probability for Engineers*, 3ª edição, EUA. John Wiley & Sons, Inc.
- Mutjaba, I. M. (2004). *Batch Distillation, Design and Operation*. Singapore: Imperial College Press.
- Piché, S., Lévesque, S., Grandjean, B. P., & Larachi, F. (2003). Prediction of HETP for randomly packed towers operation: integration of aqueous and non-aqueous mass transfer characteristics into one consistent correlation. *Separation and Purification Technology*, Vol. 33, Elsevier ,pp. 145-162.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M., & O'Connell, J. P. (2004). *The Properties of Gases and Liquids*, 5ª edição. McGraw-Hill.
- Seader, J. D., & Henley, E. J. (1998). *Separation Process Principles* . USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Shariat, A. & Kunesh, J. G. (1995). Packing Efficiency Testing on a Commercial Scale with Good (and Not So Good) Reflux Distribution. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol 34 ,pp. 1273-1279.
- Skogestad, S., Wittgens, B., Sorensen, E. & Litto, R. (1995). American Institute of Chemical Engineering, Annual Meeting. *Multivessel Batch Distillation*. Miami Beach, USA: Batch Process Modeling, Monitoring and Control, paper 184i.

- Sorensen, E. & Skogestad, S. (1996). Comparison of Regular and Inverted Batch Distillation. *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 22, Elsevier Science Ltd ,pp. 4949-4962.
- Strigle, F. R. (1994). *Packed Tower Design and Applications: Random and Structured Packings*, 2ª edição. Houston, Texas: Gulf Publishing Company.
- Sulzer Chemtech. *Metal Random Packing: Superior random packing combined with innovative mass transfer technology*.
- Sulzer Chemtech. *Structured Packings for Distillation, Absorption and Reactive Distillation*.
- ThermExcel. (s.d.). Obtido em 9 de Julho de 2011, de ThermExcel: [http://www.thermexcel.com/english/tables/vap\\_eau.htm](http://www.thermexcel.com/english/tables/vap_eau.htm)
- Walas, S. M., Couper, J. R., Penney, W. R. & Fair, J. R. (2010). *Chemical Process Equipment: Selection and Design*, 2ª edição. EUA: Elsevier.
- Warter, M., Demicoli, D. & Stichlmair, J. (2004). Operation of a distillation column with a middle vessel: experimental results for the separation of zeotropic and azeotropic mixtures. *Chemical Engineering and Processing*, Vol. 43, Elsevier ,pp. 263-272.

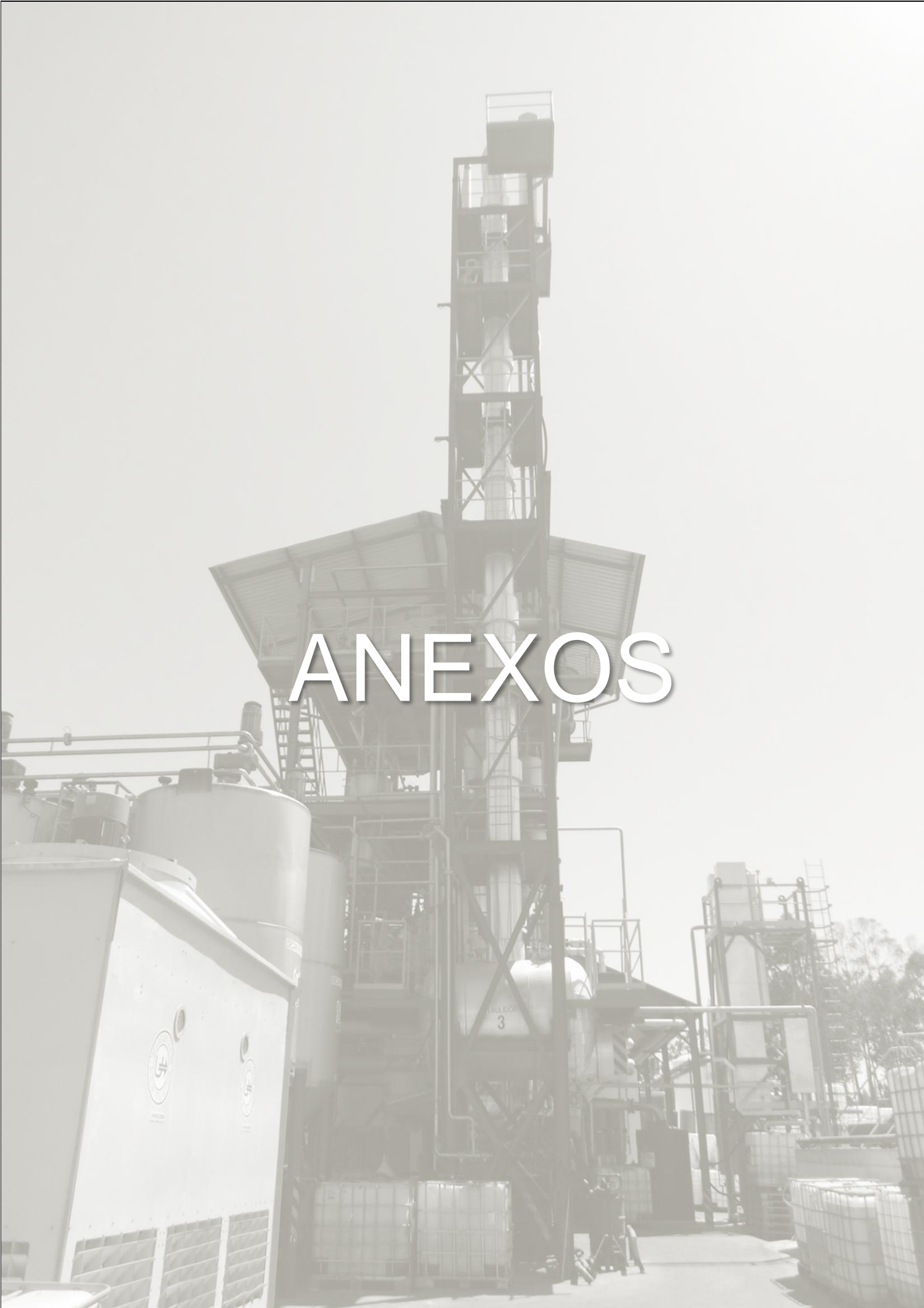


# NOMENCLATURA

---

$M, n$  – holdup molar de líquido [mol]  
 $y$  – fracção molar do gás  
 $L$  – caudal molar/ mássico de líquido [mol/s] [kg/h]  
 $x$  – fracção molar do líquido  
 $D$  – caudal molar de destilado [mol/s]  
 $W$  – holdup molar de líquido no ebulidor [mol]  
 $t$  – tempo [s]  
 $L_0$  – caudal molar de refluxo [mol/s]  
 $V$  – caudal molar/ mássico de gás [mol/s] [kg/h]  
 $h^V$  – entalpia molar/ mássica do gás [J/mol] [J/kg]  
 $h^L$  – entalpia molar/ mássica do líquido [J/mol] [J/kg]  
 $Q_0$  – calor removido no condensador [W]  
 $K$  – constante da relação de equilíbrio (valor-K)  
 $R$  – razão de refluxo  
 $E_{MV}$  – eficiência de Murphree  
 $y^*$  – fracção de equilíbrio do gás  
 $P$  – pressão [mbar]  
 $\Delta P$  – queda de pressão na coluna [mbar]  
 $x_D$  – fracção molar do líquido no destilado  
 $x_W$  – fracção molar do líquido no resíduo (ebulidor)  
 $\alpha$  – volatilidade relativa  
 $N_{min}$  – número mínimo de andares  
 $R_{min}$  – razão de refluxo mínima  
 $LK$  – componente chave “leve”  
 $HK$  – componente chave “pesado”  
 $A_t$  – área de transferência de calor [m<sup>2</sup>]  
 $\bar{x}$  – composição média do líquido  
 $s$  – desvio padrão da composição  
 $n_p$  – número de valores  
 $T$  – temperatura [°C]  
 $i$  – componente

$C$  – número de componentes  
 $j$  – andar  
 $N$  – número de andares de equilíbrio  
 $k$  – índice incremental  
 $\Delta t$  – intervalo de tempo [s]  
 $r$  – composto de referência  
 $D_T$  – diâmetro da coluna [m]  
 $D_P$  – diâmetro do enchimento [m]  
 $a_P$  – área interfacial específica do enchimento [ $\text{m}^2/\text{m}^3$ ]  
 $\sigma$  – tensão superficial [mN/m]  
 $\mu_L$  – viscosidade do líquido [mPa.s]  
 $C_1$  – constante característica do enchimento  
 $P_{L,m}$  – parachor da mistura líquida  
 $P_{V,m}$  – parachor da mistura gasosa  
 $H$  – altura de enchimento [m]  
 $C_2, C_3$  – constantes da equação de Leva  
 $\rho$  – massa específica [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $u$  – velocidade do gás [m/s]  
 $P_{eb}$  – pressão no ebulidor [mbar]  
 $F_S$  – factor-F [ $\text{m}/\text{s} (\text{kg}/\text{m}^3)^{0.5}$ ]  
 $\rho_G$  – massa específica do gás [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]  
 $w$  – fracção mássica do líquido



# ANEXOS

3



## ANEXO A – FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA DO SOLVENTE

O solvente usado nos dois ensaios foi um “Ecosolve MCL”, do tipo sem retorno. A seguir é apresentada uma ficha de dados de segurança de um “ECOSOL MCL”, do tipo mercadoria, muito similar ao efectivamente utilizado em ambos os ensaios. O documento foi elaborado pela EGEO Solventes, S.A., mais concretamente pelo Departamento de Qualidade, Ambiente e Segurança, e encontra-se disponível *online*.

### 1 Identificação da substância/preparação e da sociedade/empresa

- **Identificação da preparação**
- **Nome comercial:** ECOSOL MCL
- **Código do produto:** PM9500009
- **Utilização da substância / da preparação** Solvente Regenerado Mercadoria
- **Fabricante/fornecedor:**  
ECOSOCER - Recuperação de Solventes e Resíduos, Lda  
Chã Grande - Pinheirinho  
3100-356 POMBAL  
Tel.: +351 236 200790 - Fax: +351 236 211774  
E-mail: solventes@egeo.pt
- **Entidade para obtenção de informações adicionais:** carlos.amorim@egeo.pt
- **Informações em caso de emergência:**  
Telefone de Emergência da Ecosocer: +351 917 852 365  
Número Europeu de Emergência: 112  
Centro de Informação Antivenenos: +351 808 250 143 / Fax: +351 213 303 275

### 2 Identificação dos perigos

- **Designação dos riscos:**



Xn Nocivo

- **Avisos especiais sobre os riscos para o homem e o ambiente:**  
O produto deve estar obrigatoriamente identificado com base no método de avaliação da "Directiva geral de classificação para preparações da CE" na última versão em vigor.  
R 40 Possibilidade de efeitos cancerígenos.
- **Método de classificação:**  
A classificação está de acordo com as listas publicadas pela União Europeia mas foi completada com dados da literatura especializada bem como com informações dos fornecedores das matérias-primas.

### 3 Composição/informação sobre os componentes

- **Caracterização química**
- **Descrição:** Mistura composta pelas seguintes substâncias:

- **Substâncias perigosas:**

CAS: 75-09-2	diclorometano	Carc. Cat. 3;  Xn; R 40	50-100%
EINECS: 200-838-9			

- **Avisos adicionais:** A descrição das frases de risco está referida nos capítulos 15 e 16.

## 4 Primeiros socorros

### · **Indicações gerais:**

Retirar a vítima para fora da zona de perigo e deitá-la.

Administrar-lhe os primeiros socorros.

Se os sintomas persistirem, consultar o médico apresentando-lhe a Ficha de Dados de Segurança.

Retirar imediatamente o vestuário contaminado.

### · **Em caso de inalação:**

Transportar a vítima para local arejado e deitá-la.

Em caso de respiração irregular ou falta de respiração aplicar respiração artificial.

Se a vítima estiver inconsciente colocá-la na posição lateral de segurança.

Manter a vítima aquecida e em repouso.

### · **Em caso de contacto com a pele:** Lavar imediatamente com água e sabão e enxaguar abundantemente.

### · **Em caso de contacto com os olhos:**

Remover eventuais lentes de contacto.

Enxaguar os olhos, durante alguns minutos, em água corrente ou soro fisiológico, de dentro para fora, mantendo as pálpebras abertas.

### · **Em caso de ingestão:**

Se uma vítima que esteja deitada de costas vomitar, colocá-la na posição lateral de segurança.

Não induzir o vômito.

## 5 Medidas de combate a incêndios

· **Meios adequados de extinção:** Espuma, pó químico, dióxido de carbono e água pulverizada.

· **Meios de extinção que não devam ser utilizados por razões de segurança:** Água em jacto.

· **Riscos especiais resultantes da exposição à própria substância, aos produtos de combustão ou aos gases produzidos:**

Possibilidade de formação de gases tóxicos devido a aquecimento ou em caso de incêndio.

### · **Equipamento especial de protecção:**

Usar vestuário de protecção integral.

Usar máscara de protecção com filtro ABEKP.

Usar botas de borracha antiestáticas, antiderrapantes e com biqueira de aço.

## 6 Medidas a tomar em caso de fugas accidentais

### · **Precauções individuais:**

Usar equipamento de protecção completo.

Manter as fontes de ignição afastadas.

Evitar contacto com a pele e os olhos.

Evitar a acumulação de cargas electroestáticas.

Não fumar.

Em locais sem arejamento usar máscara panorâmica com filtro ABEKP.

Manter as pessoas desprotegidas afastadas.

Não respirar os vapores.

· **Precauções ambientais:** Impedir que penetre nos esgotos, águas superficiais ou águas subterrâneas.

### · **Métodos de limpeza:**

Assegurar uma ventilação adequada.

Não lavar com água ou produtos de limpeza aquosos.

Eliminar o material recolhido, de acordo com a legislação em vigor.

Em pequenos derrames, impregnar com substâncias que absorvam líquidos (areia, absorventes minerais, cal hidratada).

Tratar as substâncias contaminadas como um resíduo.

Em grandes derrames, recolher o produto por bomba (protecção EX) para recipientes devidamente rotulados.

## 7 Manuseamento e armazenagem

- **Manuseamento:**
- **Precauções para um manuseamento seguro:**  
Assegurar uma boa ventilação / exaustão no local de trabalho.  
Abrir e manusear o recipiente com cuidado.
- **Precauções para prevenir incêndios e explosões:** Não são necessárias medidas especiais.
- **Armazenagem:**
- **Requisitos para espaços ou contentores para armazenagem:**  
Utilizar apenas recipientes que tenham sido especialmente autorizados para a substância ou para o produto.  
Armazenar em local fresco e bem ventilado ao abrigo da luz solar directa e de fontes de ignição.  
Manter os recipientes/contentores fechados.
- **Avisos para armazenagem conjunta:**  
Em caso de armazenagem e manuseamento de acordo com as prescrições para líquidos inflamáveis, não são necessárias medidas especiais.
- **Outros avisos sobre as condições de armazenagem:**  
Armazenar em recipientes bem fechados, em local fresco e seco.  
O aquecimento produz um aumento de pressão e o perigo de rebentar.

## 8 Controlo da exposição/protecção pessoal

· <b>Componentes cujo valor do limite de exposição no local de trabalho deve ser monitorizado:</b>	
75-09-2 diclorometano	
VLE	50 ppm
	A3; IBE; Carboxihemoglobinemia; afecção do SNC

- **Indicações adicionais:**  
Foram utilizados as informações legais e normativas em vigor à data da elaboração da presente Ficha de Dados de Segurança.
- **Equipamento de protecção individual:**
- **Medidas gerais de protecção e higiene:**  
Evitar o contacto com os olhos e com a pele.  
Lavar as mãos antes das pausas e no fim do trabalho.  
Manter afastado de produtos alimentares.  
Remover imediatamente a roupa contaminada.  
Não aspirar gases, vapores ou sprays.
- **Protecção respiratória:**  
Utilizar máscara com filtro respiratório ABEKP para vapores orgânicos quando houver exposição durante um curto espaço de tempo e em áreas pouco arejadas. Se a exposição for mais prolongada ou mais intensa, utilizar máscara com respiração autónoma.
- **Protecção das mãos:**



Luvas de protecção

O material das luvas tem de ser impermeável e resistente ao produto / à substância / preparação.  
Escolher o material das luvas tendo em consideração a durabilidade, a permeabilidade e a degradação.

- **Material das luvas**  
A escolha das luvas mais adequadas não depende apenas do material, mas também de outras características qualitativas e varia de fabricante para fabricante. O facto de o produto ser composto por uma variedade de materiais leva a que não seja possível prever a duração dos mesmos e, conseqüentemente, das luvas, sendo assim necessário proceder a uma verificação antes da sua utilização.
- **Tempo de penetração no material das luvas**  
Deve informar-se sobre a validade exacta das suas luvas junto do fabricante e respeitá-la.
- **Protecção dos olhos:** Óculos de protecção
- **Protecção da pele:**  
Usar roupa protectora resistente ao solvente.  
Utilizar fardas de protecção com mangas compridas.

## 9 Propriedades físicas e químicas

· <b>Informações gerais</b>	
<b>Forma:</b>	Líquido
<b>Cor:</b>	Incolor
<b>Odor:</b>	Característico.
· <b>Mudança do estado:</b>	
<b>Ponto / intervalo de fusão:</b>	Não Determinado
<b>Ponto / intervalo de ebulição:</b>	40°C
· <b>Ponto de inflamação:</b>	Não aplicável.
· <b>Temperatura de ignição:</b>	605°C
· <b>Auto-inflamabilidade:</b>	O produto não se inflama espontaneamente.
· <b>Perigos de explosão:</b>	O produto não é explosivo. Contudo, é possível a formação de misturas explosivas ar/vapor.
· <b>Limites de explosão:</b>	
<b>Inferior:</b>	13,0 Vol %
<b>Superior:</b>	22,0 Vol %
· <b>Pressão de vapor em 20°C:</b>	453 hPa
· <b>Densidade em 20°C:</b>	1,3 g/cm <sup>3</sup>
· <b>Solubilidade em / miscibilidade com água:</b>	Pouco miscível.
· <b>valor pH em 20°C:</b>	8
· <b>Percentagem de solvente:</b>	
<b>Solventes orgânicos:</b>	97,7 %
<b>Água:</b>	0,3 %
<b>VOC (UE)</b>	1270,2 g/l

## 10 Estabilidade e reactividade

- **Decomposição térmica / condições a evitar:**  
Não existe decomposição se usado de acordo com as especificações.
- **Substâncias a evitar:**  
Evitar o contacto com agentes oxidantes fortes (ácidos fortes concentrados, peróxidos, cloratos, nitratos, etc).
- **Reacções perigosas** Não se conhecem reacções perigosas.
- **Produtos de decomposição perigosos:** Monóxido de carbono

## 11 Informação toxicológica

- **Toxicidade aguda:**

· <b>Valores LD/LC50 relevantes para a classificação:</b>		
<b>75-09-2 diclorometano</b>		
por via oral	LD50	1600 mg/kg (rat)
por inalação	LC50/4 h	88 mg/l (rat)

- **Efeito de irritabilidade primário:**
- **sobre a pele:** Irritante para a pele e as mucosas.
- **sobre os olhos:** Efeito irritante.
- **sensibilização:** Não são conhecidos efeitos sensibilizantes.
- **Avisos adicionais de toxicologia:** Irritante



## 12 Informação ecológica

· **Indicações gerais:**

Nocivo para os organismos aquáticos.

Impedir o derrame do produto em águas subterrâneas, superficiais, nas condutas pluviais ou de esgoto.

Não é aconselhável enviar o produto para tratamento numa ETAR, devido à relativa insolubilidade em água e à fraca biodegradabilidade.

## 13 Considerações relativas à eliminação

· **Produto**

· **Recomendação:**

Não se pode eliminar juntamente com o lixo doméstico. Não permita que chegue à canalização.

Tomar todas as medidas para evitar ao máximo a produção de resíduos. Analisar os possíveis métodos para a sua revalorização ou reciclagem. Enviar os resíduos para um local de tratamento autorizado.

Os resíduos devem ser manipulados e eliminados de acordo com a legislação nacional vigente.

· **Embalagens contaminadas:**

· **Recomendação:**

As embalagens devem ser bem escorridas. Poderão ser reutilizadas. Enviar a um recuperador de embalagens autorizado.

As embalagens deverão ser tratadas de acordo com a legislação nacional.

## 14 Informações relativas ao transporte

· **Transporte por terra ADR/RID (transfronteiriço):**



- **Classe ADR/RID:** 6.1 (T1) Matérias tóxicas
- **Nº Kemler:** 60
- **Nº UN:** 1593
- **Tipo de embalagem:** III
- **Rótulo:** 6.1
- **Designação do produto:** 1593 DICLOROMETANO, Composto

· **Transporte marítimo IMDG:**



- **Classe IMDG:** 6.1
- **Nº UN:** 1593
- **Rótulo:** 6.1
- **Tipo de embalagem:** III
- **Nº EMS:** F-A,S-A
- **Poluente das águas:** Não
- **Nome técnico correcto:** DICHLOROMETHANE, mixture

· **Transporte aéreo ICAO-TI e IATA-DGR:**



- **Classe ICAO/IATA:** 6.1
- **Nº de ident. UN:** 1593
- **Rótulo:** 6.1
- **Tipo de embalagem:** III
- **Nome técnico correcto:** DICHLOROMETHANE, mixture

## 15 Informação sobre regulamentação

- **Rótulo de acordo com as disposições comunitárias:**  
*O produto está identificado e classificado de acordo com as regras de classificação e rotulagem de substâncias e preparações perigosas.*
- **Símbolo de perigo e designação de perigo do produto:**



Xn Nocivo

- **Componentes determinantes para os perigos constantes do rótulo:**  
*diclorometano*
- **frases R:**  
*40 Possibilidade de efeitos cancerígenos.*
- **frases S:**  
*3 Guardar em lugar fresco.*  
*23 Não respirar os gases/vapores/fumos/aerossóis.*  
*25 Evitar o contacto com os olhos.*  
*36/37 Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.*  
*60 Este produto e o seu recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos.*

## 15 Informação sobre regulamentação

- **Rótulo de acordo com as disposições comunitárias:**  
*O produto está identificado e classificado de acordo com as regras de classificação e rotulagem de substâncias e preparações perigosas.*
- **Símbolo de perigo e designação de perigo do produto:**



Xn Nocivo

- **Componentes determinantes para os perigos constantes do rótulo:**  
*diclorometano*
- **frases R:**  
*40 Possibilidade de efeitos cancerígenos.*
- **frases S:**  
*3 Guardar em lugar fresco.*  
*23 Não respirar os gases/vapores/fumos/aerossóis.*  
*25 Evitar o contacto com os olhos.*  
*36/37 Usar vestuário de protecção e luvas adequadas.*  
*60 Este produto e o seu recipiente devem ser eliminados como resíduos perigosos.*

## 16 Outras informações

*As informações que constam desta Ficha de Dados de Segurança baseiam-se na legislação nacional e comunitária, em normas, em informações recebidas dos produtores de resíduos, em testes laboratoriais, no conhecimento técnico da actividade e em dados de literatura.*

*Esta informação não representa uma garantia total das propriedades do produto, limitando-se a responsabilidade da Ecosocer ao reembolso do custo do produto fornecido.*

*O produto só deve ser utilizado para os fins recomendados pela Ecosocer, não se responsabilizando esta por eventuais danos provocados pelo seu uso inadequado.*

*Trata-se de um produto reciclado não podendo ser utilizado ou incorporado em preparações comercializadas posteriormente como virgens.*

- **Frases R relevantes**  
*40 Possibilidade de efeitos cancerígenos.*
- **Departamento que elaborou a ficha de segurança:** Departamento QAS (Qualidade, Ambiente e Segurança)
- **Contacto** Carlos Amorim

**ANEXO B – PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS CONTAMINANTES  
PRESENTES NOS SOLVENTES USADOS EM AMBOS OS  
ENSAIOS.**

**Tabela B1** – Propriedades físico-químicas dos contaminantes presentes nos solventes usados em ambos os ensaios.

Composto	Etanol	Acetona	Éter Isopropílico	Tolueno
CAS	64-17-5	67-64-1	108-20-3	108-88-3
Fórmula molecular	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Peso molecular (g/mol)	46.07	58.08	102.18	92.14
Aparência	Incolor	Incolor	Incolor	Incolor
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	0.789	0.7925	0.725	0.8669
Temperatura de fusão (°C)	-114	-95	-60	-93
Temperatura de ebulição (°C)	78	56	69	110.6
Pressão de vapor (a 20°C) (kPa)	5.95	24.46	15.9	5.4
Viscosidade (a 20°C) (mPa.s)	1.20	0.31	0.32	0.59
Temperatura de auto-ignição (°C)	362	465	443	535

## ANEXO C – ESTUDO DE AZEÓTROPAS.

No Ensaio 1 foi usado um solvente essencialmente com diclorometano, etanol, acetona e tolueno. No Ensaio 2 a mistura era constituída por diclorometano, etanol, acetona e éter isopropílico. Em ambos os solventes existiam percentagens de água reduzidas. Neste anexo foi estudada a eventual formação de azeótropas, homogêneas e/ou heterogêneas, entre os componentes que constituíam cada um dos solventes. Os resultados foram obtidos com o Aspen Plus® V7.2 (2010).

Para o solvente do Ensaio 1:

# ASPEN SPLIT ANALYSIS

## AZEOTROPE SEARCH REPORT

Physical Property Model: UNIFAC Valid Phase: VAP-LIQ-LIQ

*Mixture Investigated For Azeotropes At A Pressure Of 1 ATM*

Comp ID	Component Name	Classification	Temperature
TOLUENE	TOLUENE	Stable Node	110,68 C
H2O	WATER	Stable Node	100,02 C
ETHANOL	ETHANOL	Stable Node	78,31 C
ACETONE	ACETONE	Saddle	56,14 C
DICLORO	DICHLOROMETHANE	Saddle	39,66 C

### 6 Azeotropes Sorted by Temperature

01	Number Of Components: 2		Temperature 84,17 C	
	Heterogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		TOLUENE	0,4470	0,8052
	H2O	0,5530	0,1948	

02	Number Of Components: 3		Temperature 73,42 C	
	Heterogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		TOLUENE	0,2696	0,4873
	H2O	0,2679	0,0947	
	ETHANOL	0,4625	0,4181	

03	Number Of Components: 2		Temperature 76,70 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		TOLUENE	0,1977	0,3302
	ETHANOL	0,8023	0,6698	

04	Number Of Components: 2		Temperature 78,04 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,1067	0,0446
	ETHANOL	0,8933	0,9554	

05	Number Of Components: 2		Temperature 56,09 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,0213	0,0067
	ACETONE	0,9787	0,9933	

06	Number Of Components: 2		Temperature 37,99 C	
	Heterogeneous		Classification: Unstable Node	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,0657	0,0147
	DICLORO	0,9343	0,9853	

Para o solvente do Ensaio 2:

## ASPEN SPLIT ANALYSIS

### AZEOTROPE SEARCH REPORT

Physical Property Model: UNIFAC    Valid Phase: VAP-LIQ-LIQ

*Mixture Investigated For Azeotropes At A Pressure Of 1 ATM*

Comp ID	Component Name	Classification	Temperature
H2O	WATER	Stable Node	100,02 C
ETHANOL	ETHANOL	Stable Node	78,31 C
ACETONE	ACETONE	Saddle	56,14 C
ETHER	DIISOPROPYL-ETHER	Stable Node	68,46 C
DICLORO	DICHLOROMETHANE	Saddle	39,66 C

### 9 Azeotropes Sorted by Temperature

01	Number Of Components: 2		Temperature 78,04 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,1067	0,0446
	ETHANOL	0,8933	0,9554	

02	Number Of Components: 3		Temperature 61,68 C	
	Heterogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,2020	0,0472
		ETHER	0,6551	0,8675

03	Number Of Components: 2		Temperature 56,09 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,0213	0,0067
		ACETONE	0,9787	0,9933

04	Number Of Components: 2		Temperature 63,13 C	
	Heterogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,2273	0,0493
		ETHER	0,7727	0,9507

05	Number Of Components: 2		Temperature 37,99 C	
	Heterogeneous		Classification: Unstable Node	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		H2O	0,0657	0,0147
		DICLORO	0,9343	0,9853

06	Number Of Components: 2		Temperature 61,53 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		ETHER	0,6643	0,8144
		ETHANOL	0,3357	0,1856

07	Number Of Components: 2		Temperature 52,75 C	
	Homogeneous		Classification: Unstable Node	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		ETHER	0,3103	0,4418
		ACETONE	0,6897	0,5582

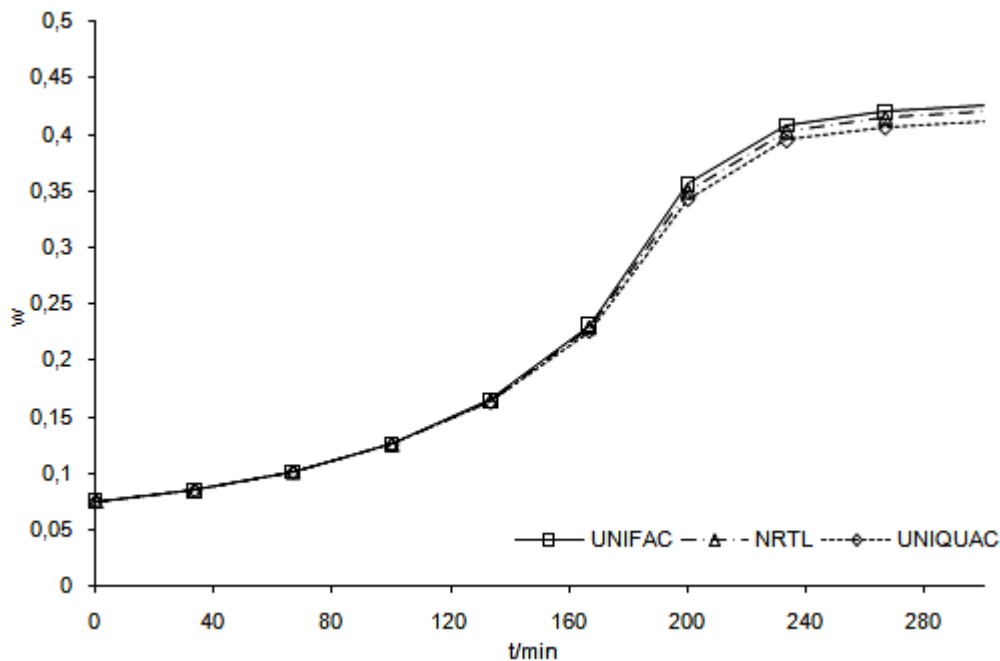
08	Number Of Components: 3		Temperature 53,10 C	
	Homogeneous		Classification: Saddle	
			MOLE BASIS	MASS BASIS
		ETHER	0,2656	0,3677
		DICLORO	0,1494	0,1720

09	Number Of Components: 4		Temperature 53,08 C
	Homogeneous		Classification: Saddle
			MOLE BASIS
			MASS BASIS
	H2O	0,0127	0,0031
	ACETONE	0,5984	0,4782
	ETHER	0,2703	0,3800
	DICLORO	0,1186	0,1387

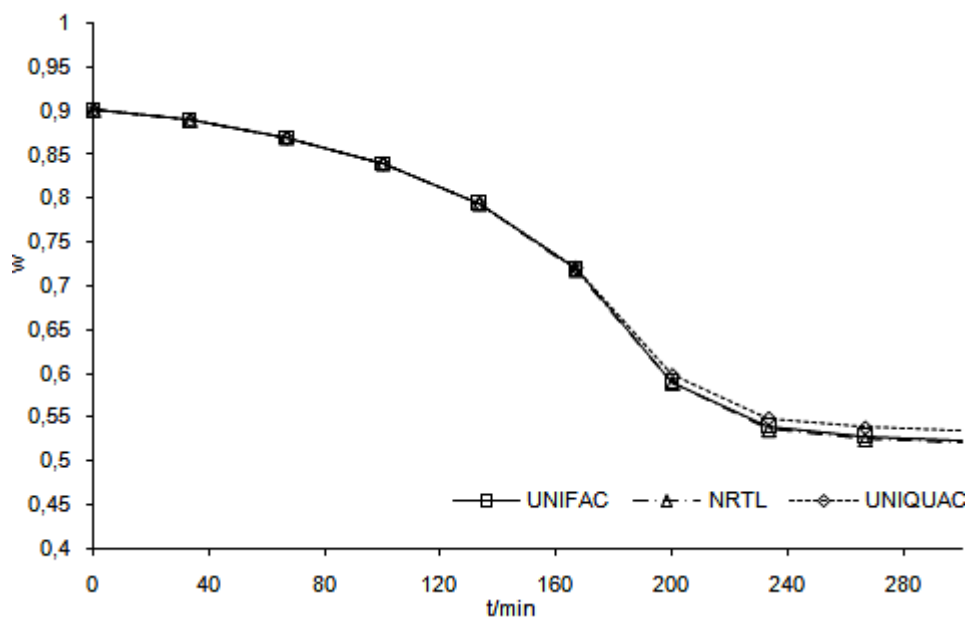
Ambos os solventes apresentam tendência de formação de azeótropos, homogêneos e heterogêneos. Analisado caso a caso, verificou-se que na gama de concentrações em que ocorreu o fracionamento de cada um dos solventes não era expectável a formação de quaisquer azeótropos. A situação seria outra numa situação mais avançada da destilação. Assim, é fundamental fazer um estudo deste tipo antes de apontar algo ao funcionamento da coluna de fracionamento.

## ANEXO D – INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE ESTIMATIVA NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS COMPONENTES.

Neste anexo foi realizado um estudo da influência do método na estimativa das propriedades físicas dos componentes presentes nos solventes. Para o efeito, foram construídos os perfis de composição da acetona e do diclorometano no ebulidor com base em três métodos bastante usados: UNIFAC, NRTL e UNIQUAC. Todas as simulações realizadas neste trabalho foram obtidas com o método UNIFAC. Os resultados mostram claramente que não existem diferenças significativas usando um ou outro método de estimativa de propriedades físicas, pelo menos nas condições de simulação estipuladas.



**Figura D1** – Perfis temporais de composição da acetona no ebulidor com base em diferentes métodos de estimativa de propriedades físicas.



**Figura D2** – Perfis temporais de composição do diclorometano no ebulidor com base em diferentes métodos de estimativa de propriedades físicas.





Tabela E2 – “Ecosolves limpos”.

Ecosolves Limpos																																									
Componente	CAS	01		01B		02		07C		ACE		ACI		CH-ol		DH1		DH1		DH1b		ET	ETAC	HX	IPA	LMI	MA	MC	MEG	MEK	MET	PER	TRI	W Gráficas	W						
tolueno	108-88-3	10	25	25	50	2,5	10	50	100	2,5	10	2,5	10			2,5	10	10	25	2,5	10					10	25											10	25		
xileno	1330-20-7	10	25	10	25	25	50	2,5	10	2,5	10							10	25	2,5	10					10	25	2,5	10	2,5	10			2,5	10	2,5	10			10	25
butanona	201-159-0	2,5	10	2,5	10	2,5	10			2,5	10															2,5	10											2,5	10		
nafta de petróleo, aromática leve	64742-95-6	2,5	10			25	50	2,5	10	2,5	10							10	25	2,5	10					≤2,5					2,5	10							10	25	
acetona	67-64-1	2,5	10	2,5	10	2,5	10			50	100			2,5	10	10	25									≤2,5	2,5	10			10	25							≤2,5		
acetato de etilo	141-78-6	2,5	10	2,5	10							2,5	10					≤2,5				50	100			≤2,5			≤2,5												
acetato de metilo	79-20-9			2,5	10					2,5	10					≤2,5	2,5	10							2,5	10															
acetato de n-butilo	123-86-4	2,5	10	2,5	10	10	25			2,5	10							≤2,5								2,5	10														
etanol	64-17-5	2,5	10	10	25					2,5	10			≤2,5				50	100	10	25					25	50			2,5	10										
4-metilpentano-2- ona	108-10-1	≤2,5				2,5	10																							2,5	10										
etilbenzeno	100-41-4																																								
2-propanol	67-63-0	2,5	10	2,5	10													2,5	10			50	100			25	50														
butanol	78-83-1	2,5	10			2,5	10																			≤2,5															
heptano	142-82-5																							2,5	10																
n-hexano	110-54-3																							50	100																
acetato de isopropilo	108-21-4									50	100																														
ciclohexano	110-82-7																							2,5	10																
metanol	67-56-1																	≤2,5								≤2,5					50	100									
tricloroetileno	79-01-6																											25	50					50	100						
tetracloroetileno	127-18-4																											25	50												
acetato de isobutilo	110-19-0																											≤2,5													
diclorometano	75-09-2																									25	50			10	25										
etandiol	107-21-1																													50	100										
fuel-oil, residual	68476-33-5																																								
nafta (petróleo), pesada tratada com hidrogénio	64742-48-9																	50	100	25	50	50	100													50	100	25	50		
ciclohexanol	108-93-0											50	100																												
nafta (petróleo), leve tratada com hidrogénio	64742-49-0													≤2,5												10	25														

## ANEXO F – DIAGRAMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE REGENERAÇÃO DE SOLVENTES DA EGEO SOLVENTES, S.A.

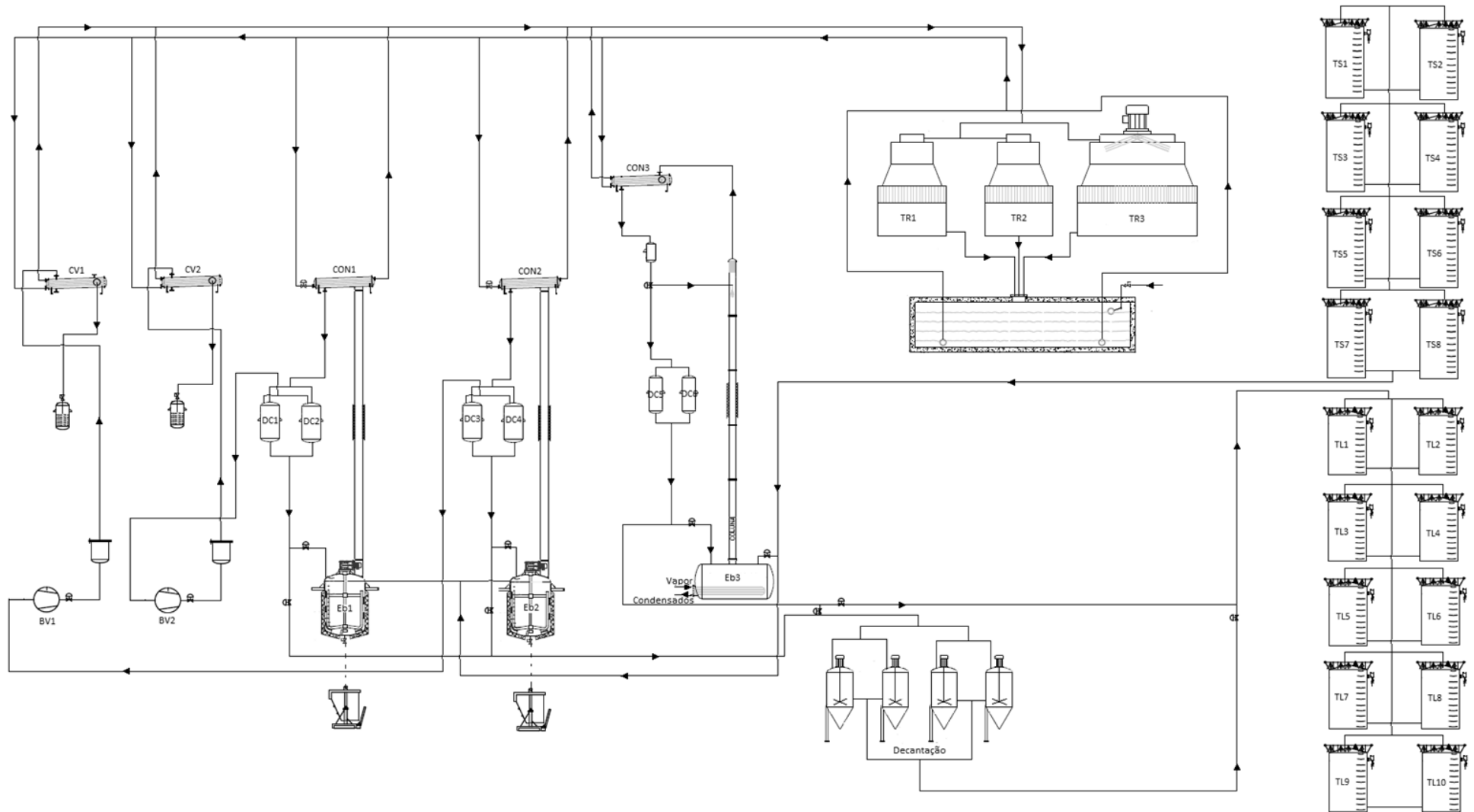
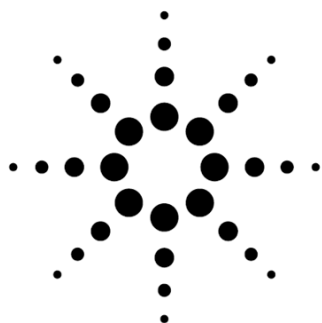


Figura F1 – Diagrama simplificado do processo de regeneração de solventes da EGEO Solventes, S.A.

## ANEXO G – FICHA TÉCNICA DO EQUIPAMENTO DE CROMATOGRAFIA.



### Agilent 5975E GC/MSD

The Agilent 5975E GC/MSD is a bundled system that provides outstanding value for routine analysis. The system consists of a 7820A GC, 5975 series GC/MSD, a PC loaded with MSD ChemStation Software and a printer. An optional 7693A automatic-liquid sampler and 150 vial tray, or Headspace sampler can be added for increased productivity.

Data Sheet



### Agilent 5975 GC/MSD

#### Mass Selective Detector

Mode	EI
Ion source type	High temperature, heatable to 350 °C
Mass filter	Monolithic hyperbolic quadrupole
Maximum mass	1050 u
Detector	Triple-Axis-Detector HED-EM with extended life EM
Scan rate (electronic)	Up to 12,500 u/s
Pumping system	65 L/s diffusion pump, 80 L/s turbomolecular pump with 2.5 m <sup>3</sup> /h mechanical pump
Installation checkout specifications	100:1 S/N of 1 pg OFN with Helium carrier gas

### Agilent MSD Productivity ChemStation Software

SIM/Scan	Synchronous SIM/Scan and AutoSIM setup
Application Autotunes	One click autotune for BFB, DFTPP
Spectral libraries (optional)	NIST, Wiley, Pfleger-Maurer Drug, and Stan Pesticides

# Agilent 7820A

## Gas Chromatograph

Inlet	Split/splitless (standard)
S/SL Inlet	400 °C maximum operating temperature Pressure range: 0 to 60 psi Maximum split ratio: 250:1

## Column Oven

Operating temperature	8 °C above ambient to 425 °C
Temperature setpoint resolution	1 °C
Temperature programming ramps	Five

## Heated Zones

Independent heated zones	Five total (two inlets, two detectors, and one auxiliary)
Electronic Pneumatics Control (EPC)	Available on all inlets and detectors
Detectors	Supports one detector besides MSD.
Available Detectors	Flame ionization detector (FID) Thermal conductivity detector (TCD) Electron capture detector (ECD)* Nitrogen phosphorous detector (NPD)

## Physical Requirements

GC Dimensions	49 cm (height) × 56 cm (width) × 51 cm (depth) Average weight 50 kg
MSD Dimensions	40.8 cm (height) × 29.8 cm (width) × 54 cm (depth) Average weight 39 kg  Additional space should be added for the data system and printer

\*ECD not supported in Japan



**Agilent Technologies**

## ANEXO H – CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE QUALITATIVA DO ENSAIO 1.

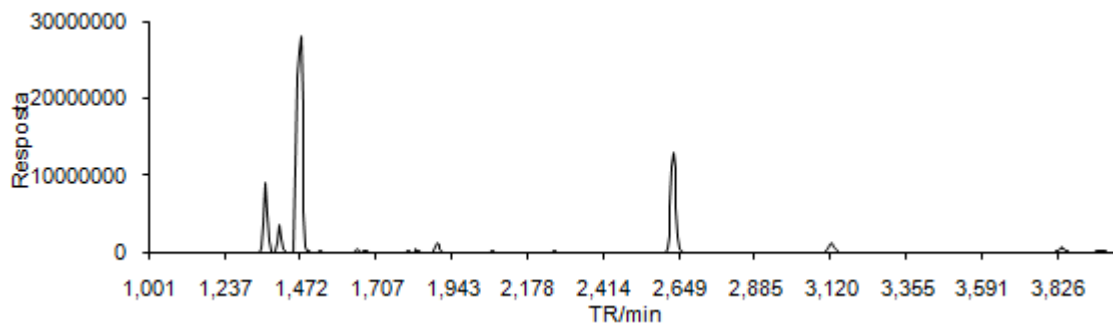


Figura H1 – Cromatograma da amostra “Inicial”.

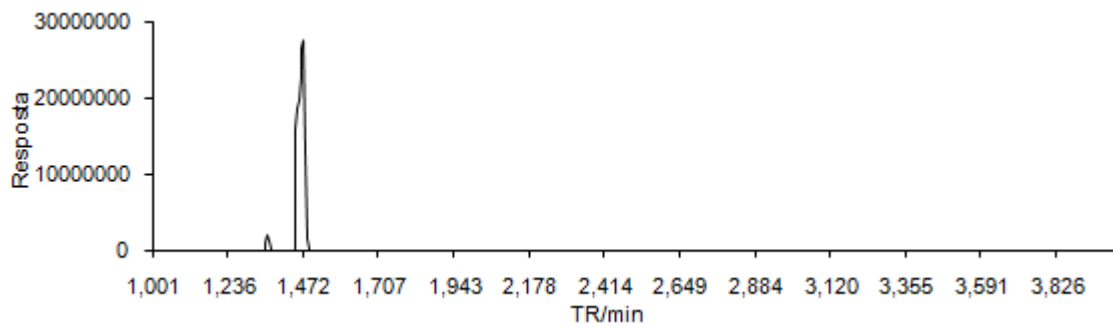


Figura H2 – Cromatograma da amostra “1”.

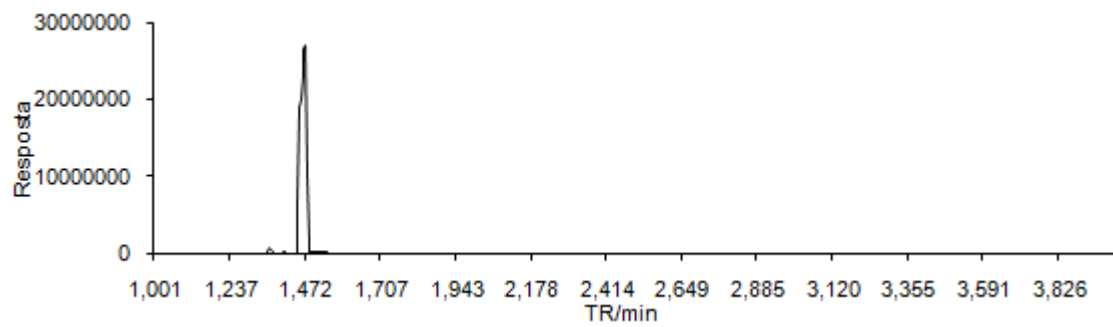


Figura H3 – Cromatograma da amostra “2”.

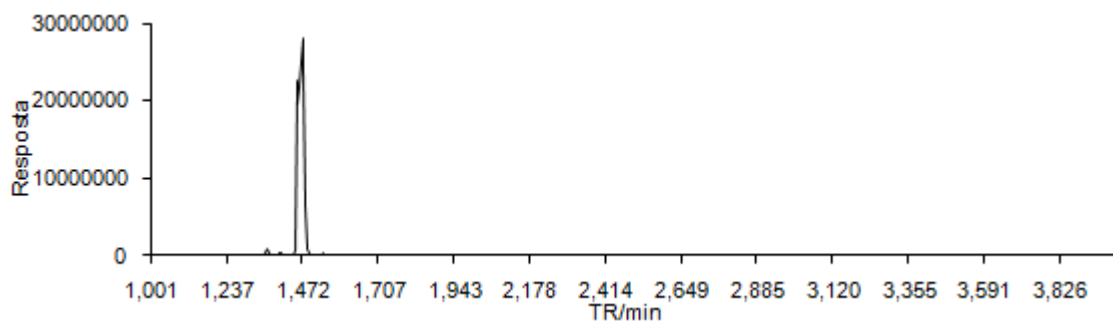
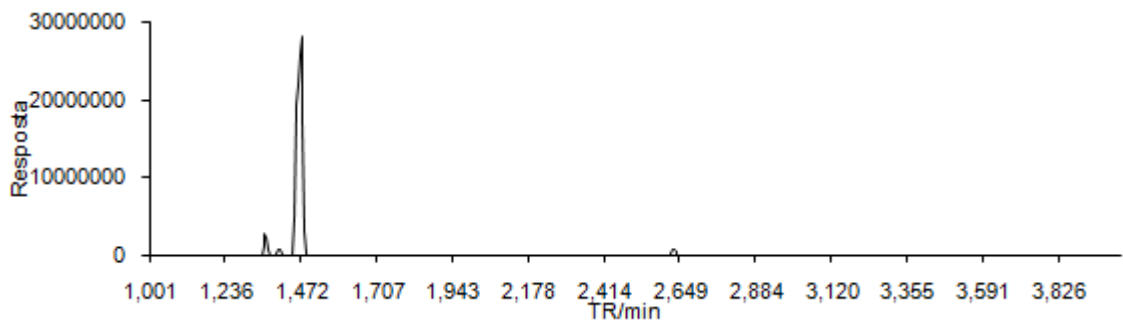
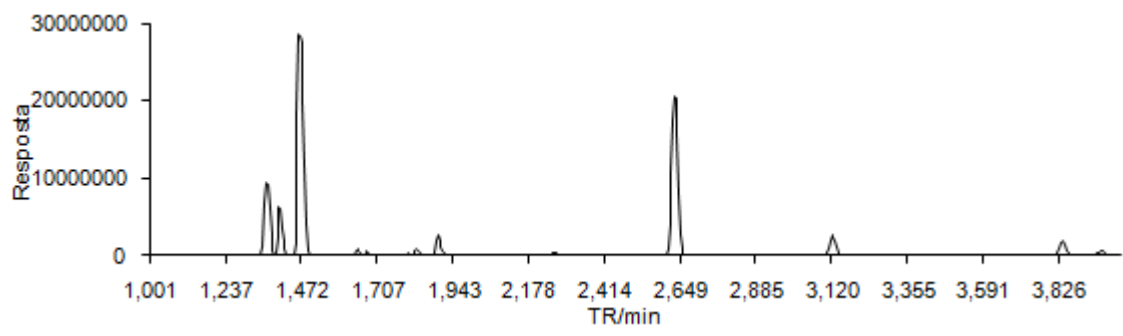


Figura H4 – Cromatograma da amostra “3”.



**Figura H5** – Cromatograma da amostra “Destilado”.



**Figura H6** – Cromatograma da amostra “Ebulidor”.

# ANEXO I – CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE QUANTITATIVA DO ENSAIO 1.

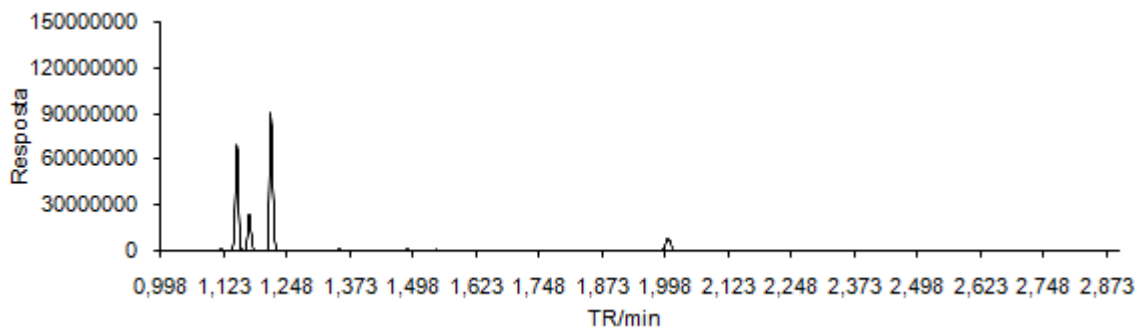


Figura I1 – Cromatograma da amostra “Inicial”.

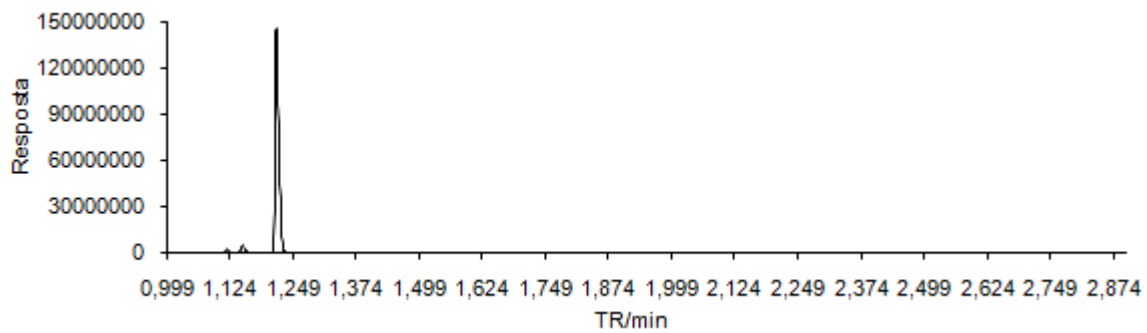


Figura I2 – Cromatograma da amostra “1”.

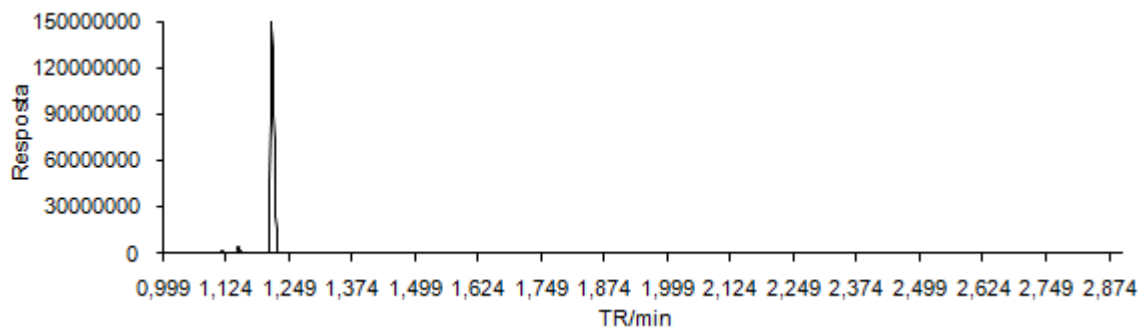


Figura I3 – Cromatograma da amostra “2”.

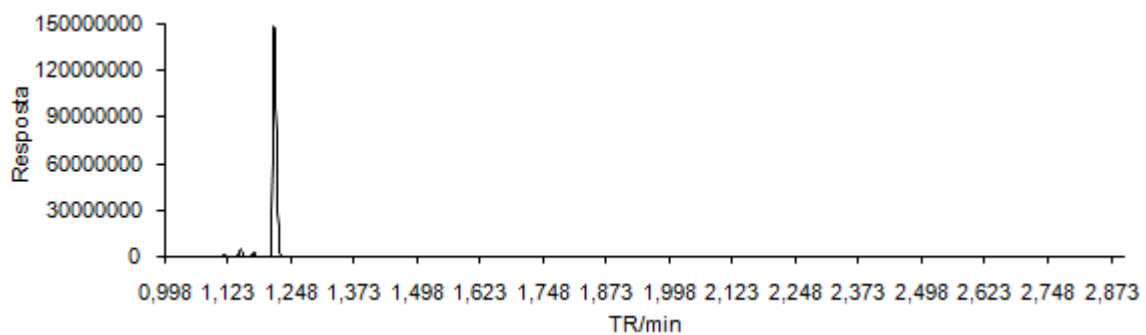
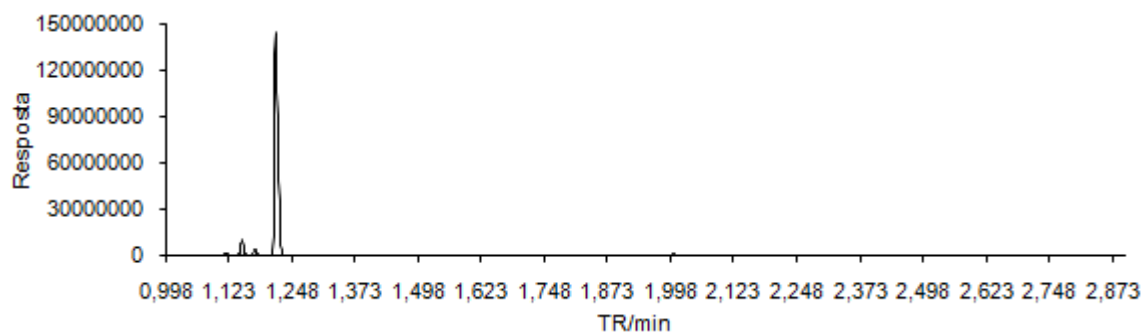
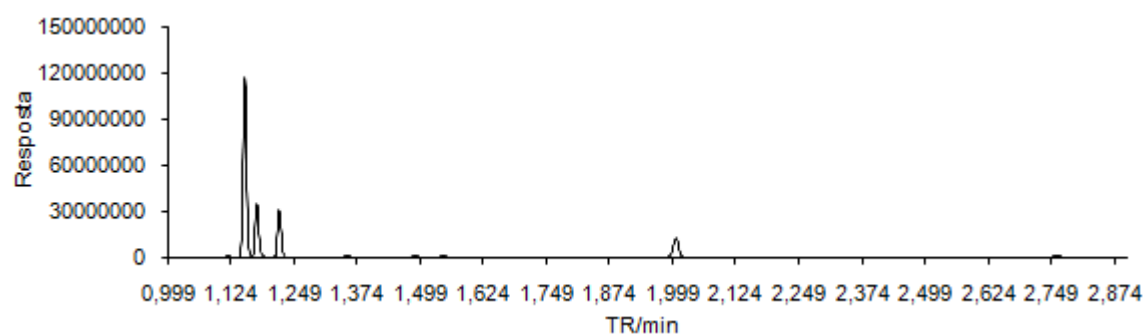


Figura I4 – Cromatograma da amostra “3”.





**Figura I5** – Cromatograma da amostra “Destilado”.



**Figura I6** – Cromatograma da amostra “Ebulidor”.

## ANEXO J – CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE QUALITATIVA DO ENSAIO 2.

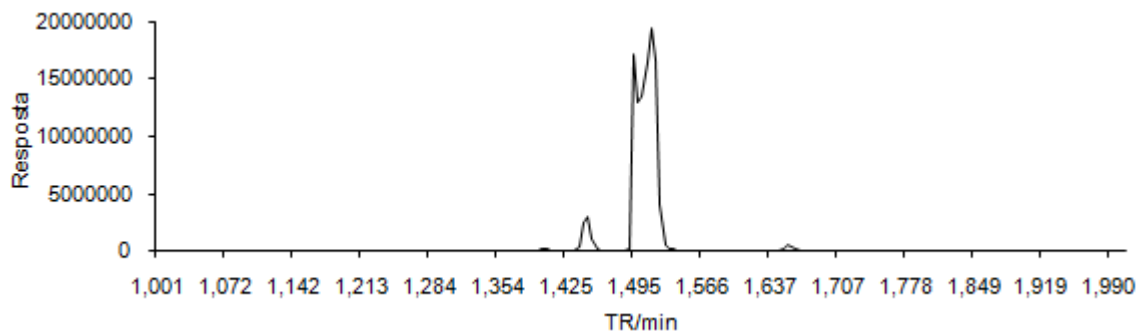


Figura J1 – Cromatograma da amostra “IT1”.

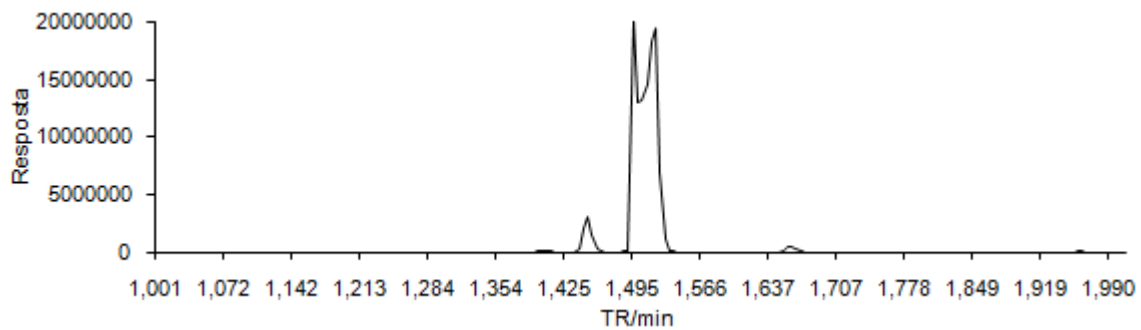


Figura J2 – Cromatograma da amostra “IT2”.

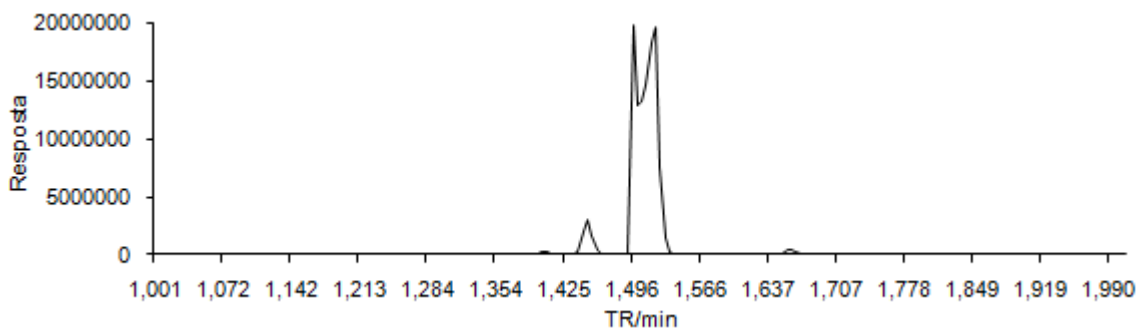


Figura J3 – Cromatograma da amostra “IB”.

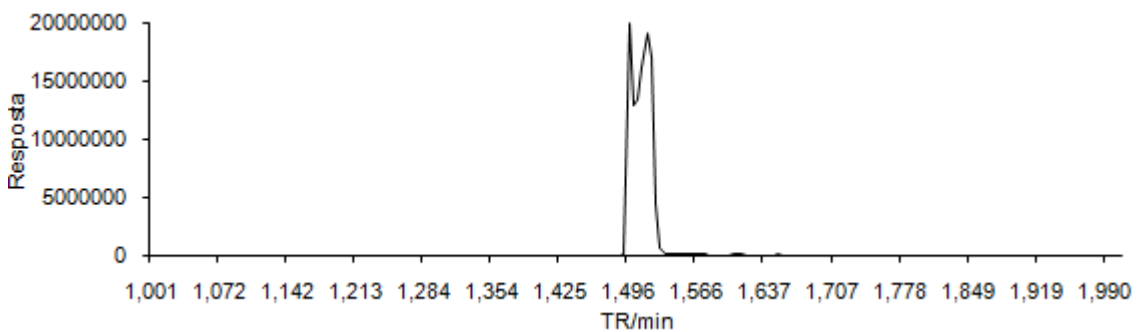
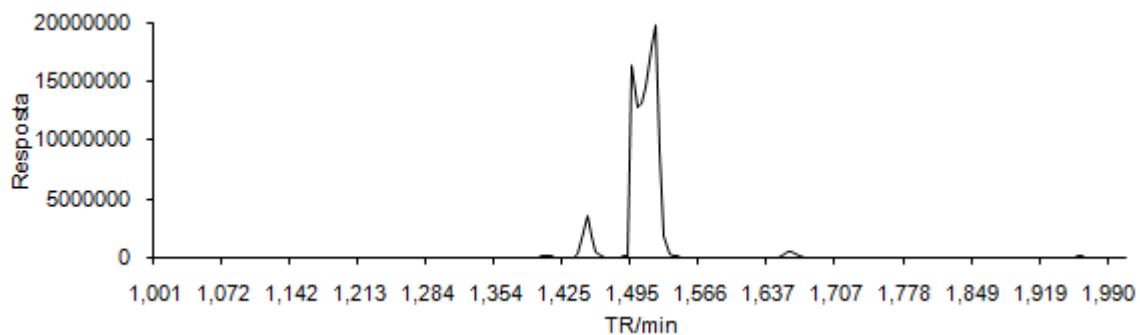
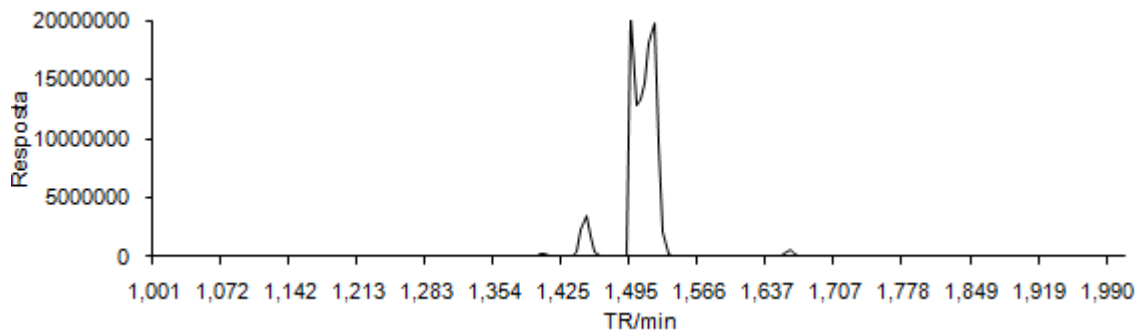


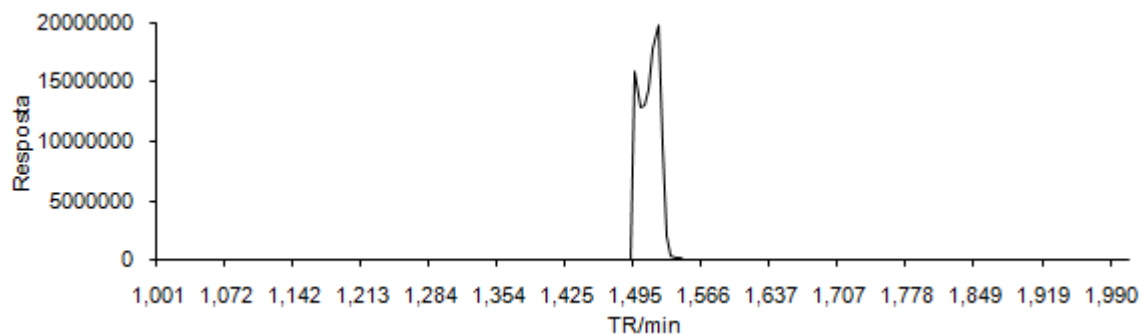
Figura J4 – Cromatograma da amostra “RT1”.



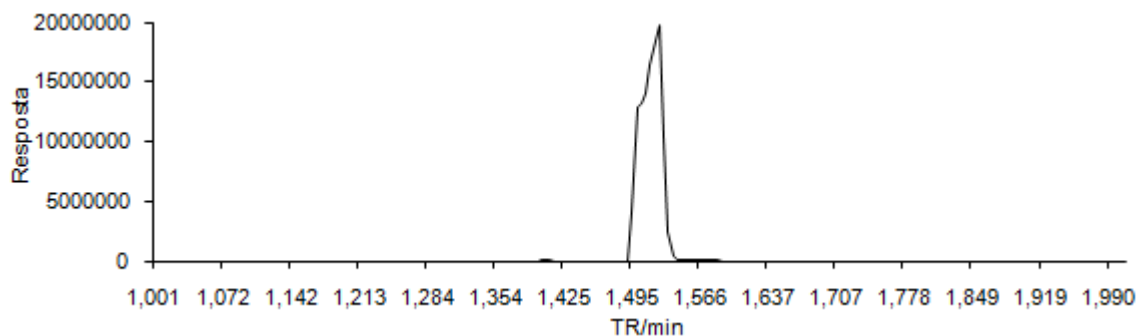
**Figura J5** – Cromatograma da amostra “ERT1”.



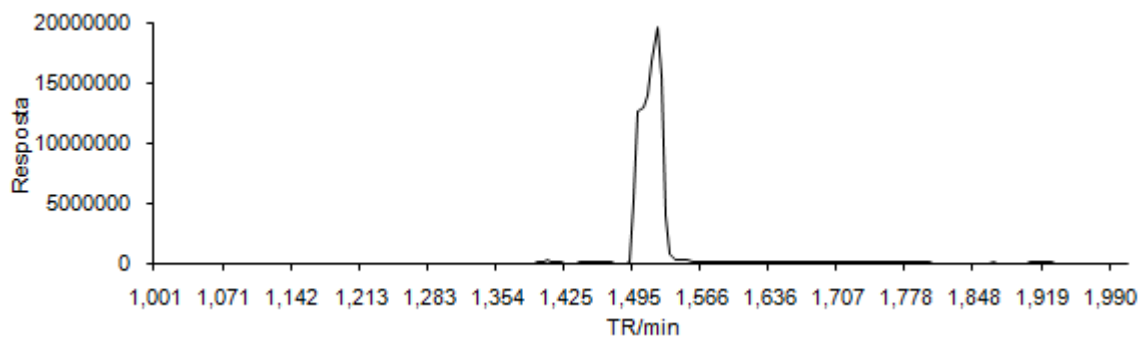
**Figura J6** – Cromatograma da amostra “ERT2”.



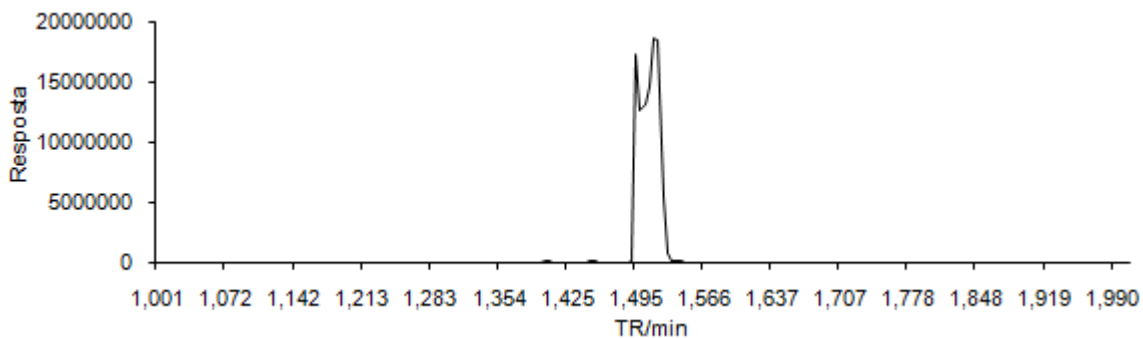
**Figura J7** – Cromatograma da amostra “D1”.



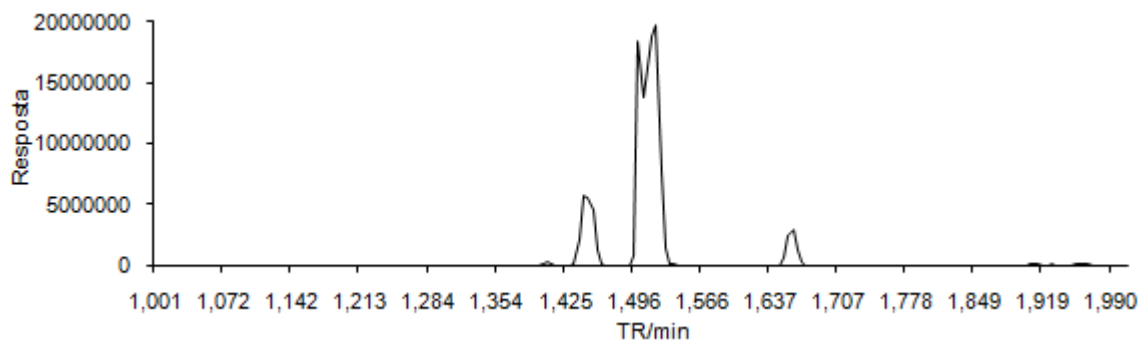
**Figura J8** – Cromatograma da amostra “D2”.



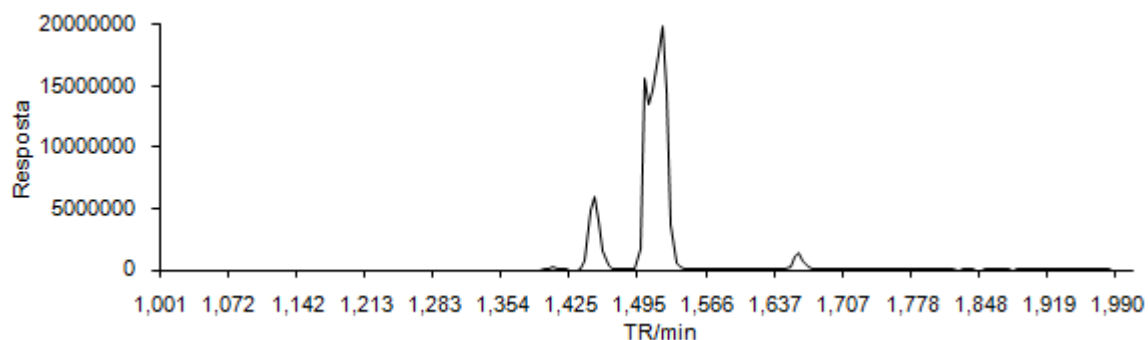
**Figura J9** – Cromatograma da amostra “D3”.



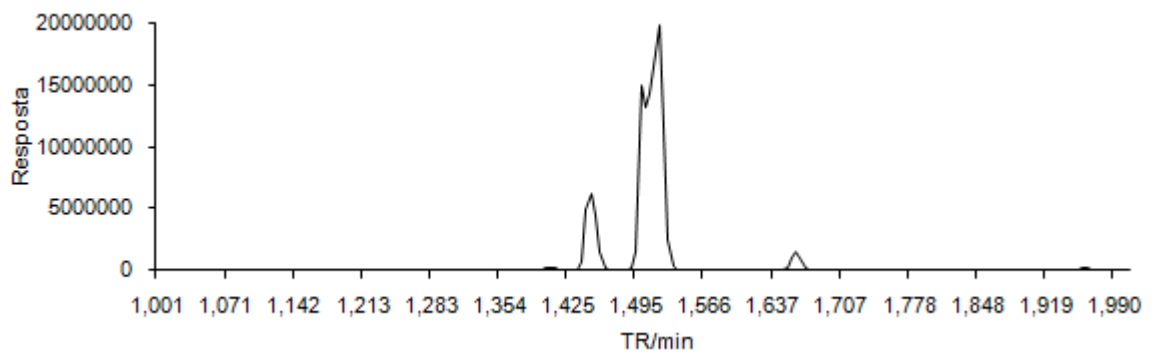
**Figura J10** – Cromatograma da amostra “D4”.



**Figura J11** – Cromatograma da amostra “D5”.

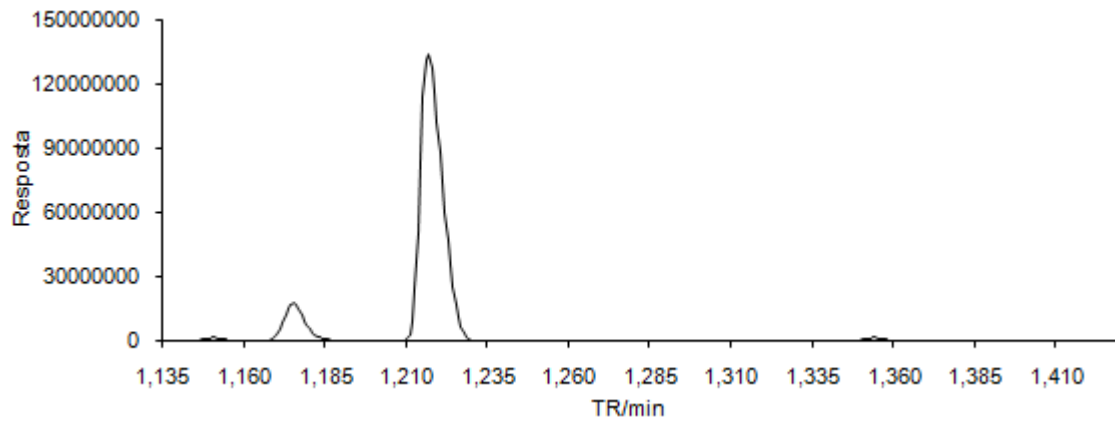


**Figura J12** – Cromatograma da amostra “ED1”.

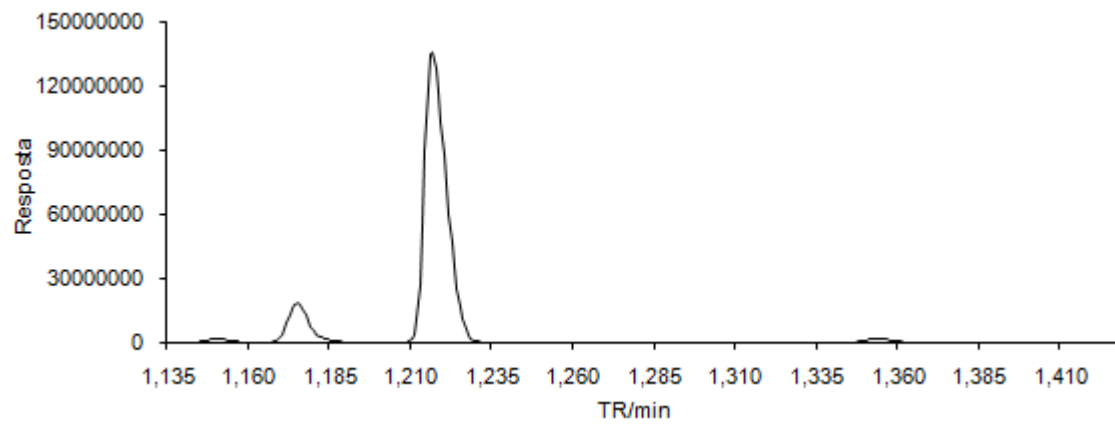


**Figura J13** – Cromatograma da amostra “ED2”.

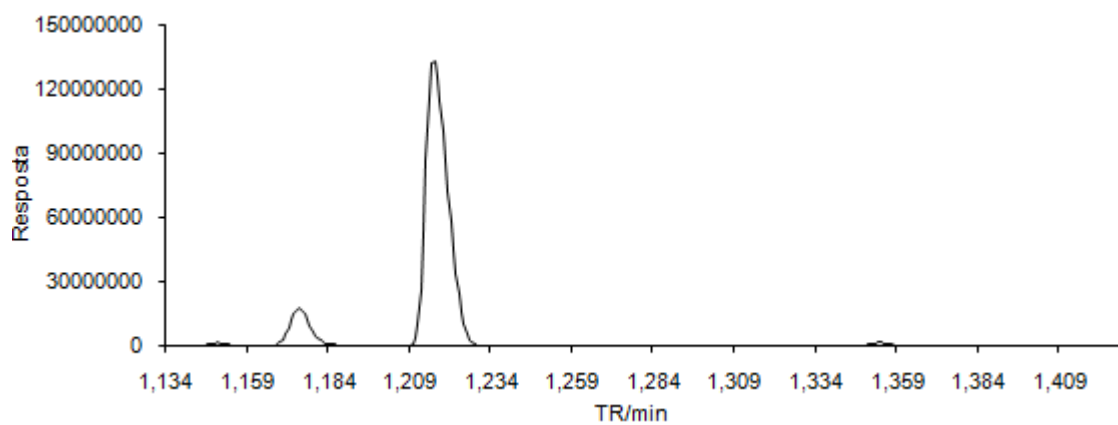
**ANEXO K – CROMATOGRAMAS OBTIDOS NA ANÁLISE QUANTITATIVA DO ENSAIO 2.**



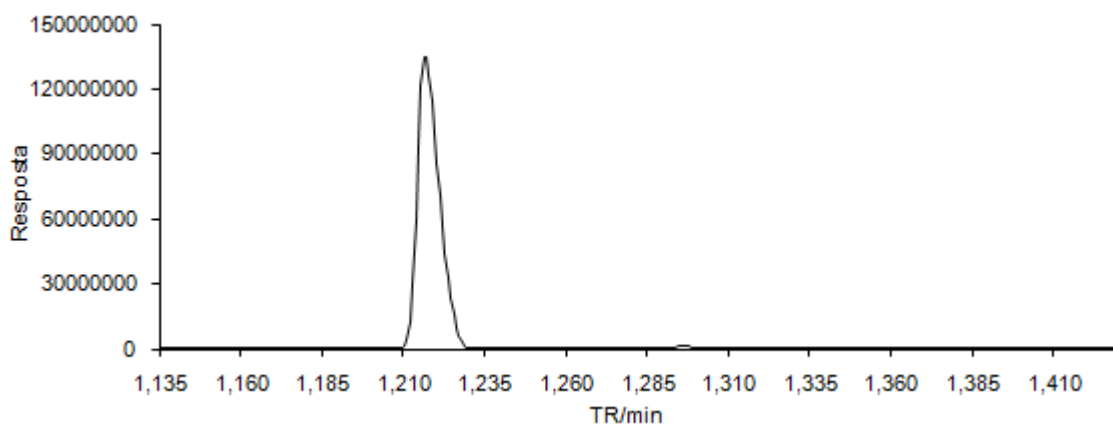
**Figura K1** – Cromatograma da amostra “IT1”.



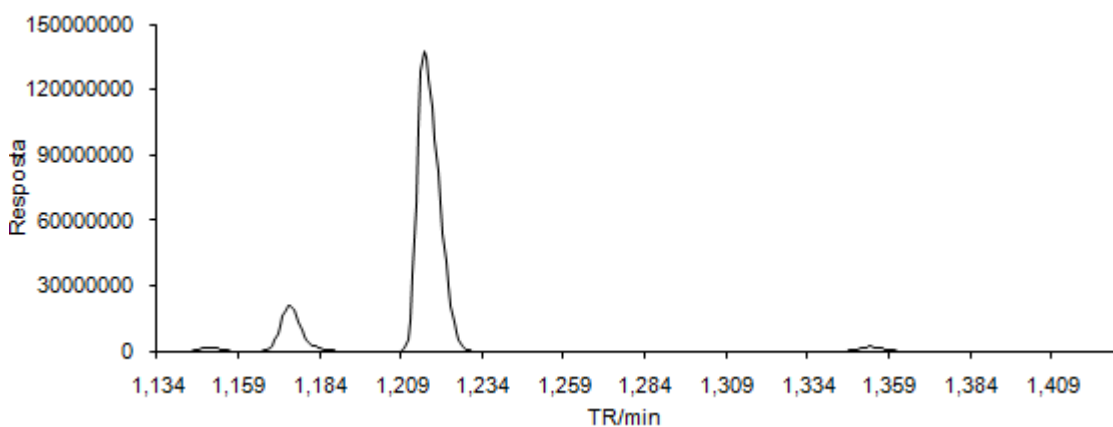
**Figura K2** – Cromatograma da amostra “IT2”.



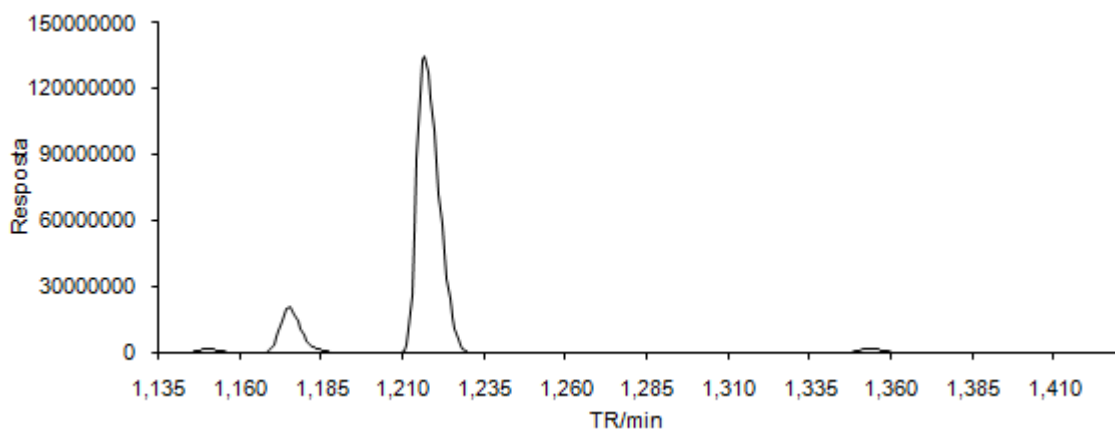
**Figura K3** – Cromatograma da amostra “IB”.



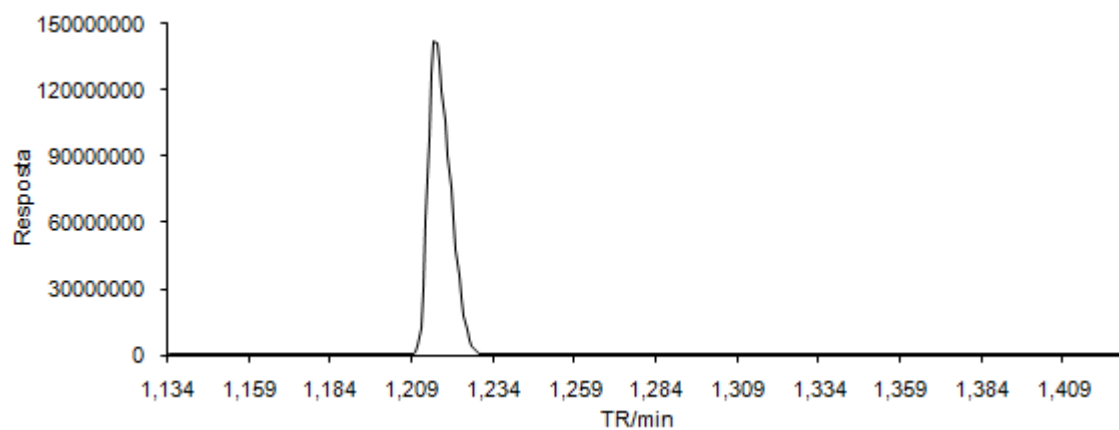
**Figura K4** – Cromatograma da amostra “RT1”.



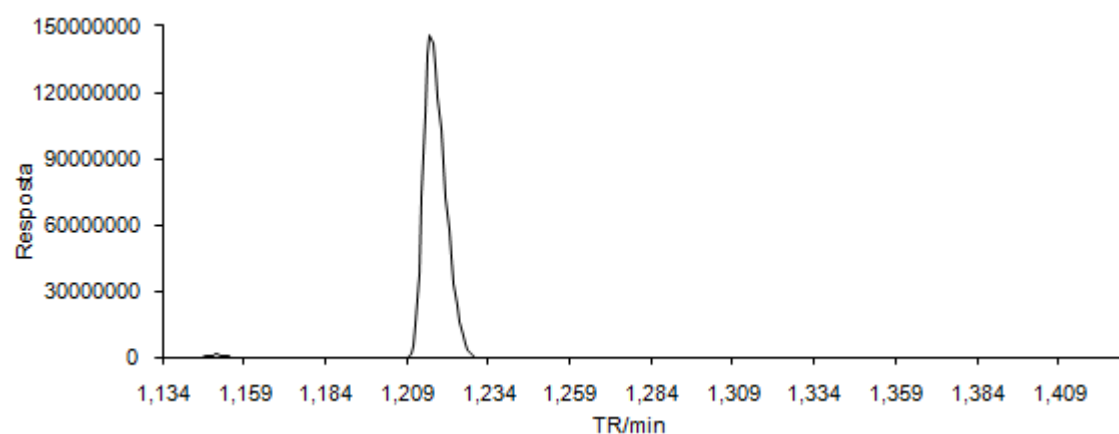
**Figura K5** – Cromatograma da amostra “ERT1”.



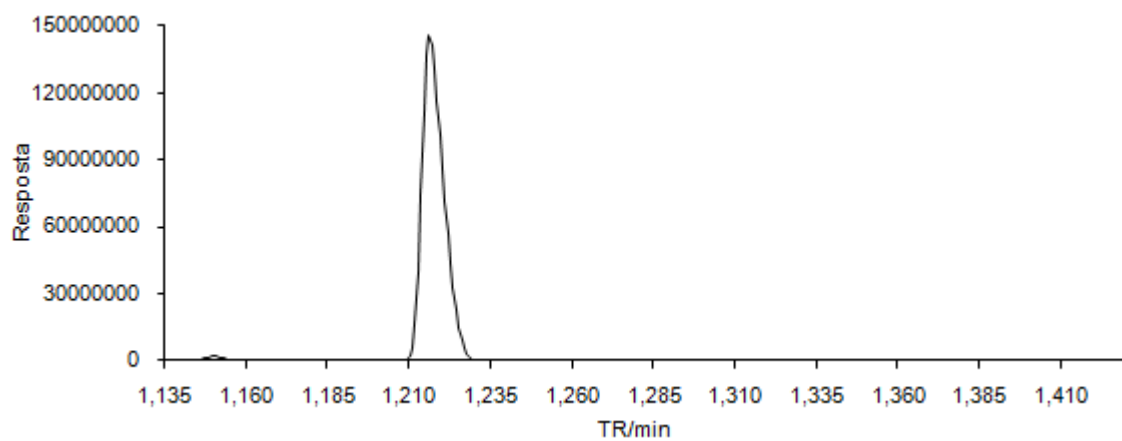
**Figura K6** – Cromatograma da amostra “ERT2”.



**Figura K7** – Cromatograma da amostra “D1”.

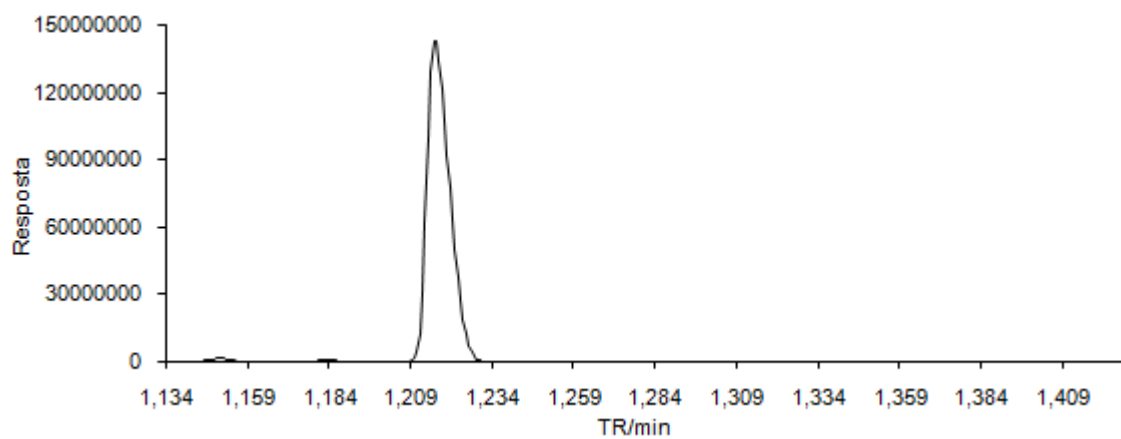


**Figura K8** – Cromatograma da amostra “D2”.

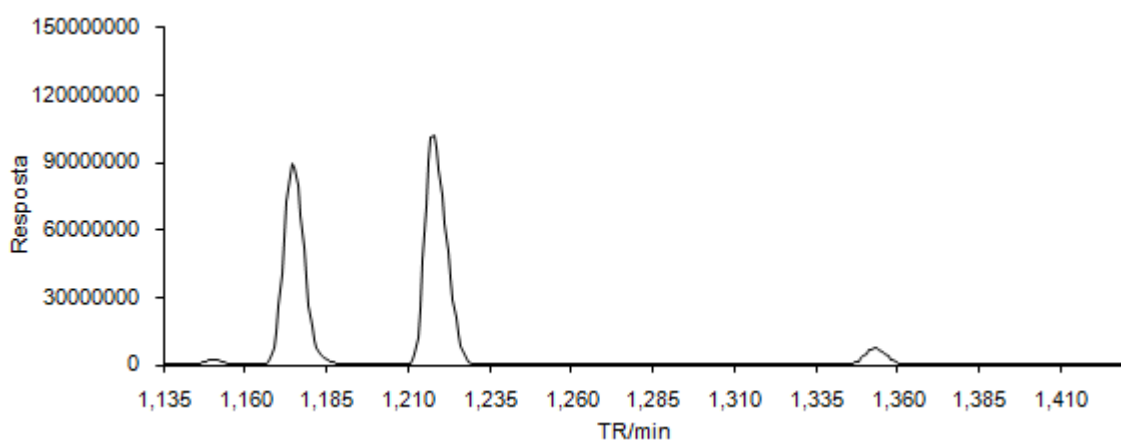


**Figura K9** – Cromatograma da amostra “D3”.

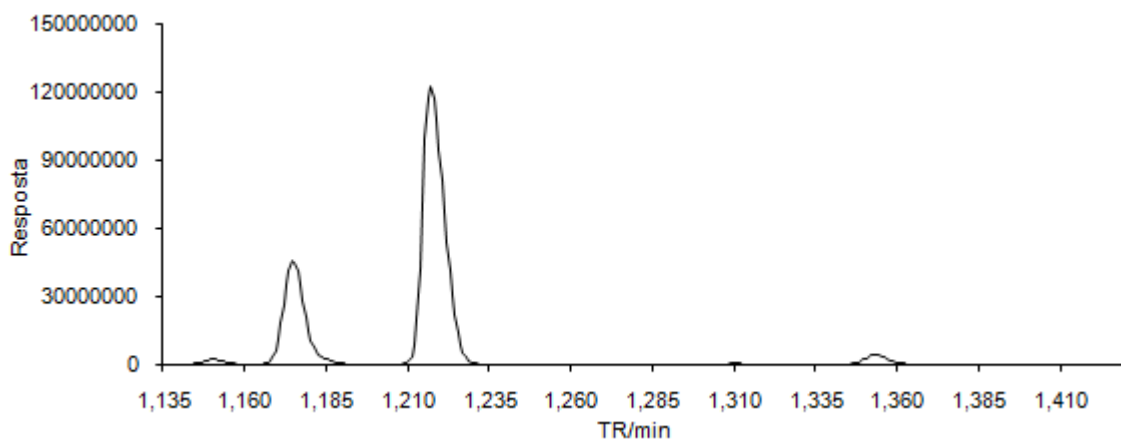




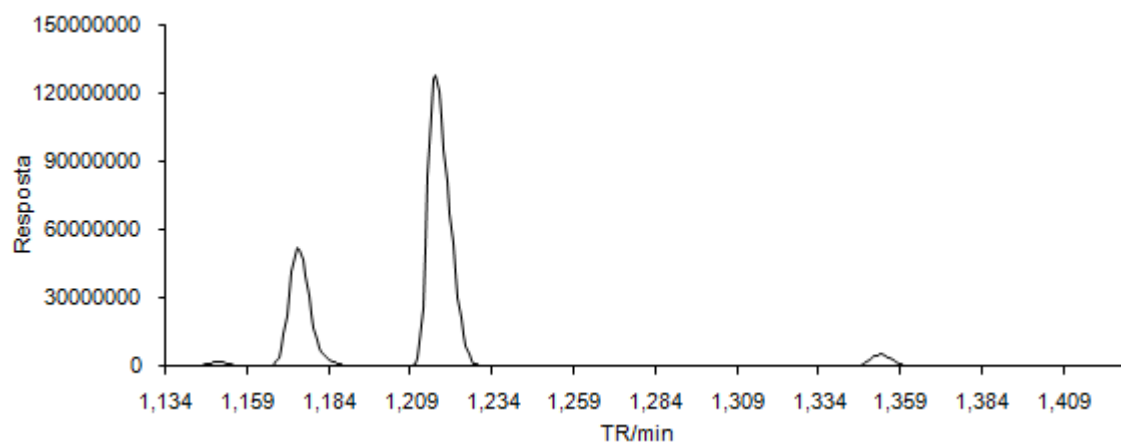
**Figura K10** – Cromatograma da amostra “D4”.



**Figura K11** – Cromatograma da amostra “D5”.



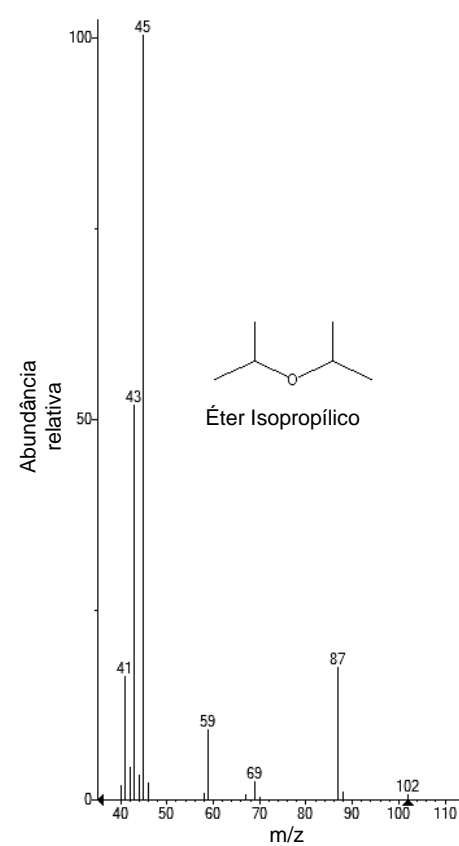
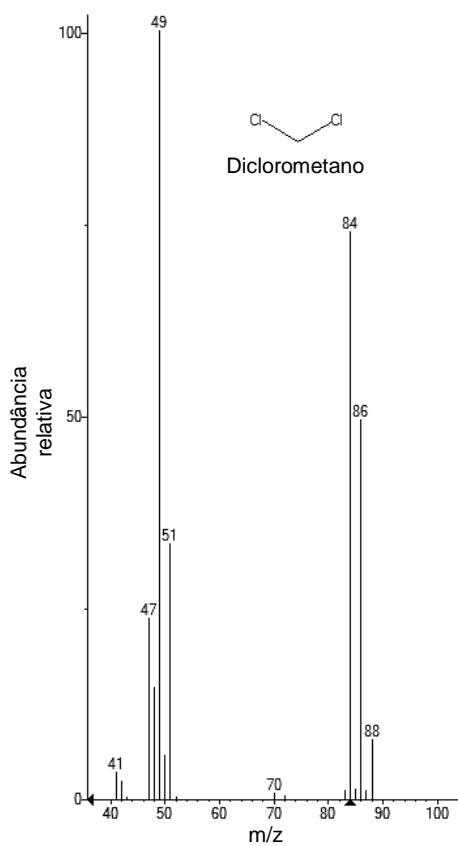
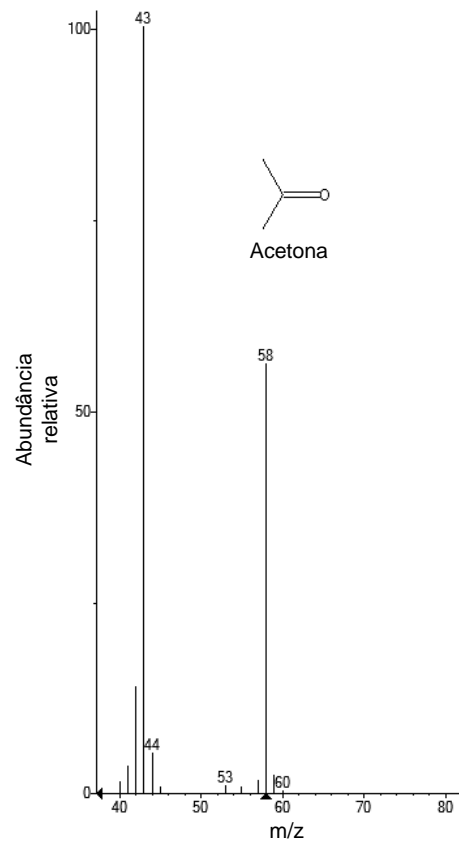
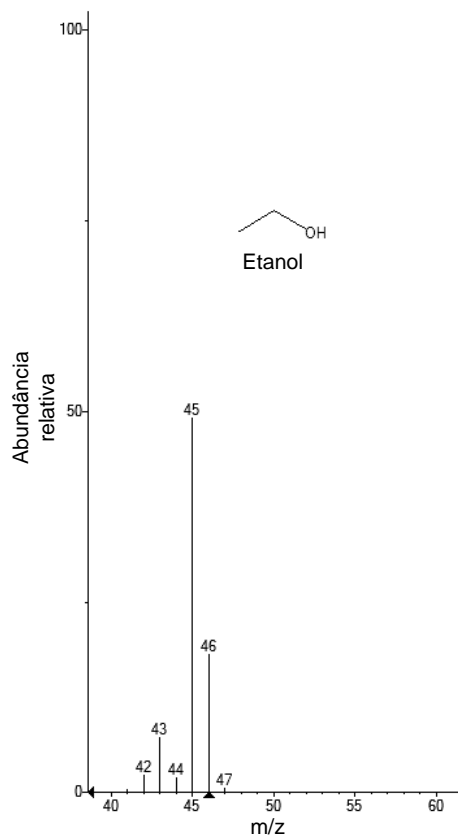
**Figura K12** – Cromatograma da amostra “ED1”.



**Figura K13** – Cromatograma da amostra “ED2”.

# ANEXO L – ESPECTROS MASSA/CARGA DOS COMPONENTES DO ENSAIO

## 2.



## ANEXO M – PREPARAÇÃO DOS PADRÕES.

A preparação dos padrões requereu alguma destreza laboratorial, dadas as dificuldades inerentes à pesagem de solventes tão voláteis. A estratégia adoptada foi pesar em primeiro lugar o componente mais pesado e só depois adicionar e pesar o mais volátil, num total de produto de aproximadamente 6g. Nos padrões foi tida em conta a gama de concentrações de cada componente em cada uma das amostras.

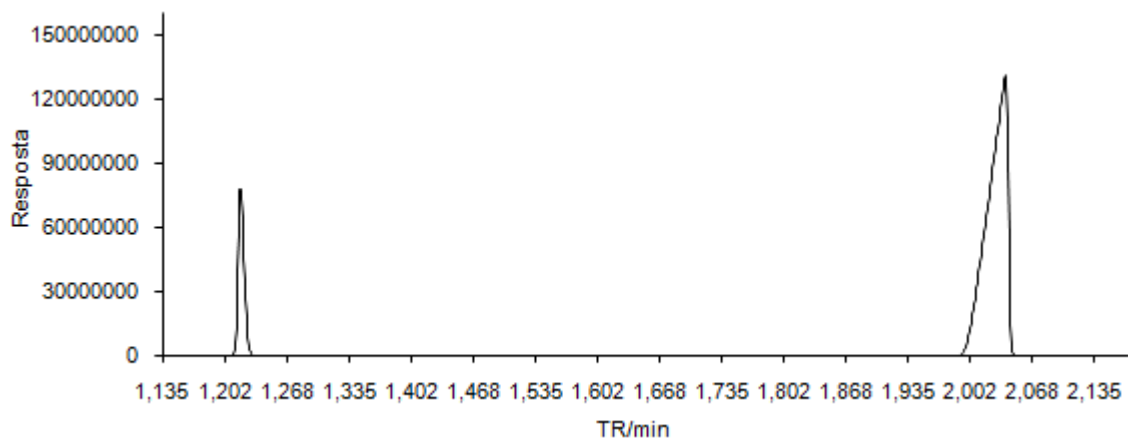
**Tabela M1** – Dados relativos aos padrões de diclorometano e tolueno.

Padrões	$m_{\text{diclorometano}}$ (g)	$m_{\text{tolueno}}$ (g)	$W_{\text{diclorometano}}$	$W_{\text{tolueno}}$
P1	3.1190	2.9965	51.00	49.00
P2	4.2551	1.8540	69.65	30.35
P3	4.5973	1.5019	75.38	24.62
P4	5.0875	1.2185	80.68	19.32
P5	5.3442	0.9269	85.22	14.78
P6	5.3971	0.5999	90.00	10.00
P7	5.5317	0.4896	91.87	8.13
P8	5.7241	0.3041	94.96	5.04
P9	5.9362	0.2233	96.37	3.63
P10	–	–	99.80	–

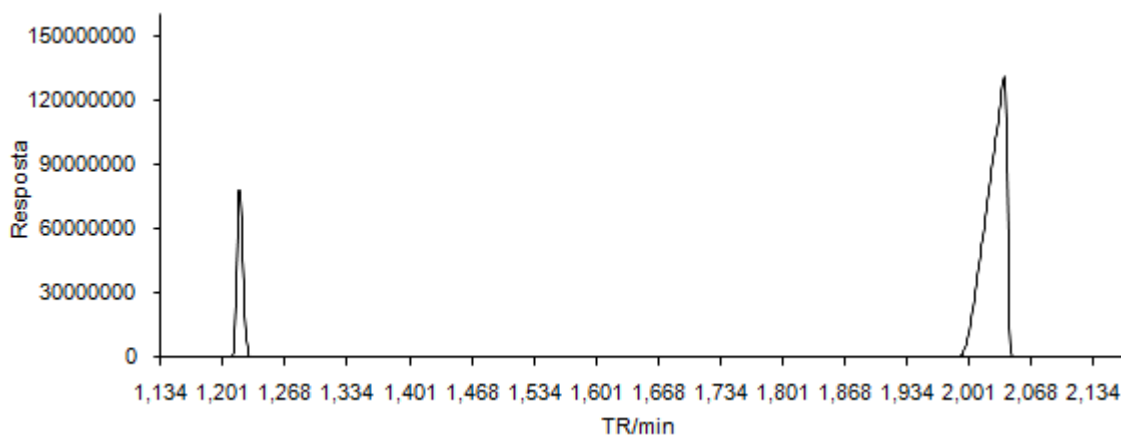
**Tabela M2** – Dados relativos aos padrões de acetona e etanol.

Padrões	$m_{\text{acetona}}$ (g)	$m_{\text{etanol}}$ (g)	$W_{\text{acetona}}$	$W_{\text{etanol}}$
P11	3.0543	3.0135	50.34	49.66
P12	0.9114	5.1165	15.12	84.88
P13	0.6439	5.4266	10.61	89.39
P14	0.3174	5.8457	5.15	94.85
P15	1.8252	4.2976	29.81	70.19
P16	5.2132	0.8966	85.33	14.67
P17	5.4222	0.6309	89.58	10.42
P18	5.7158	0.3319	94.51	5.49
P19	4.3579	1.8222	70.52	29.48
P20	3.7004	2.4521	60.14	39.86

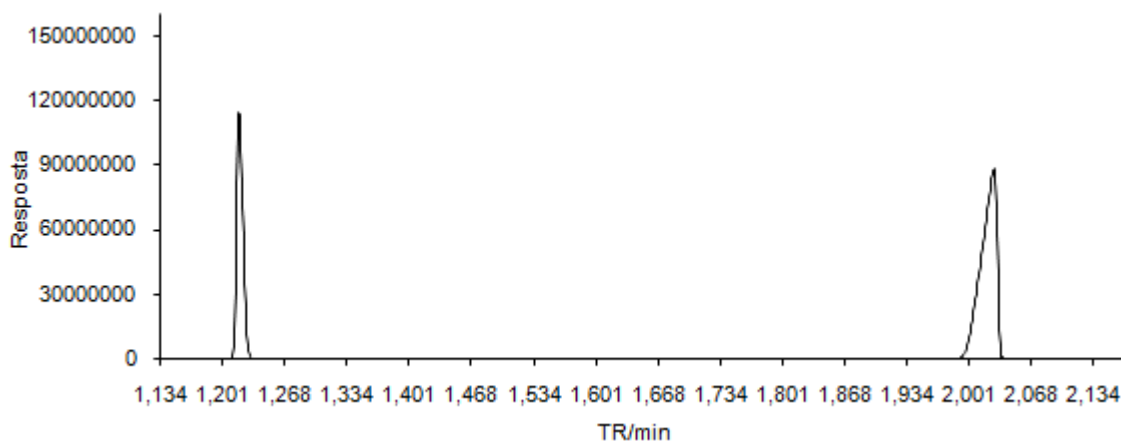
**ANEXO N – CROMATOGRAMAS DE CADA UM DOS PADRÕES (DETECTOR FID).**



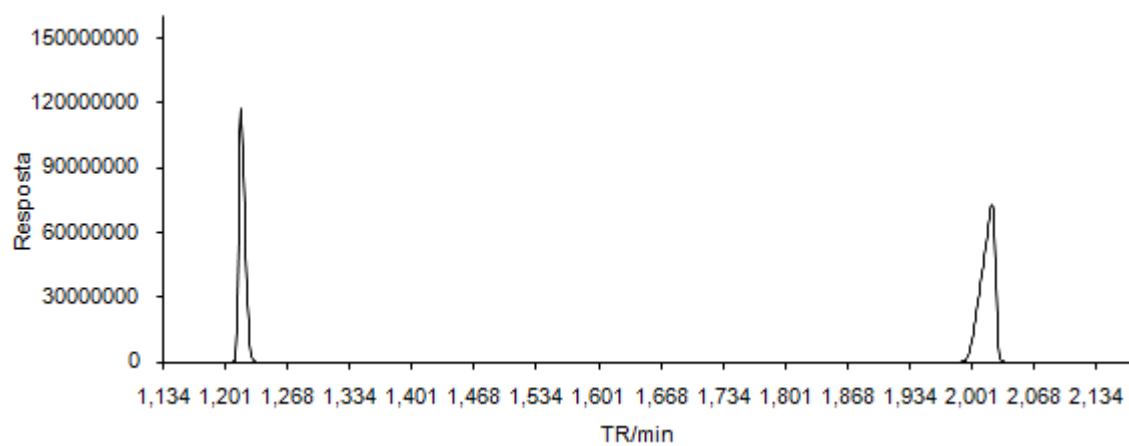
**Figura N1 – Cromatograma do padrão “P1”.**



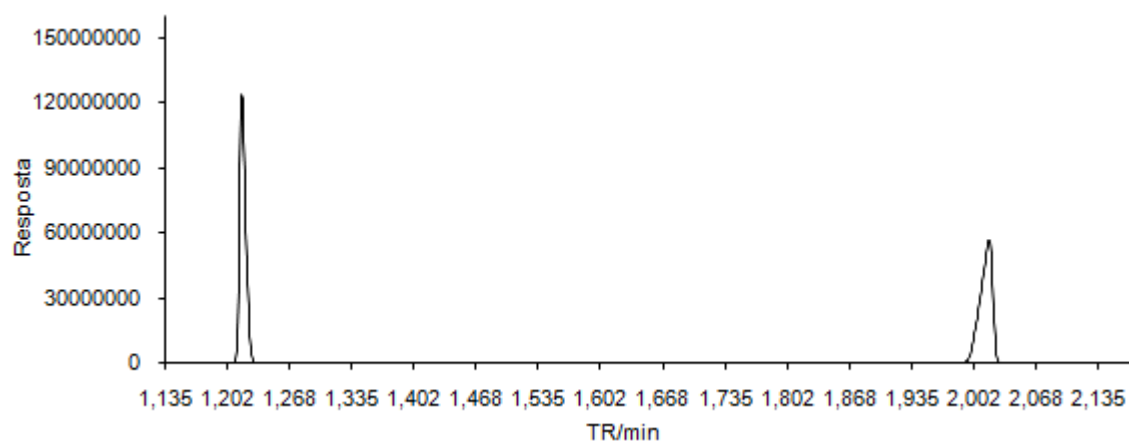
**Figura N2 – Cromatograma do padrão “P2”.**



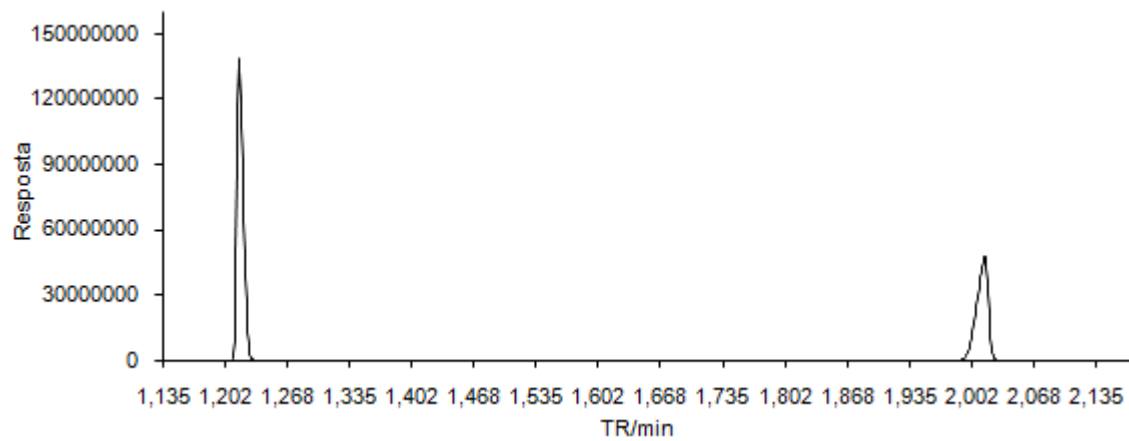
**Figura N3 – Cromatograma do padrão “P3”.**



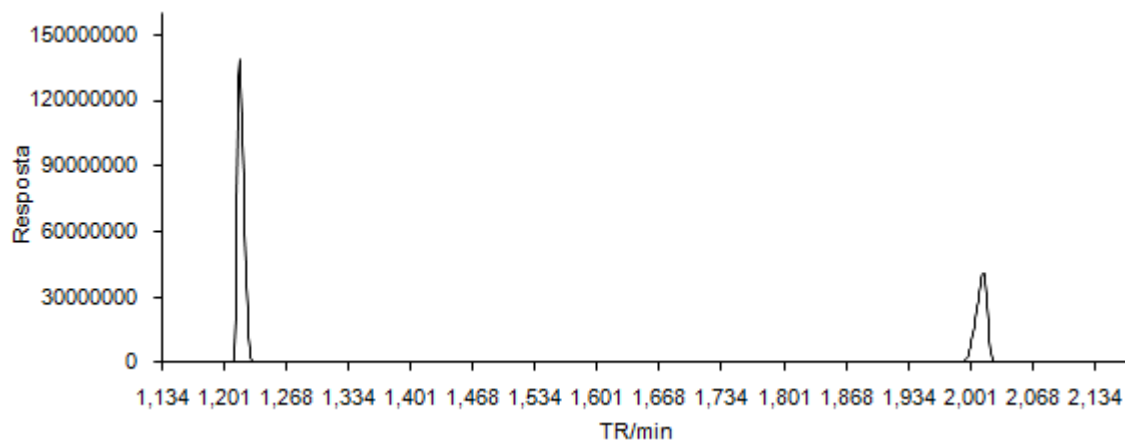
**Figura N4** – Cromatograma do padrão “P4”.



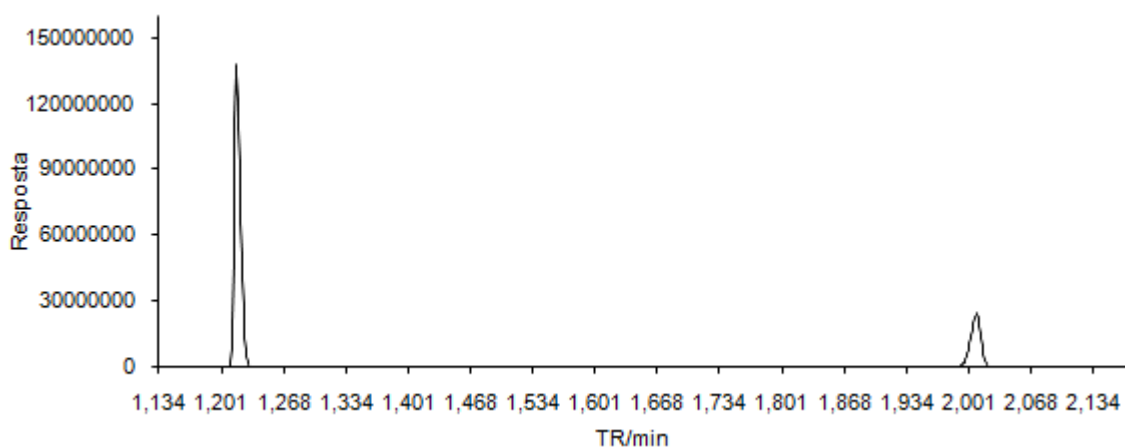
**Figura N5** – Cromatograma do padrão “P5”.



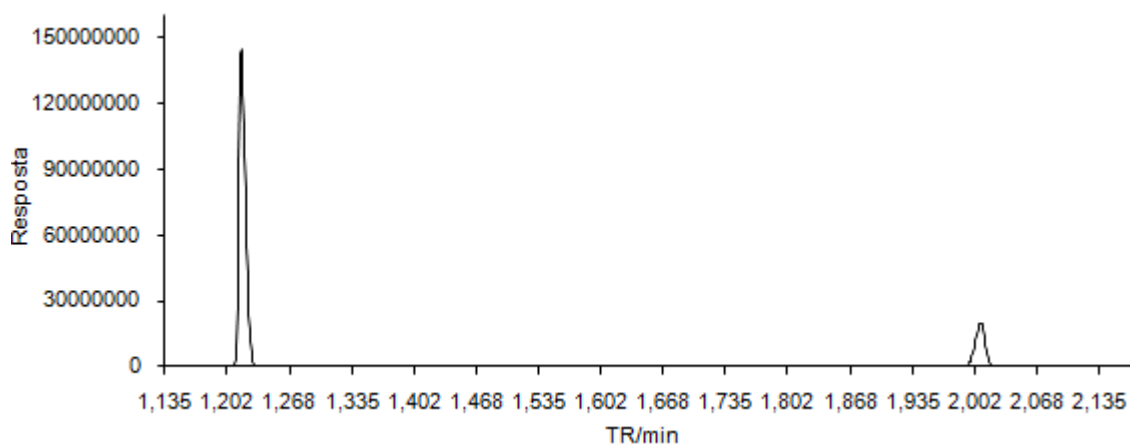
**Figura N6** – Cromatograma do padrão “P6”.



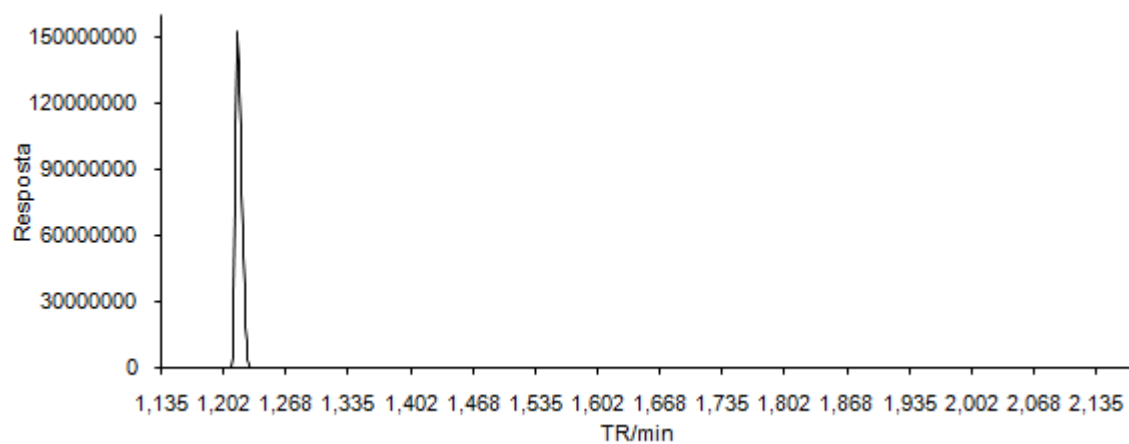
**Figura N7** – Cromatograma do padrão “P7”.



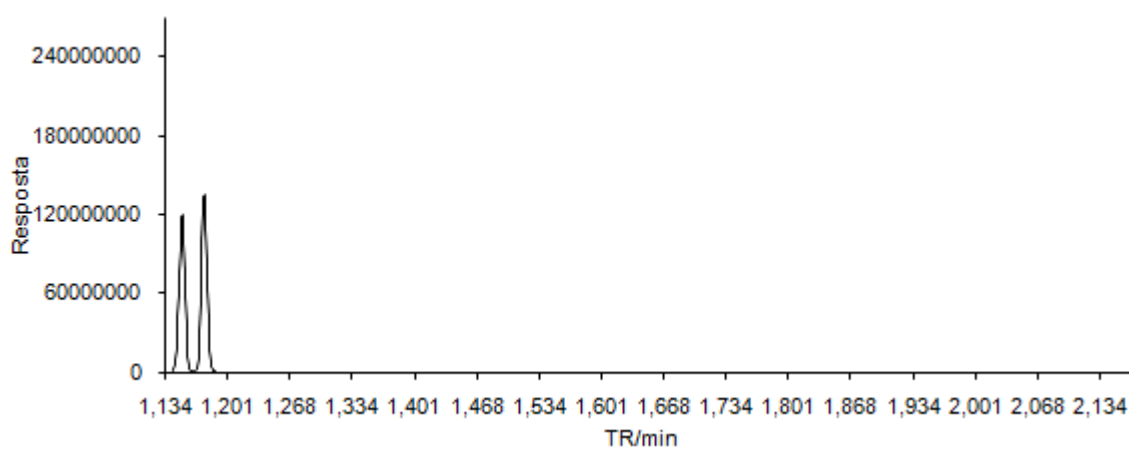
**Figura N8** – Cromatograma do padrão “P8”.



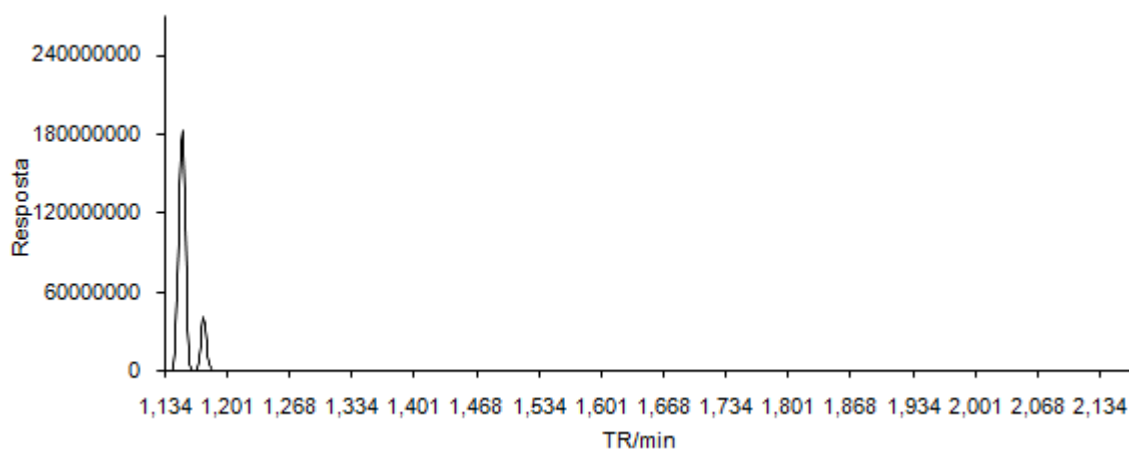
**Figura N9** – Cromatograma do padrão “P9”.



**Figura N10** – Cromatograma do padrão “P10”.

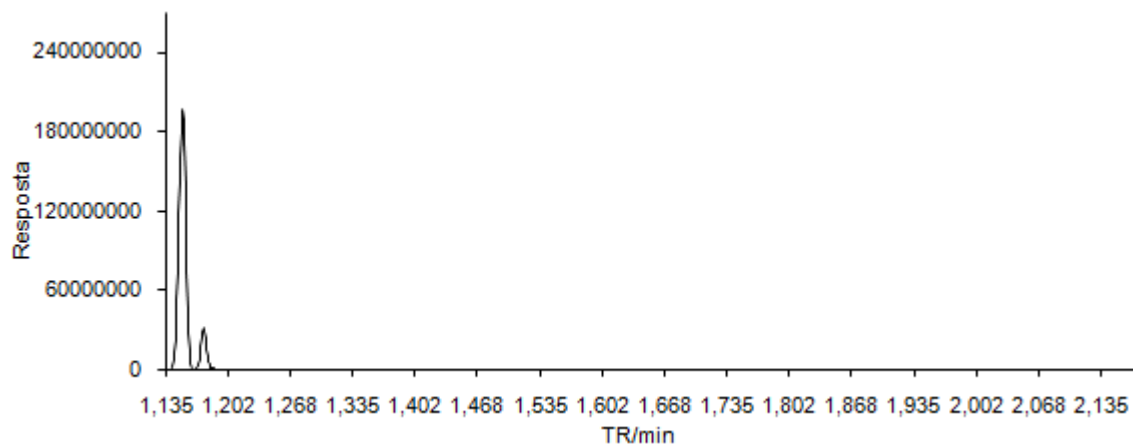


**Figura N11** – Cromatograma do padrão “P11”.

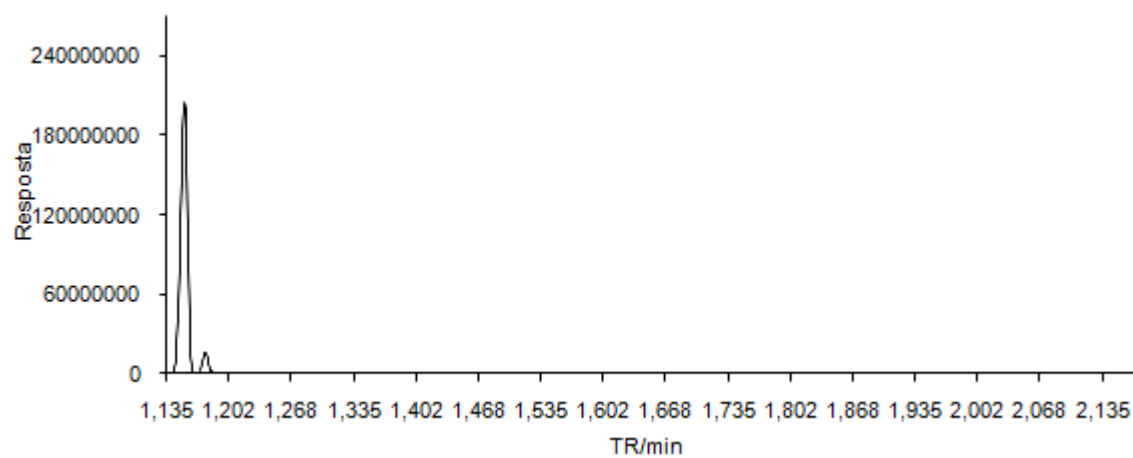


**Figura N12** – Cromatograma do padrão “P12”.

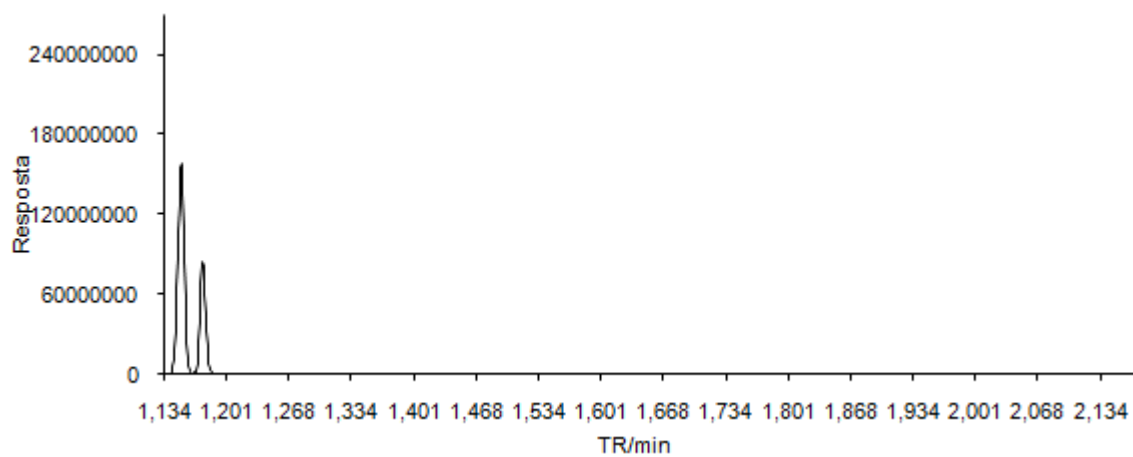




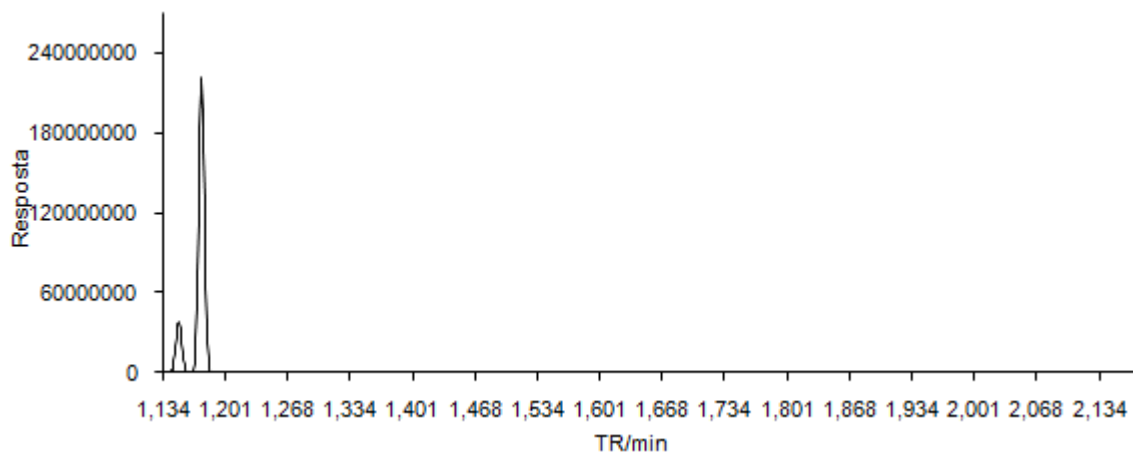
**Figura N13** – Cromatograma do padrão “P13”.



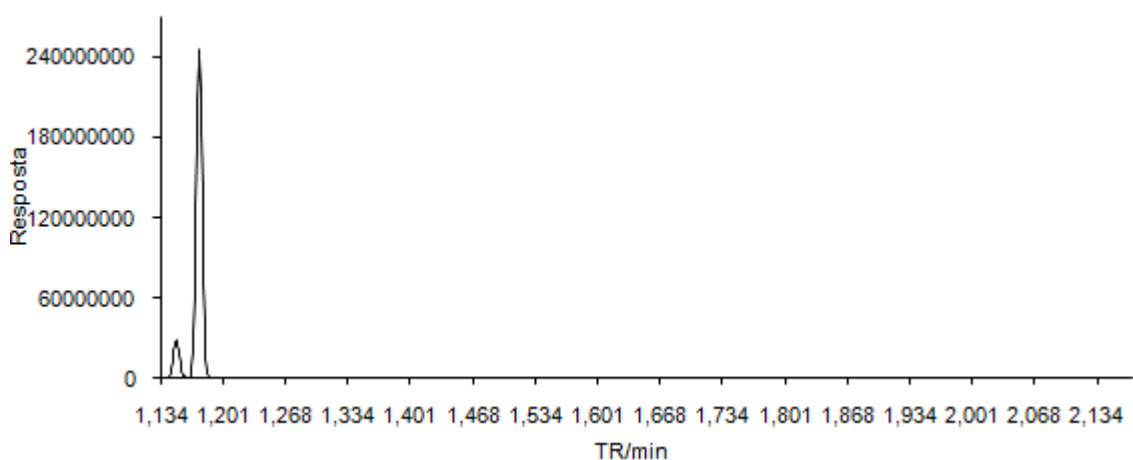
**Figura N14** – Cromatograma do padrão “P14”.



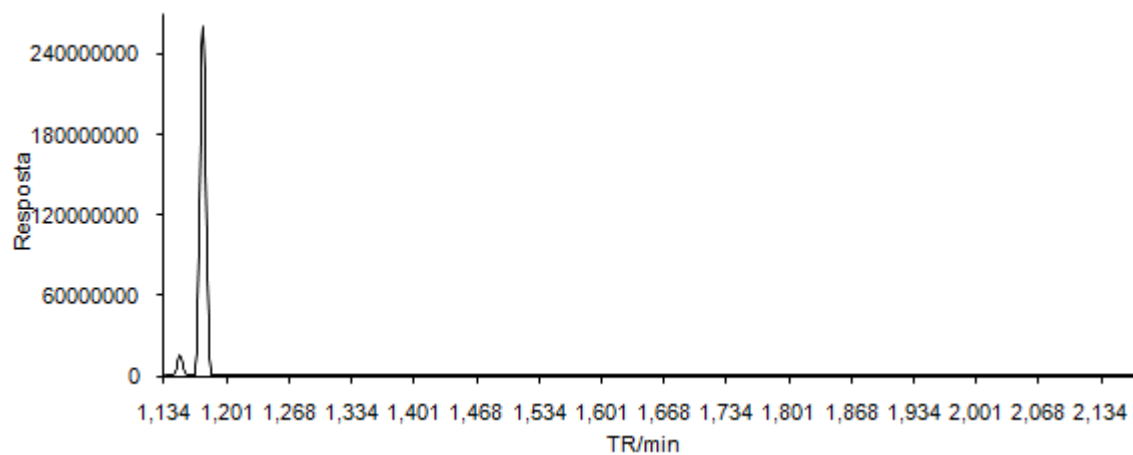
**Figura N15** – Cromatograma do padrão “P15”.



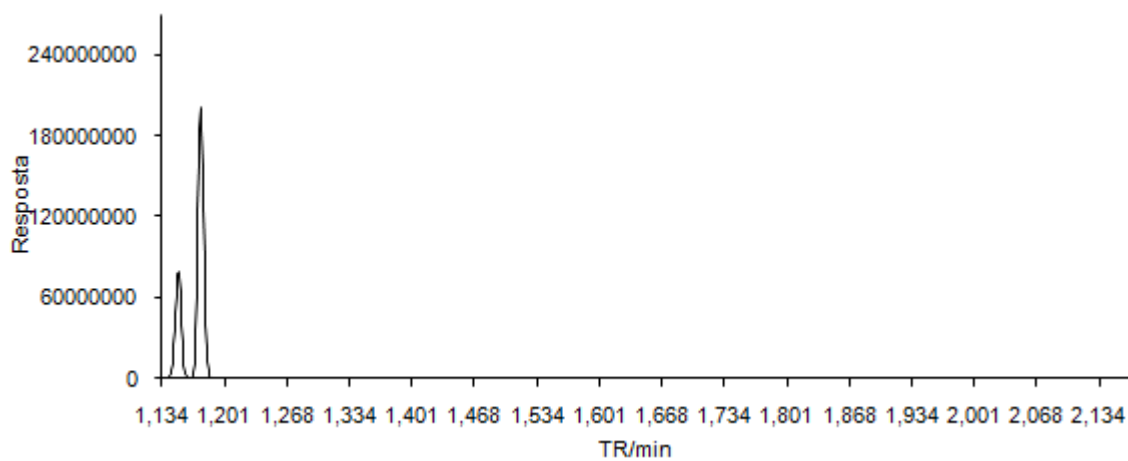
**Figura N16** – Cromatograma do padrão “P16”.



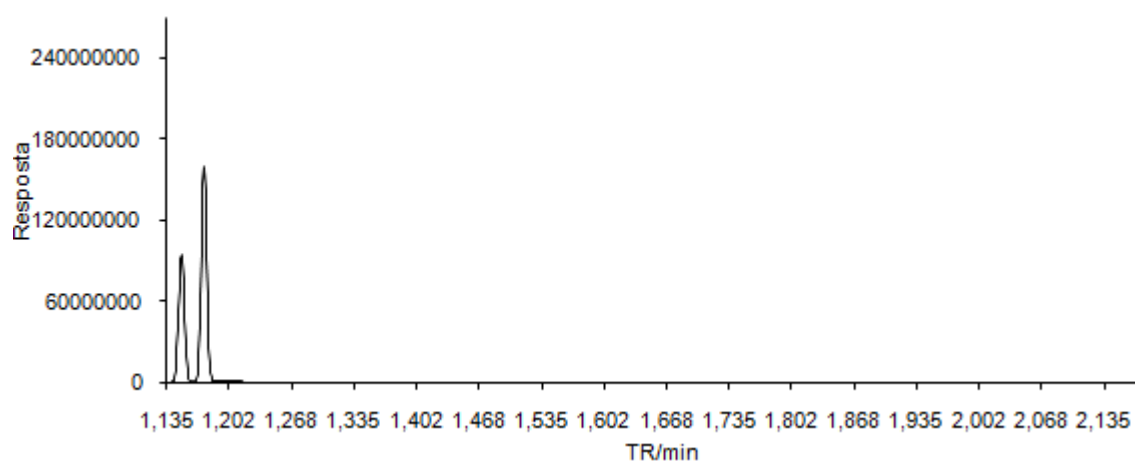
**Figura N17** – Cromatograma do padrão “P17”.



**Figura N18** – Cromatograma do padrão “P18”.



**Figura N19** – Cromatograma do padrão “P19”.



**Figura N20** – Cromatograma do padrão “P20”.

