

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Projecto e Montagem duma Mini-Fábrica para a produção de Éter Dimetílico

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Hugo Silva

FEUP/DEQ



Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientadores na FEUP:	Prof. Adélio Mendes Prof. Domingos Barbosa
Orientador na empresa:	Eng.º Luís Matos

Julho de 2008

Agradecimentos

Terminado este projecto de desenvolvimento resta-me registar os meus sinceros agradecimentos às individualidades que de várias formas contribuíram para que se tornasse numa realidade.

Ao Professor Adélio Mendes pelos desafios cada vez mais complexos que me foi colocando na realização deste trabalho e pelo estímulo e apoio crescente que foi impondo à medida que se caminhava para a conclusão.

Ao Engenheiro Luís Carlos, por todo o conhecimento que me transmitiu numa base de convívio diária e por toda a dedicação, compreensão e amizade patenteadas.

Ao Professor Domingos Barbosa, agradeço o apoio inesgotável, a partilha de saber e as valiosas contribuições para o trabalho.

Ao Gaspar, que partilhou comigo nos laboratórios da FEUP/DEQ o projecto de desenvolvimento, agradeço toda a amizade e apoio que me deu ao longo das várias etapas do projecto, e pelas valiosas contribuições para o trabalho.

Aos meus Pais, e à minha irmã, o meu profundo e sentido agradecimento, por toda a compreensão e força que me transmitiram ao longo deste projecto.

Resumo

O ensino da Engenharia Química na FEUP-DEQ passa por uma forte componente laboratorial e prática; esta componente é essencial a vários níveis, tendo uma grande eficácia na aprendizagem dos alunos [1]. Como tal, pretende-se que a Mini-Fábrica para Produção de Éter Dimetílico (DME) constitua, por si só, um trabalho laboratorial complexo, integrador de conceitos transversais em Engenharia Química; arranque, operação e paragem duma fábrica com integração energética e mássica, contacto com várias operações unitárias e sistemas de controlo, consciência da envolvente social e ambiental no projecto e operação duma unidade fabril.

Este projecto de desenvolvimento tem como principais objectivos o projecto, montagem e teste da unidade reaccional de produção de DME, incluindo o sistema de análise e controlo, e o projecto das colunas de destilação para separação do DME (produto desejado), e do metanol - reagente reutilizado. O sistema reaccional permitiu obter conversões de 75 % de metanol, quando operado a 300 °C e 0,8 MPa, alimentado a um caudal de 10 cm³·min⁻¹. O reactor tem um volume de 0,82 dm³ e o catalisador é uma γ -alumina comercial com pastilhas cilíndricas de diâmetro de 4 mm e comprimento de cerca de 10 mm. O projecto das colunas, devido aos baixos caudais a tratar, considera uma coluna de enchimento para a separação do DME, e uma coluna com uma secção de enchimento e uma secção de pratos para a separação do metanol. Esta última opção teve em consideração as vantagens pedagógicas de os alunos poderem visualizar numa única coluna a operar em condições amenas, os dois tipos principais de colunas.

Concluiu-se que o reactor projectado atinge as conversões desejáveis, apesar do quase desconhecimento inicial da cinética da reacção. No entanto, será necessário melhorar o sistema de controlo de temperatura incluindo uma secção autónoma de vaporização do metanol alimentado. No que diz respeito às colunas de destilação, estas deverão ter um diâmetro de 4 cm. A primeira coluna de destilação deverá ser dividida em duas secções com 20 cm de enchimento estruturado. A segunda coluna irá ter na zona de enriquecimento, constituída por enchimento estruturado DX da *Sulzer*, com uma altura de 32 cm, e na zona de empobrecimento 8 pratos perfurados. Espera-se que a unidade esteja concluída durante o primeiro semestre de 2009 e seja determinante na aprendizagem dos alunos do DEQ e no desenvolvimento das relações internacionais deste departamento.

Abstract

The education of Chemical Engineering in the FEUP-DEQ passes for one laboratorial and practical component; this component is essential to several levels, having a great effectiveness in the learning of the students [1]. As such, it is intended that Mini-Plant for Dimethyl Ether (DME) production constitutes, by itself, a complex laboratorial work, integrator of horizontal concepts of Chemical Engineering; start-up, operation and shutdown of a plant with energy and mass integration, contact with several unit operations and control systems, social and ambient conscience involving the project and the operation of an industrial process.

This development project has as main targets, assembly and test of the reaccional unit for DME production, including the control system and analysis, and the sizing of the distillation columns for separation of the DME (desired product), and of methanol - reactant reused. The reaccional system allowed to get conversions of 75 % of methanol, when operated at 300 °C and 0,8 MPa, fed to a $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. The reactor has a volume of $0,82 \text{ dm}^3$ and the catalyst is pellets of one commercial alumina with 4 mm of diameter and length of about 10 mm. The sizing of the columns, with low flows to treat, considers a structured packing column for the separation of the DME, and a column with structured packing and a plate section for the separation of methanol. This last option had in consideration the pedagogical advantages of the students to be able to visualize in an only column two main types of separation column.

It was concluded that the reactor reaches the desirable conversions, although almost the initial unfamiliarity of the kinetic. However, an autonomous section of vaporization of fed methanol will be necessary to improve the temperature control system. In what it says respect to the distillation columns, these must have a diameter of 4 cm, and the first column of distillation will have to be divided in two sections with 20 cm of structured packing. The second column will have in the one zone, structured packing DX of *Sulzer*, with a height of 32 cm, and in the other 8 perforated plates. It is expected that the unit is concluded during the first semester of 2009, with strong impact on the learning of FEUP-DEQ students, and in the development of the international relations of this department.

Índice

Índice	i
Notação e Glossário	ii
1 Introdução	5
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto	5
1.2 Contributos do Trabalho.....	6
1.3 Organização da Tese	9
2 Estado da Arte	11
3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados	13
4 Conclusões.....	38
Referências	41
Conteúdo em Anexos.....	42

Notação e Glossário

- F Factor para a determinação do HETP das colunas de destilação
- K Parâmetro de ajuste para uma equação de transferência de 1ª ordem com atraso
- K_c Constante de proporcionalidade
- N Número de andares de equilíbrio
- NF Andar de equilíbrio de alimentação
- N_{\min} Número mínimo de andares de equilíbrio
- P Pressão
- P^{sat} Pressão de saturação
- Q Caudal molar
- Q_k Parâmetro de área no método UNIFAC
- R Razão de refluxo
- R_k Parâmetro de volume no método UNIFAC
- R_{\min} Razão de refluxo mínima
- T^{eb} Temperatura de ebulição
- T_{FID} Temperatura de funcionamento do detector de cromatografia FID
- T_{TCD} Temperatura de funcionamento do detector de cromatografia TCD
- u_o Velocidade superficial de gás
- X Conversão
- x Fracção molar
- x_B Fracção na corrente de base das colunas de destilação
- x_D Fracção de um dado componente na corrente de topo das colunas de destilação
- x_i Fracção de componente no estado líquido
- y_{H_2O} Fracção de água injectada no cromatógrafo de fase gasosa
- y_i Fracção de componente no estado de vapor

y_{met} Fracção de metanol injectada no cromatógrafo de fase gasosa

Z_F Fracção molar na alimentação

Letras gregas

α Volatilidade relativa

γ Coeficiente de actividade

τ_{mk} Parâmetro de interacção energética do método UNIFAC

γ^C Coeficiente combinatório no método UNIFAC

γ^R Coeficiente de contribuição residual do método UNIFAC

θ Parâmetro da equação de *Underwood*

$\theta_{contr.}$ Parâmetro de atraso da função de transferência

ρ_g Densidade de gás

τ Parâmetro da função de transferência

τ_d Parâmetro derivativo

τ_i Parâmetro integrativo

Índices

i Índice referente ao tipo de componente

k Índice referente ao número de iteração no cálculo da temperatura de uma mistura reaccional

Lista de Siglas

DX Tipo de enchimento

FUG Método de *Fenske-Underwood-Gilliland*

HETP Altura equivalente de prato teórico

HK Componente chave-pesado

LK Componente chave-leve

RadFrac *Rigorous Fractionation*

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

O ensino de Engenharia Química deve passar por uma forte componente laboratorial e prática, que para além de objectivos mais específicos, deverá permitir que os alunos desenvolvam “competências de manipulação de instrumentos, uso de técnicas no âmbito do curso e discussão crítica de resultados. Deverá permitir ainda o desenvolvimento de competências de trabalho em equipa, de cooperação, de disciplina, de comunicação escrita e oral, interiorização duma base de conhecimento e validação experimental de conhecimentos teóricos adquiridos” [1].

A abordagem integrada de diferentes disciplinas e o estudo de casos práticos da Indústria Moderna tem um papel relevante na consolidação de competências adquiridas no curso de Engenharia Química. O distanciamento entre os conhecimentos ministrados e a realidade objectiva em que aspiram ver-se envolvidos é frequentemente reportado pelos alunos. O presente projecto tem como objectivo o desenvolvimento de um trabalho experimental complexo - Mini-Fábrica de produção de éter dimetílico, integrador de conceitos essenciais no âmbito da engenharia química. A execução deste trabalho laboratorial envolve competências leccionadas nas disciplinas de Engenharia das Reacções, Processos de Separação, Dinâmica e Controlo de Processos, Métodos Instrumentais de Análise do curso de engenharia química da FEUP-DEQ, que deverão estar presentes de forma integrada. A unidade fabril dispõe de integração energética e mássica, fazendo com que as etapas de arranque, operação e paragem sejam bastante distintas. Para além das competências técnico-científicas mencionadas, este trabalho experimental deverá envolver a consciência da produtividade duma unidade fabril, da eficiência dos processos e das envolventes ambiental e social. Finalmente, este trabalho deverá permitir a iteração dos alunos da FEUP-DEQ com alunos de outras Universidades, na realização de uma trabalho que se espera ser extremamente motivador e fonte de grande aprendizagem.

1.2 Contributos do Trabalho

O trabalho laboratorial é algo que se pressupõe esteja presente nos conteúdos de ensino em ciências naturais e tecnológicas e neste caso particular em Engenharia Química [2]. Uma característica comum às aulas laboratoriais é que são centradas nos alunos e na sua aprendizagem. O comportamento dos alunos passa geralmente pela recolha e análise de dados, pelo alcançar de conclusões, e pelo envolvimento em actividades individuais ou de grupo. As competências de base a adquirir numa aula laboratorial envolvem a aprendizagem na interpretação e execução dos passos presentes num protocolo, o trabalhar de forma eficiente e segura, a interiorização de aptidões técnicas na manipulação de equipamento, a recolha e processamento de dados, e a descrição experimental através de relatórios [3]. As competências laboratoriais de nível superior envolvem a planificação de experiências, a preparação de protocolos, análise crítica de resultados e literatura, formulação de hipóteses, comunicação escrita e oral, e trabalho em equipa [3].

Existe uma necessidade em definir objectivos para que o trabalho laboratorial possa ter uma contribuição específica e significativa, capitalizando a sua forma única de ensino. No que diz respeito a outros métodos de ensino o trabalho laboratorial distingue-se de acordo com os seguintes pontos [4]:

- Estabelece a ligação da lacuna existente entre a teoria e a prática, consolidando a compreensão teórica de conceitos que constituem o plano curricular de um dado curso;
- Proporciona o treino de competências técnicas, em particular o desenvolvimento de técnicas de manuseamento de equipamento. Como objectivo auxiliar e importante, o trabalho laboratorial deve constituir uma plataforma no desenvolvimento e na inserção de atitudes profissionais. As competências mais genéricas de observação, raciocínio, resolução de problemas, trabalho em equipa, recolha de dados e apresentação de trabalho escrito e oral, são factores de igual importância;
- Fornecer experiência no sentido de se fazer ciência, desenvolvendo competências práticas, científicas e de resolução de problemas. A aula prática laboratorial pode envolver o estabelecer de teste de hipóteses, existindo um elemento de questionamento ou de reflexão do método científico, ou de aspectos como a precisão e a exactidão.
- Acarreta benefícios sociais, no sentido de proporcionar uma aproximação entre alunos, e entre docentes e alunos, derrubando barreiras de comunicação e enaltecendo a troca de pontos de vista e de raciocínios.

Entre os principais factores que contribuem para a motivação dos alunos, estão presentes os seguintes [9]:

- Executar uma actividade que apresente resultados;
- Orientação no sentido de obter um produto final;
- Problemas e contextos profissionais;
- Equipamento moderno e eficiente;
- Descuberta;
- Problemas com solução aberta;
- Imprevisibilidade;
- Competição entre grupos;
- Cooperação e interacção social;
- Novidade e inovação;
- Desafio, equilibrado com objectivos realistas e probabilidade de sucesso;
- Envolvimentos de elementos que não são habituais ou esperados na aula (profissionais no activo, alunos de anos de curso diferentes, entre outros).

O uso dos tópicos anteriores permite uma definição da experiência laboratorial, tendo em conta os objectivos a alcançar, considerando os conhecimentos técnicos e o elevado grau de motivação que se pretendem que os alunos aprendam.

A aprendizagem activa é definida como a procura de significados e compreensão, uma maior responsabilização por parte do aluno para aprender, uma preocupação não só com o conhecimento mas também com competências de execução, uma aproximação do plano curricular à perspectiva duma futura carreira profissional e posição social. Estes factores são extremamente valorizados pelos especialistas em educação, pela qualidade, transferibilidade e profundidade, que proporcionam à experiência de aprendizagem [9].

A Mini-Fábrica para a produção de DME - éter dimetílico, é uma experiência laboratorial que engloba conteúdos multidisciplinares presentes no plano curricular do curso de Engenharia Química. Constitui-se como uma experiência que auxilia a resolução de problemas e a formulação de estratégias, para disciplinas que se encontram nos últimos anos do plano curricular do MIEQ, nomeadamente as de projecto. Além disso, permite a inserção de novas problemáticas que não têm uma forte presença no plano curricular e que apesar disso são de importância na formação base dum engenheiro químico, tais como: o aumento de escala (*scale-up*) de um processo de produção; arranque, operação e paragem duma fábrica com

integração energética e mássica e o contacto com várias operações unitárias e sistemas de controlo.

O uso da Mini-Fábrica enquanto ferramenta de ensino/aprendizagem possibilita a inclusão de competências laboratoriais de nível elevado, sendo flexível à elaboração de procedimentos experimentais, estratégias e formulação de hipóteses por parte dos alunos, com diferentes perspectivas e fins pedagógicos. Estes objectivos podem ser centrados nas competências técnicas ou em factores de motivação dos alunos. Entre os factores que são reconhecidos como contributivos à motivação, são de realçar a orientação no sentido de obter um produto final (DME), a presença de problemas com solução aberta, a novidade e a inovação, e os problemas e contexto profissionais.

Por outro lado, o DME é um produto com grande relevância industrial e que tem recebido uma atenção redobrada nos últimos anos. A principal aplicação industrial do DME é como propelente em aerossóis. No entanto, novas aplicações têm sido identificadas no sector energético, sector de grande relevância actual. Com o objectivo de aumentar os níveis de produção e redução de custos para a aplicação no sector energético, empresas como a *JFE Holdings* (Japão), *Air Products and Chemicals* (Estados Unidos da América) e a *Haldor Topsoe* (Dinamarca), desenvolveram tecnologia de produção de DME a partir de gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogénio). Nas aplicações energéticas destaca-se o seu uso como alternativa ao diesel e o facto de poder ser combinado ou usado como substituto do LPG (*liquefied petroleum gas*), sem modificação dos mecanismos e infra-estruturas de transporte, na medida em que é sujeito às mesmas condições de armazenagem. A produção de DME pode ser feita via desidratação de metanol, sendo o método utilizado actualmente pelas empresas que o fabricam para a aplicação como propelente. A produção mundial é cerca de 150 000 toneladas por ano [6, 8, 11].

1.3 Organização da Tese

No capítulo 1 é feito o enquadramento do projecto e o estado actual da técnica é apresentado no capítulo 2.

A descrição técnica e discussão de resultados são abordadas no capítulo 3, sendo este o capítulo mais extenso da tese. Neste capítulo é feita uma breve descrição do processo de produção de DME, com as correntes envolvidas e unidades processuais. Posteriormente, é efectuada uma apresentação da montagem da instalação experimental, tendo esta incidido sobre a etapa reaccional do processo de produção de DME, incluindo sistema de controlo e método analítico em cromatografia de fase gasosa. As últimas secções deste capítulo são referentes aos resultados experimentais obtidos na alimentação ao reactor e ao projecto das colunas de destilação.

O capítulo 4 é reservado para as conclusões, onde se resume os resultados obtidos do projecto elaborado, e as vantagens que este projecto de desenvolvimento teve para a FEUP-DEQ.

2 Estado da Arte

No departamento de Engenharia Química da FEUP, os trabalhos laboratoriais presentes na disciplina de PEQVI (Práticas de Engenharia Química VI) são os seguintes: adsorção em leito fixo, dinâmica de fluidos assistida por computador, ultrafiltração, controlo PID, polimerização em emulsão, queima de partículas em leito fluidizado e oxidação química com reagente de Fenton. A Mini-Fábrica de DME permite a inserção de um maior número de operações unitárias, incluindo processos de separação com colunas de destilação, o que não se verifica nos trabalhos experimentais actualmente existentes.

O *Imperial College* em Londres, é um exemplo de uma instituição de ensino em que o plano curricular de Engenharia Química contempla como método de ensino, aulas laboratoriais de processos industriais à escala piloto [5]. O primeiro contacto dos alunos com esta metodologia de ensino consiste numa operacionalização segura da experiência, abordando estratégias de arranque e paragem do processo de produção, que estão dependentes da análise do sistema de controlo. Segundo o director de licenciatura em Engenharia Química do *Imperial College*, estas aulas permitem o desenvolvimento de estratégias de raciocínio na resolução de problemas comuns em contexto profissional. Os alunos podem também constatar a multiplicidade de soluções viáveis para um problema em causa, sendo umas melhores que outras, e nesse caso a sua avaliação dependente da capacidade de rentabilização segura do processo [5].

A *Armfield* e a *G.U.N.T.*, empresa Inglesa e Alemã respectivamente, tem como uma das áreas de actividade o desenvolvimento de módulos laboratoriais de ensino em Engenharia. Líderes europeus neste sector são responsáveis pela venda de instalações de simulação de processos, e entre o seu *portfolio* encontram-se exemplos de processos industriais à escala piloto. Nesta perspectiva, é reconhecido o valor acrescentado desta metodologia de ensino, já que entre os seus clientes estão instituições de ensino superior.

No médio oriente, a *Edutech* é uma empresa que estabelece uma parceria com a *Armfield*, tendo o mesmo objecto de actividade. Segundo um artigo publicado na *Oil & Gas Middle East*, os representantes da empresa comentam a questão da procura crescente de instalações à escala piloto. Estas instalações são usadas com o fim de investigação e formação de operadores processuais. Num recente evento, *Getenergy 2008*, a *Edutech* anunciou um novo produto para formação de operadores processuais que teve grande aceitação por parte das empresas do sector do petróleo e gás que visitaram a exposição. Na óptica do ensino é de destacar que ainda neste artigo os representantes da *Edutech* afirmam que o programa de formação processual à escala piloto que desenvolveram, possibilita uma redução do tempo de

aprendizagem em cerca de 40% e entre 40% a 70% melhor compreensão do processo comparativamente com metodologias de ensino tradicionais [12].

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

3.1 Descrição do Processo

O diagrama processual (*flowsheet*) da Mini-Fábrica para a produção de DME a partir de metanol encontra-se representado na Figura 3.1. O diagrama apresenta a sequência das unidades processuais onde ocorrem as operações unitárias do processo de produção de DME.

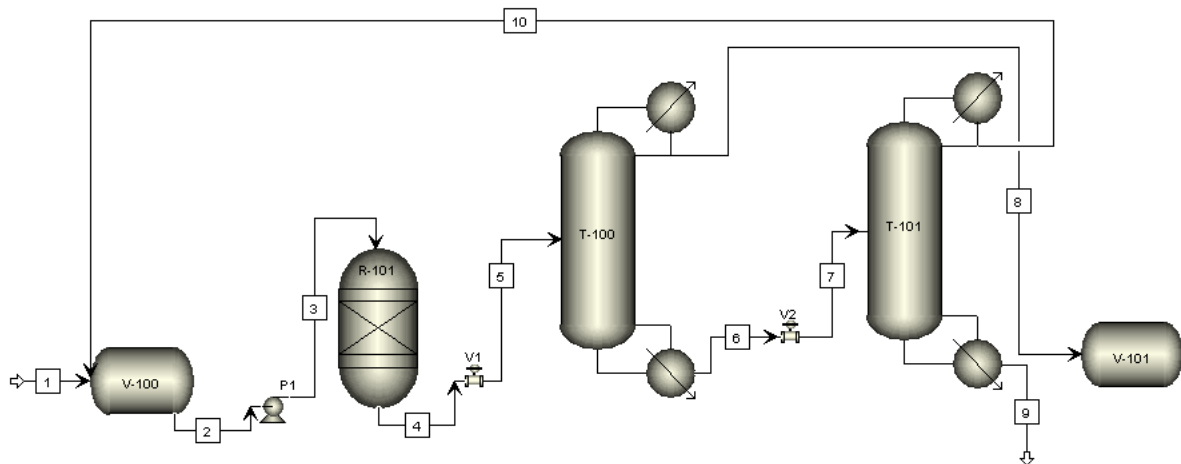


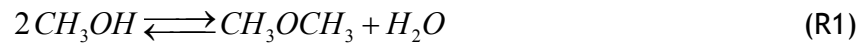
Figura 3.1 - Diagrama Processual da Mini-Fábrica de DME.

Legenda da Figura 3.1:

- R-101 - Reactor catalítico de leito fixo;
- T-100 - Coluna de destilação para separação do DME;
- T-101 - Coluna de destilação para reciclagem de metanol;
- V-100 - Reservatório de alimentação ao reactor R-101;
- V-101 - Reservatório de armazenagem de DME;
- V1 - Válvula de redução de pressão;
- V2 - Válvula de redução de pressão;
- P1 - Bomba de alimentação de metanol;

A corrente 2, de alimentação ao reactor de leito fixo, resulta da junção da corrente de reciclagem de metanol, corrente 10, com o metanol puro fornecido pelo reservatório V-100.

No reactor de leito fixo dá-se a produção de DME a partir da reacção de desidratação do metanol:



O catalisador utilizado, a γ -alumina, tem um óptimo de actividade para a reacção referenciada, em condições de temperatura de 250 °C a 400 °C e pressões até 18 bar [13].

Após a passagem por uma válvula de redução de pressão e após a diminuição da temperatura da corrente 4, a corrente de saída do reactor é alimentada à coluna de destilação T-100 (corrente 5), cuja pressão de funcionamento são 10 bar. Nesta coluna ocorre a separação do DME (produto desejado) dos restantes componentes: água e metanol. Nesse sentido, a corrente de topo, corrente número 8, é constituída essencialmente por DME, que é armazenado no reservatório V-101. A corrente de base, corrente 6, constituída por metanol e água, passa por uma válvula de redução de pressão e é alimentada à coluna T-101 (corrente 7), que funciona à pressão atmosférica. Nesta resultam duas correntes, a número 10, mencionada anteriormente, e a número 9 que é referente a praticamente toda a água que produzida na reacção 3.1.

3.2 Instalação Experimental

A instalação experimental da Mini-Fábrica é composta por distintas unidades processuais, tendo este projecto de desenvolvimento incidido na etapa reaccional, com respectivo sistema de controlo de pressão e temperatura, e o método de análise da corrente de saída do reactor, através de um cromatógrafo de fase gasosa. Como problema da etapa reaccional destaca-se o aquecimento do reactor até pelo menos 300 °C, sendo este valor de temperatura e a potência necessária para o atingir, o limiar do funcionamento das resistências. Foram contactados vários fornecedores, tendo-se optado, numa fase inicial de experimentação, por cobrir toda a área lateral do reactor com duas resistências em fibra de vidro, com uma potência de 520 W, capaz de atingir mais de 400 °C a uma temperatura ambiente de cerca de 20 °C. De modo a acelerar a etapa de aquecimento do reactor e minimizar a dissipação de calor para o exterior, envolveram-se as resistências com uma placa de lã de rocha com 3 cm de espessura, revestida a folha alumínio.

A instrumentação utilizada no sistema de monitorização e controlo do reactor foi: um sensor de pressão relativa (*Keller, 21 SC 1/4', 0-25 bar*), um termopar tipo K com 25 cm de comprimento e 3 mm de diâmetro (*RS Amidata, 397-1270, 0-1100 °C*) ligado a um transmissor (*Status Instruments, SEM104/TC, 0-1000 °C*), fonte de alimentação (*Traco Power, TXL 060-0524DI, 24V*), resistências de fibra de vidro (*Falc, 627.0626.20, 520 W*) ligadas a um relé de estado sólido (*Omron, G3NA-210B-UTU5, 5-24 VDC*), placa de aquisição (*National Instruments, NIUSB-6008*) ligada a PC e interface gráfica construída em linguagem de programação *Labview*. Na Figura 3.2 é apresentado o algoritmo de controlo por retro-alimentação negativa aplicado no programa em *Labview*, sendo $y_r(s)$ é a variável de referência, $e(s)$ é o erro calculado pela diferença entre as variáveis de referência e a medida $y(s)$ e $u(s)$ a resposta do sistema de controlo que actua sobre o processo.

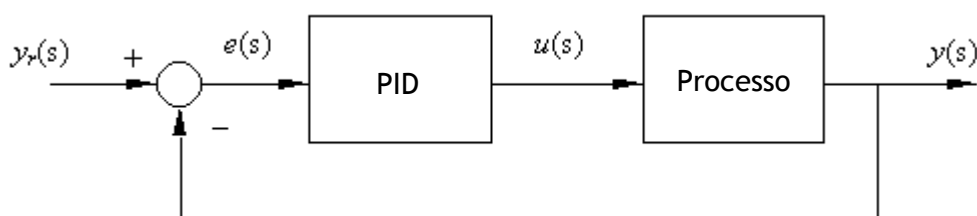


Figura 3.2 - Controlo PID por retro-alimentação negativa.

Dependendo do erro na temperatura, diferença entre a variável medida e a variável estabelecida (*setpoint*) pelo utilizador no programa de controlo em *LabView*, o relé é accionado, fechando ou abrindo o circuito à frequência do sinal digital que recebe da placa de aquisição de dados. Esta etapa experimental teve como objectivo principal a sintonização do controlador da temperatura do reactor, com um patamar bem definido, sem oscilações.

O método de análise da corrente de saída do reactor revelou-se como a principal dificuldade da montagem experimental, isto por se usarem diâmetros de tubagem de 1/16” na ligação da corrente de saída do reactor ao cromatógrafo de fase gasosa. Note-se que a passagem de fluido quente num tubo com estas características origina uma diminuição significativa da temperatura, no caso de não serem tomadas medidas adicionais, tais como o seu aquecimento e isolamento. Desta forma, apesar da corrente à saída do reactor estar a 300 °C, o principal problema no sector tubagem pós reactor e pré coluna cromatográfica é a condensação.

Na Figura 3.3, encontra-se a instalação experimental acima descrita, incluindo a válvula de redução de pressão da corrente de saída do reactor. A válvula V1 possui duas saídas, uma para o cromatógrafo e outra para a coluna de destilação T-100.

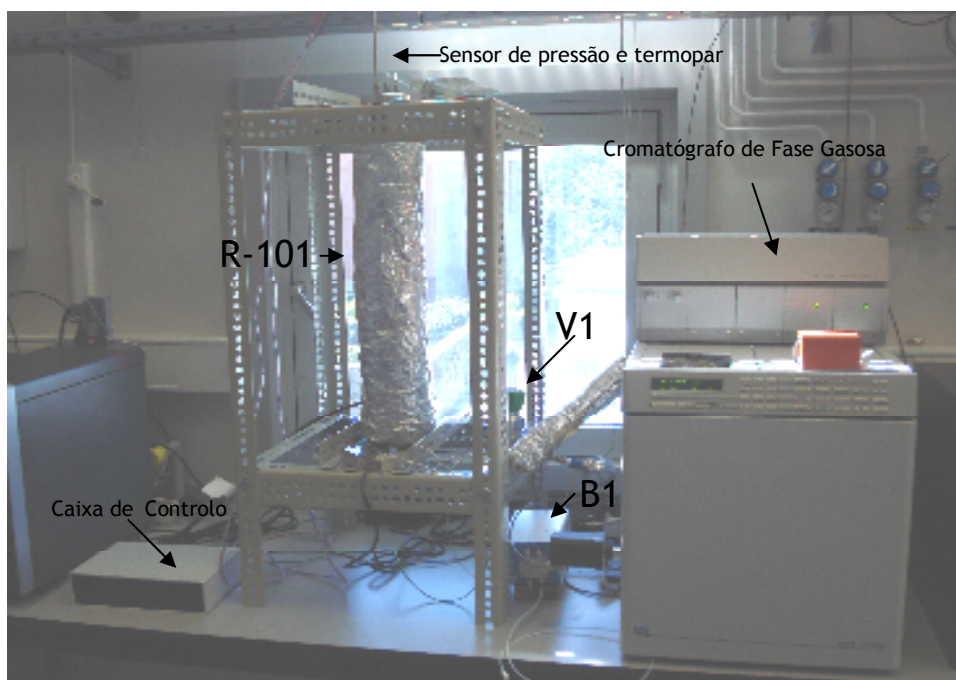


Figura 3.3 - Instalação experimental da Mini-Fábrica (ver Figura 3.1).

A aquisição e monitorização de dados do sistema de controlo e a análise cromatográfica foram efectuados no mesmo computador (Figura 3.4).



Figura 3.4 - Computador para aquisição de dados.

3.3 Calibração do Cromatógrafo de Fase Gasosa

Utilizou-se um cromatógrafo de fase gasosa da marca *Dani*, modelo *GC 1000*, com injector *split/splitless*, coluna capilar com 60 m e 0,25 mm de diâmetro (ValcoBond VB-WAX G06025-025A), equipado com detectores TCD (*Thermal Conductivity Detector*) e FID (*Flame Ionization Detector*) em série, para determinar a conversão experimental à saída do reactor. Este método instrumental de análise será também utilizado, numa fase posterior, para analisar as correntes de saída das colunas de destilação, nomeadamente a de reciclagem de metanol e a pureza de DME.

Numa primeira fase, a calibração do cromatógrafo foi feita por injeção manual de padrões com uma seringa da marca *Hamilton* e capacidade 5 μL . A metodologia adoptada permitiu afinar as condições de funcionamento do cromatógrafo, no sentido de se obter uma separação perfeita dos dois componentes injectados, água e metanol. Os padrões injectados não continham DME, dado o seu baixo ponto de ebulição ($-25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Efectuada a calibração, adoptou-se um procedimento de operação da unidade experimental, que se aproximasse das condições de injeção. Ao cromatógrafo foi adaptada uma válvula automática de duas posições. Numa das posições, a válvula injecta 10 μL de

amostra na coluna. A injeção automática minimiza o erro associado ao operador, melhorando a reprodutibilidade.

Prepararam-se padrões da mistura metanol/água, por ordem crescente do ponto de ebulição da mistura. Os padrões foram alimentados ao cromatógrafo recorrendo à bomba B1, a um caudal de $0,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. De forma vaporizar e a evitar a condensação do fluido circulante procedeu-se ao aquecimento e isolamento da tubagem de entrada no cromatógrafo. Dado o reduzido diâmetro da tubagem (1/16") utilizou-se uma resistência em formato de cordão revestida a silicone com 75 W de potência (Figura 3.5).



Figura 3.5 - Resistência para aquecimento do percurso de tubagem de 1/16 polegadas de diâmetro, que estabelece a ligação ao cromatógrafo de fase gasosa.

Dada as limitações da resistência (limite operacional de temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$) e de forma a poder controlar a temperatura de vaporização ($150 \text{ }^\circ\text{C}$), instalaram-se mais um relé de estado sólido, ao qual se encontrava ligada a resistência e um termopar. Na Figura 3.6 é apresentado o percurso final de tubagem de ligação ao cromatógrafo.



Figura 3.6 - Solução aplicada para evitar condensação da amostra no tubo de entrada no cromatógrafo.

Apesar das medidas tomadas, os padrões com 30 % ou mais de água em fracção volúmica, não se vaporizaram totalmente. Esta limitação poderia ser resolvida se fosse instalada uma resistência de maior potência e um isolamento mais eficiente, no entanto, no período útil do projecto seria impossível receber essa encomenda. Como tal, efectuou-se a calibração com padrões até 75 % de metanol e o restante de água. O cromatógrafo foi equipado com dois detectores em série, um TCD (*thermal conductivity detector*) e um FID

(*flame ionization detector*). Nas Figura 3.7 e 3.8 encontram-se representadas as rectas de calibração para a água e metanol, respectivamente.

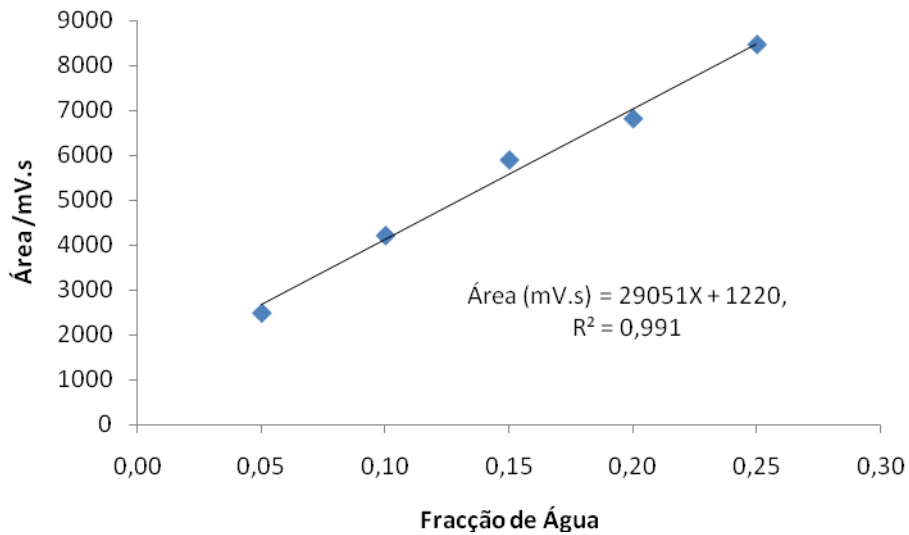


Figura 3.7 - - Recta de calibração para a água detectada no TCD.

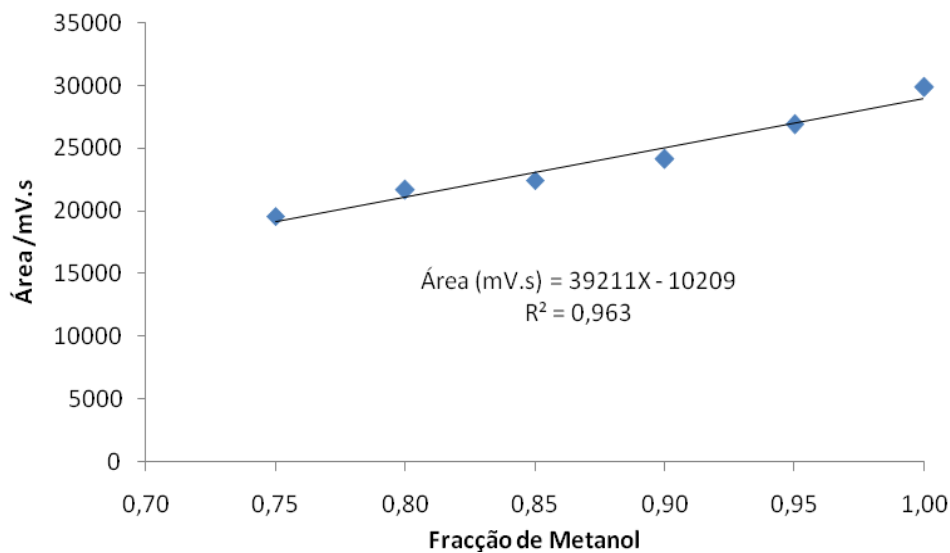


Figura 3.8 - Recta de calibração para o metanol detectado no TCD.

Analisando as Figuras 3.7 e 3.8, conclui-se que a recta de calibração de metanol tem um coeficiente de determinação baixo. Para efeitos de cálculos de conversão poder-se-ia usar unicamente a recta da água, admitindo que a fracção molar de DME seria igual, o que se confirma estequimetricamente. No entanto, optou-se por usar também valores da recta de metanol, já que apesar da incerteza associada, em condições experimentais é pouco provável a obtenção de fracções de DME e água iguais.

As condições de funcionamento determinadas do cromatógrafo foram as seguintes:

- Temperatura do forno: 110 °C;
- Temperatura dos detectores:
 - $T_{FID} = 200$ °C;
 - $T_{TCD} = 200$ °C;
- Caudal de gás de arrasto (Hélio): 0,3 ml·min⁻¹;

Na Figura seguinte está representado um padrão com 85% de metanol e o restante em água, onde é possível constatar a separação eficiente dos picos.

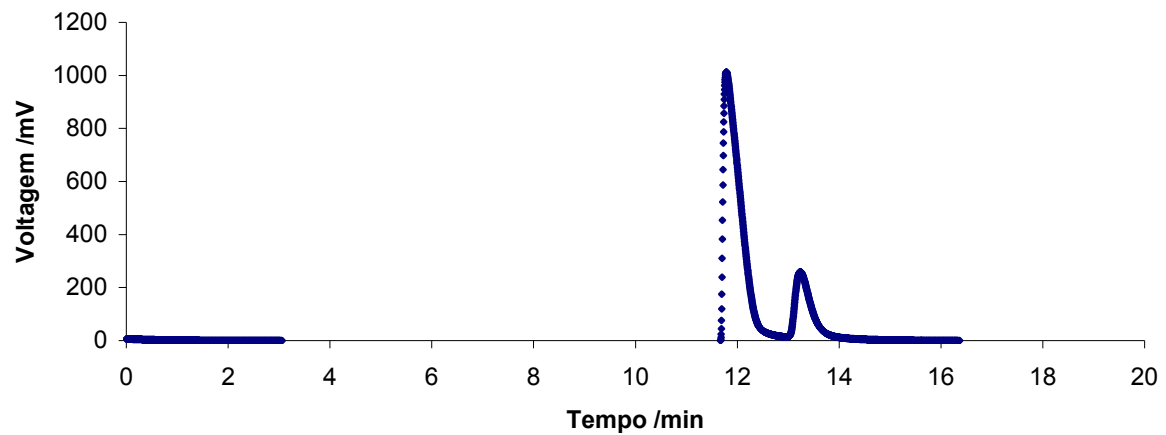


Figura 3.9 - Resultados de cromatografia de fase gasosa para um padrão com 85% de metanol e 15% em água.

3.4 Sistema de Controlo do Reactor e Sintonização de Parâmetros

O sistema de monitorização e controlo do reactor é constituído por uma fonte de alimentação, uma placa de aquisição de dados, dois relés de estado sólido, dois termopares e respectivos transmissores, e um sensor de pressão relativa. Desenvolveu-se um programa em *LabView* que permite a monitorização da temperatura e pressão tendo também integrado um algoritmo PID para controlo da temperatura.

Inicialmente, o controlo das resistências de aquecimento do reactor actuava de uma forma “tudo ou nada” (ON/OFF), isto é, quando o valor da temperatura lida pelo termopar coincidissem com o *setpoint* estabelecido pelo utilizador, a placa deixava de enviar um sinal digital ao relé de estado sólido, abrindo o circuito de alimentação eléctrica das resistências e, conseqüentemente desligando-as. No entanto, como é visível na Figura 3.10, não se conseguiu estabilizar a temperatura no patamar de 300 °C, havendo oscilações a uma frequência constante.

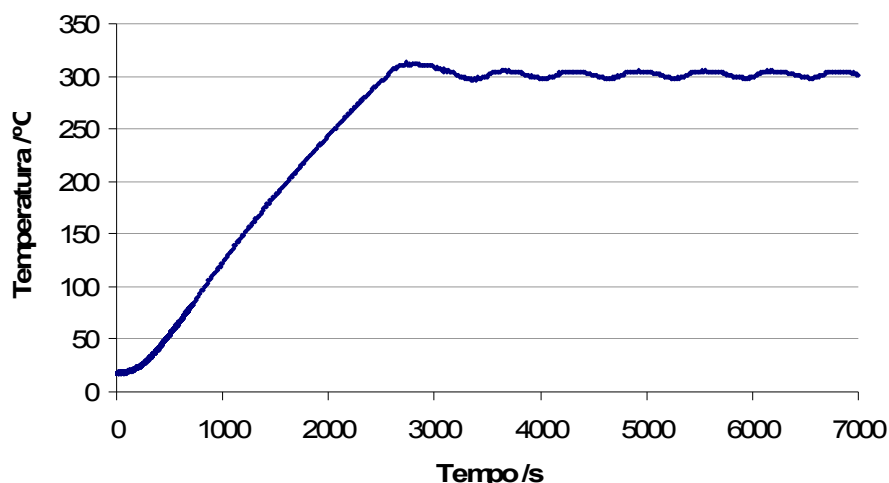


Figura 3.10 - Evolução da temperatura no reactor em função do tempo, com um sistema de controlo “tudo ou nada”.

Como tal, em função do erro em relação ao *setpoint*, é gerado pelo sistema PID uma acção de controlo sobre a frequência de accionamento da resistência. Se a diferença entre o valor medido pelo termopar e o *setpoint* for elevada, a resistência aquece num ciclo de frequência máximo. À medida que se vai aproximando do valor de *setpoint*, o relé de estado sólido diminui a sua frequência de funcionamento. Na Figura 3.11, está representado a evolução da temperatura em função do tempo, para o sistema de controlo PID incorporado.

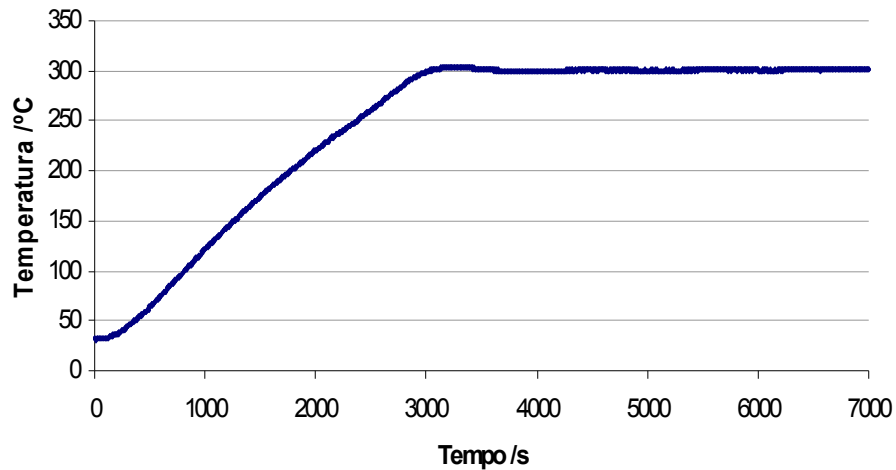


Figura 3.11 - Evolução da temperatura do reactor em função do tempo, com um sistema de controlo PID.

Para a sintonização dos parâmetros de controlo, utilizou-se a curva de reacção de processo apresentada na Figura 3.10, e ajustou-se a uma função de transferência de primeira ordem com atraso.

$$T - T_0 = L^{-1} \left\{ \frac{Ke^{-\theta s}}{\tau s + 1} \right\} = KH (t - \theta_{contr.}) \left[1 - e^{-\frac{\theta-t}{\tau}} \right] \quad (3.1)$$

em que T_0 é a temperatura inicial, K , $\theta_{contr.}$ e τ são os parâmetros da função de transferência de primeira ordem com atraso e H é a função Heaviside.

Os critérios de ajuste utilizados foram os de *Hagglund e Astrom* e ITAE [14], sendo que os valores inseridos no programa de *LabView* são apresentados na Tabela 3.1, em que Kc é a constante de proporcionalidade, τ_i é o parâmetro integrativo e τ_d o parâmetro derivativo.

Tabela 3.1 - Valores dos parâmetros de controlo do sistema PID.

Kc	τ_i	τ_d
4,0	742	65

3.5 Sistema Reaccional

Utilizou-se um reactor de leito fixo, projectado para conversões acima de 70 %, para uma operação na gama de temperaturas de 290 °C a 360 °C e numa gama de pressões entre 10 e 15 bar. Na Figura 3.5.1 apresenta-se uma representação esquemática do reactor, em que o comprimento L_3 corresponde às zonas preenchidas por esferas de vidro, e a zona de catalisador é coincidente com o comprimento L_2 .

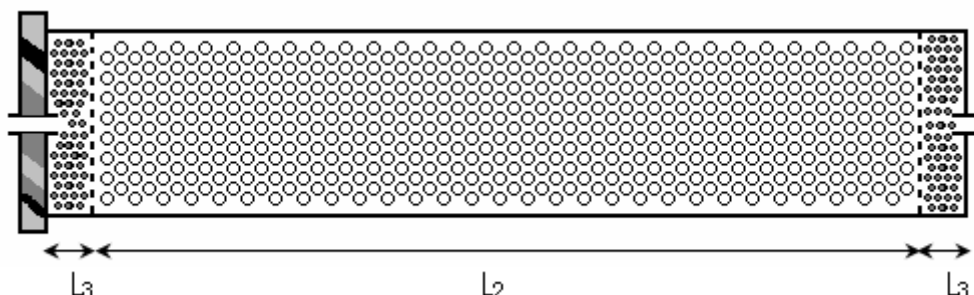


Figura 3.12 - Representação esquemática do reactor R-101.

As dimensões do reactor utilizado foram as seguintes:

- L_1 , comprimento total do reactor - 650 mm;
- L_2 , comprimento útil do reactor - 450 mm;
- L_3 , área livre de cada lado (preenchida com esferas de vidro) - 100 mm;
- D_1 , diâmetro interno - 40 mm;
- D_2 , diâmetro externo - 60 mm;
- L_e , espessura - 10 mm;
- ε_p , porosidade do catalisador - 0,57 (determinada por porosimetria de mercúrio);
- ε_l , porosidade do leito - 0,4;

Colocaram-se pastilhas de catalisador nos 45 centímetros de volume útil do reactor, e o topo e a base foram preenchidos com esferas de vidro com diâmetro 3 mm, num comprimento de 10 cm. Numa primeira fase alimentou-se o reactor pela base a um caudal de metanol puro de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Na Figura 3.13, apresenta-se o gráfico da evolução das condições de temperatura e pressão no reactor R-101, para as referidas condições operatórias.

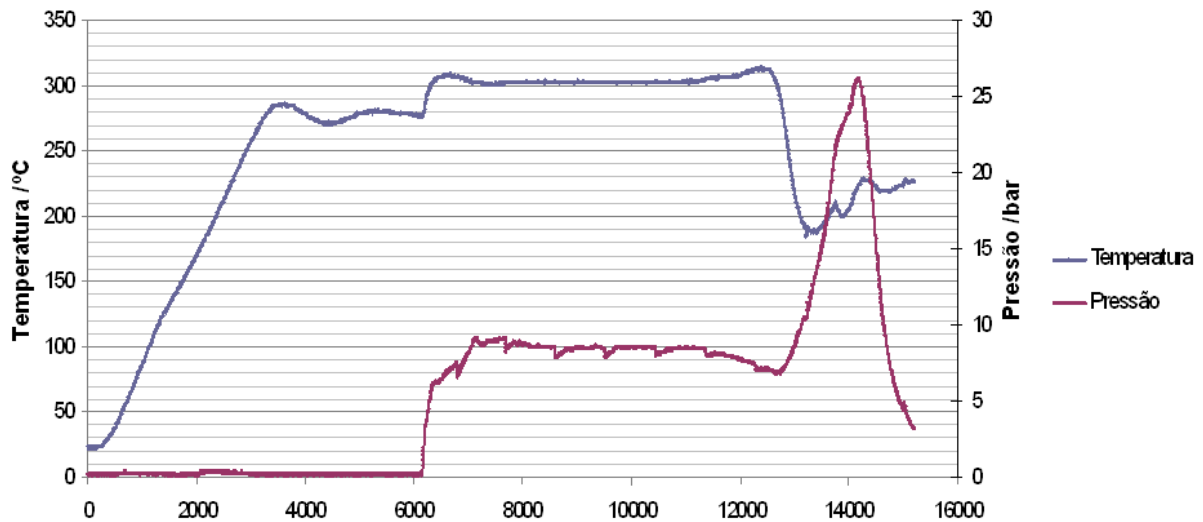


Figura 3.13 - Evolução da temperatura e pressão no reactor para uma alimentação pela base.

Pela análise da Figura 3.13, constata-se que a alimentação iniciou-se por volta dos 6000 s. Nesse instante, houve um aumento da temperatura dos 280 °C para os 310 °C, estabilizando aos 7000 s no patamar de 300 °C, que foi a temperatura estabelecida (*setpoint*) no programa em *Labview*.

A pressão no instante da alimentação também aumentou, estando a válvula V1 regulada para a pressão de 8 bar, cujo patamar foi atingido por volta dos 7000 s.

Quando o reactor atingiu condições de funcionamento estáveis fizeram-se injeções no cromatógrafo.

Por volta dos 12300 s o reactor começou a ter um comportamento instável. A explicação para este fenómeno é comprovada quando se estabelece a comparação com a Figura 3.14, em que a alimentação é feita pelo topo do reactor.

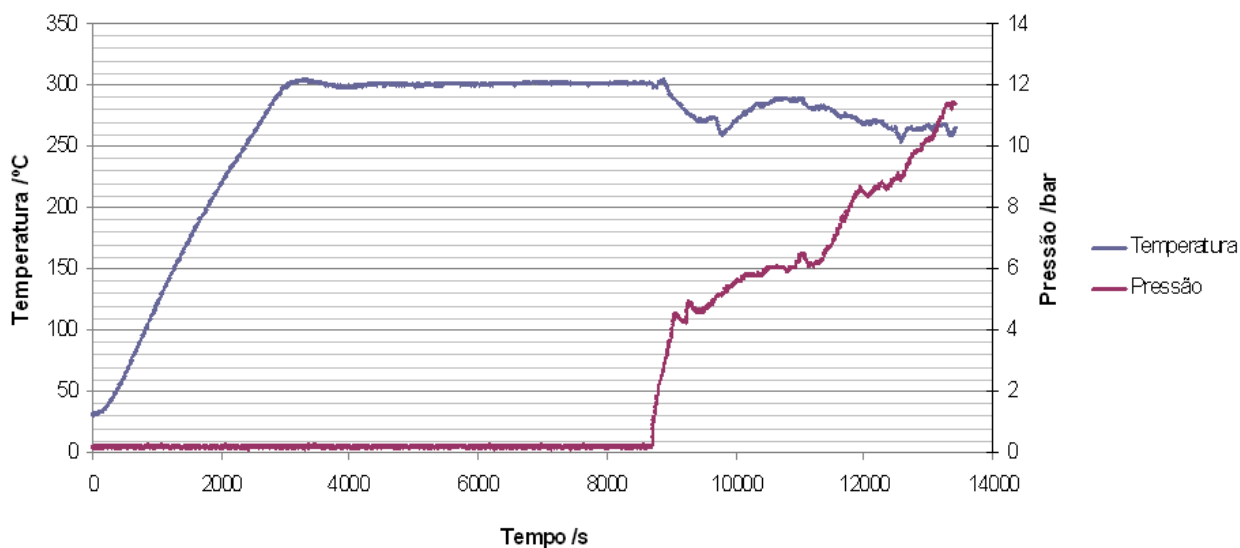


Figura 3.14 - Evolução da temperatura e pressão no reactor para uma alimentação pelo topo.

Nesta experiência inicia-se a alimentação aos 8700 s, com a temperatura estável nos 300 °C. Após a entrada de metanol, a temperatura desce rapidamente para os 260 °C. Esta diminuição de temperatura resulta da soma das contribuições energéticas que são necessárias fornecer ao reactor para que o metanol passe da temperatura ambiente para a temperatura de 300 °C - calores sensível e latente. Como tal, conclui-se pela evolução da experiência que a resistência a funcionar na potência máxima, 520 W, não é capaz de fornecer energia suficiente para vaporizar o metanol e atingir uma temperatura de 300 °C. A energia necessária à vaporização de metanol e para atingir os 300 °C, para um caudal de alimentação de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, é cerca de 282 W (cálculo presente em anexo VI). No entanto, existem perdas de calor para o exterior pela área lateral do reactor, pela base e topo, que justificam a ineficiência da resistência.

O facto descrito anteriormente permite explicar o comportamento verificado na Figura 3.13, isto é, estando o termopar colocado no topo do reactor, e ambas as resistências controladas pelo mesmo relé de potência, o topo do reactor manteve a temperatura de 300 °C entre os 7000 e os 12300 segundos. No entanto, na base do reactor, a entrada de metanol provocou um decréscimo da temperatura não detectável, dado o posicionamento do termopar. Como tal, para além da resistência não possuir potência suficiente, como é possível concluir da análise da Figura 3.14, estava a funcionar a ciclo de frequência baixo, criando-se uma frente de metanol no estado líquido que subiu no reactor e que acabou por atingir o termopar de topo aos 12300 segundos. Como resultado iniciou-se a vaporização no volume de topo do reactor, com a resistência a funcionar numa potência superior, levando a um aumento progressivo da pressão.

Na alimentação descrita pela Figura 3.14, foi possível fazer a determinação da conversão de metanol. Para tal, usou-se a seguinte equação:

$$X = 1 - \frac{1}{1 + 2 \frac{y_{H_2O}}{y_{CH_3OH}}} \quad (3.2)$$

As fracções molares de metanol (y_{CH_3OH}) e água (y_{H_2O}) foram determinadas a partir das respectivas rectas de calibração. Na Figura 3.15, está representada a evolução da conversão das fracções molares com as injeções efectuadas.

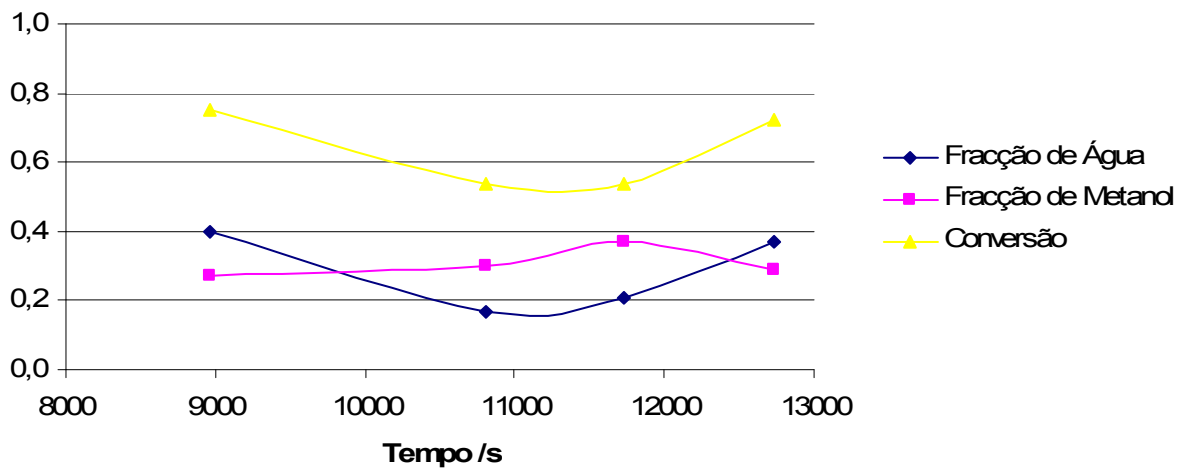


Figura 3.15 - Evolução da conversão e das fracções molares de metanol e água.

Na Tabela 3.2, estão representados os valores de fracção de metanol e água com as respectivas conversões.

Tabela 3.2 - Fracções de água e metanol, e conversões para as injeções efectuadas.

Injecção	Tempo de Injecção (s)	x_{H_2O}	x_{CH_3COH}	Conversão
1	8958	0,40	0,27	0,75
2	10810	0,17	0,30	0,54
3	11730	0,21	0,37	0,54
4	12727	0,37	0,29	0,72

Pelas razões mencionadas anteriormente, é necessário melhorar o sistema de controlo da temperatura do reactor. Como tal, projectou-se um novo reactor com três secções de resistências. No topo do reactor, será envolvida uma resistência de maior potência, cerca de 650 W, ficando essa área preenchida com 20 cm de esferas de vidro. Nessa secção pretende-se que haja a vaporização de todo o metanol alimentado. Na zona reaccional, colocar-se-ão duas resistências de 500 W, cada uma delas com 20 cm de comprimento. A base do reactor ficará preenchida com 2 cm de esferas de vidro. O reactor deverá ainda ser equipado com dois distribuidores em bronze sinterizado, de forma a maximizar a utilização do catalisador.

No que diz respeito aos termopares, colocar-se-á um no topo do reactor, na zona de vaporização e um na base do reactor, à saída do leito de catalisador. Estes estarão ligados ao sistema de controlo de temperatura das resistências. Serão ainda inseridos mais dois termopares para monitorização da temperatura na zona de reacção do catalisador, colocados de forma equidistante.

Por fim, com o objectivo de estudar a cinética de reacção num trabalho futuro, procedeu-se à moagem das partículas de catalisador e à separação em três tamanhos: 1,18 mm, 1,41 mm e 1,68 mm. Estes diâmetros deverão permitir a operação do reactor em regime químico (difusão no catalisador desprezável).

3.6 Colunas de Destilação

Após a etapa reaccional do processo de produção, é necessário proceder à separação do éter dimetílico, que é o produto desejado, e do metanol que vai ser reciclado ao reactor. Para proceder à separação vão-se utilizar duas colunas de destilação: uma primeira coluna (T-100) para retirar o éter dimetílico da mistura e uma segunda coluna (T-101) para a recuperação de metanol. Devido aos baixos caudais a tratar, optou-se por usar uma coluna de enchimento para a separação do éter dimetílico, e uma coluna com uma secção de enchimento e uma secção de pratos para a separação do metanol. Esta última opção teve em consideração as vantagens pedagógicas de os alunos poderem visualizar numa única coluna a operação dos dois tipos principais de colunas, isto é, colunas de pratos e colunas de enchimento. Esta coluna irá operar à pressão atmosférica o que permitirá a sua construção em vidro.

Para o projecto das colunas de destilação, efectuou-se um projecto preliminar recorrendo ao método aproximado de *Fenske-Underwood-Gilliland*, cuja aplicação é exemplificada anexo I. A não-idealidade da fase líquida foi tomada em consideração recorrendo ao método UNIFAC para o cálculo dos coeficientes de actividade da fase líquida (anexo II), que é um método de contribuição de grupos e por isso pode ser usado para prever dados de equilíbrio para sistemas para os quais não existe informação experimental, como é o caso do sistema éter dimetílico/metanol.

Após o projecto aproximado da coluna recorreu-se ao simulador comercial *AspenPlus* para um projecto mais rigoroso, usando o módulo *RadFrac*. O projecto aproximado serviu para obter estimativas iniciais com algum significado, para serem utilizadas no módulo *RadFrac*. O modelo termodinâmico usado aquando das simulações pelo módulo *RadFrac* foi o NRTL (com parâmetros calculados pelo método UNIFAC). Os resultados apresentados para o projecto de ambas as colunas dizem respeito a um caudal de alimentação ao reactor de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. No entanto, foram realizadas igualmente simulações para um caudal de $15 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, com o objectivo de avaliar a influência do caudal no dimensionamento das colunas, tendo-se concluído que o aumento de caudal não afecta significativamente os resultados do dimensionamento.

Coluna T-100

Para o projecto da coluna T-100 aplicou-se o modelo de simulação *RadFrac*. As especificações de entrada para a simulação foram: número de andares de equilíbrio, tipo de condensador e de reebulidor, andar de alimentação, caudais de alimentação e de destilado, razão de refluxo e pressão no condensador. As estimativas iniciais de razão de refluxo, número total de andares de equilíbrio e andar de introdução da alimentação foram sendo alteradas até se obter a separação desejada. Na Tabela 3.3 são apresentados os valores de caudal (Q) e fracções molares (x) da corrente de alimentação, e dos produtos de base e de topo da coluna T-100, que foram utilizados como estimativas iniciais no projecto aproximado de FUG. Para o projecto aproximado desta coluna especificou-se na corrente número 8, corrente de topo, uma recuperação de 98 % de DME e de 2 % de metanol.

Tabela 3.3 - Caudais e fracções molares das correntes de alimentação, de base e topo da coluna T-100, correntes 5, 6 e 8, respectivamente (ver figura 3.1).

Corrente	5		6		8	
	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x
CH_3OCH_3	0,092	0,38	0,002	0,01	0,090	0,99
H_2O	0,092	0,38	0,092	0,60	-	-
CH_3OH	0,062	0,25	0,060	0,39	0,002	0,01
Totais	0,246	1,00	0,154	1,00	0,092	1,00

A pressão de operação da coluna T-100 foi estabelecida de modo a poder-se usar água como meio de arrefecimento no condensador, para tal especificou-se que a temperatura de condensação do vapor no topo da T-100 (considerado como sendo DME puro) fosse superior a 40 °C (a que corresponde um valor mínimo de ΔT no condensador de aproximadamente 15 °C), obtendo-se uma pressão mínima de 9 bar. Para assegurar alguma margem de segurança devido a ter-se usado a equação de *Antoine* para o DME perto do seu limite superior de validade, consideramos que a pressão de operação da coluna T-100 será de 10 bar.

A Tabela 3.4 é um resumo dos resultados obtidos pela aplicação do módulo *RadFrac*. Os valores apresentados são o andar de equilíbrio da alimentação (NF), a razão de refluxo

(R), o número de andares de equilíbrio (N), a pressão de operação da coluna (P), o fluxo de calor do reebulidor ($q_{reeb.}$) e do condensador ($q_{cond.}$).

Tabela 3.4 - Resumo dos resultados obtidos no módulo *RadFrac* do *AspenPlus*.

	NF	R	N	$P(bar)$	$q_{reeb.}(W)$	$q_{cond.}(W)$
Resultados <i>RadFrac</i>	6	0,43	9	10	32,3	-40,4

Na Figura 3.16, é apresentado o perfil de composições, correspondente à fracção molar na fase líquida, para a coluna T-100. O perfil de temperatura para esta coluna é apresentado na Figura 3.17. De notar, que os andares são numerados do topo para a base, correspondendo o 1º andar ao condensador e o 11º ao reebulidor. A alimentação, que é considerada líquido saturado, é introduzida no 6º andar.

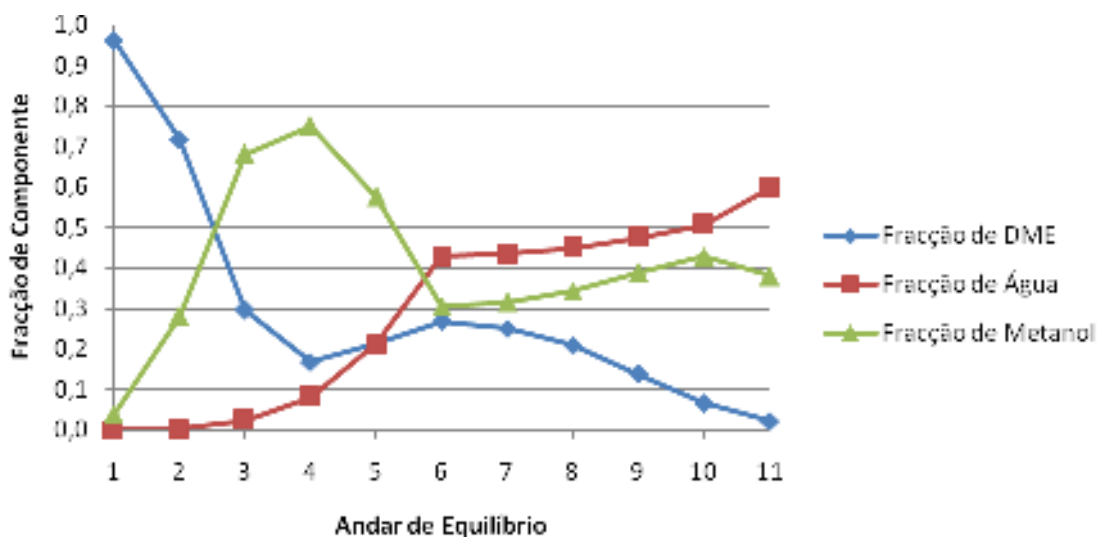


Figura 3.16 - Perfil de composição da fase líquida para a coluna T-100.

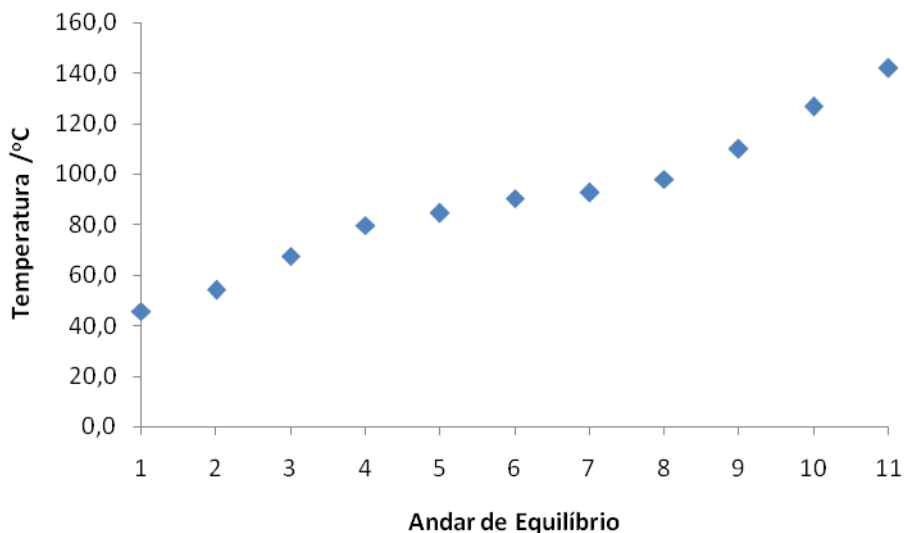


Figura 3.17 - Perfil de temperatura na coluna T-100.

Começou-se por simular a coluna T-100 pelo método *RadFrac* considerando que a coluna era de enchimento. Contudo, esta simulação não convergiu em termos do diâmetro, já que os tipos de enchimento disponibilizados pelo *AspenPlus* correspondem a enchimentos industriais, que são de diâmetro muito superior aos diâmetros recomendados para os caudais que dispomos na Mini-Fábrica. Para colunas de destilação do tipo laboratorial, o diâmetro recomendado varia entre os 2 e os 8 cm, não existindo, contudo, informação disponível no *AspenPlus* para este tipo de enchimentos estruturados. Devido a esta dificuldade, decidiu-se fazer a simulação da coluna assumindo uma coluna de pratos, tendo-se obtido o valor de 3,8 mm para o diâmetro da coluna. Este resultado foi confirmado analiticamente usando o método descrito por [15], contudo este é um valor sem significado físico, e que provavelmente resulta da utilização de expressões válidas para colunas industriais, que não são extrapoláveis para colunas laboratoriais de pequeno diâmetro. Após uma pesquisa sobre colunas de destilação à escala laboratorial, decidiu-se usar uma coluna de enchimento com diâmetro de 4 cm, tendo em consideração a gama de caudais de funcionamento da Mini-Fábrica. Na Figura 3.18, encontra-se representado o enchimento estruturado disponibilizado pela empresa *Sulzer* para colunas de dimensões laboratoriais.



Figura 3.18 - Enchimento estruturado para colunas de dimensões laboratoriais.

Na Figura 3.19, está representada a relação entre a altura equivalente de um prato teórico (*HETP*), isto é, a altura de enchimento que permite uma separação equivalente à obtida num andar de equilíbrio, e o factor *F*, definido pela equação (3.3), para os dois tipos de enchimentos recomendados pela *Sulzer* para colunas laboratoriais. Os cálculos abaixo apresentados são referentes a um enchimento do tipo DX (ver especificações no anexo IV) que é o recomendado para a separação desejada. Não se optou pelo tipo de enchimento EX, cuja curva para a determinação de *HETP* está também presente na figura 3.19, pelas seguintes razões: tem quedas de pressão mais elevadas que o DX e em contacto com a *Sulzer* foi recomendada a utilização do DX.

O valor do factor *F* é determinado pela seguinte equação:

$$F = u_0 \times \sqrt{\rho_g} \quad (3.3)$$

em que u_0 é a velocidade superficial em $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ e ρ_g a massa volúmica de gás em $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

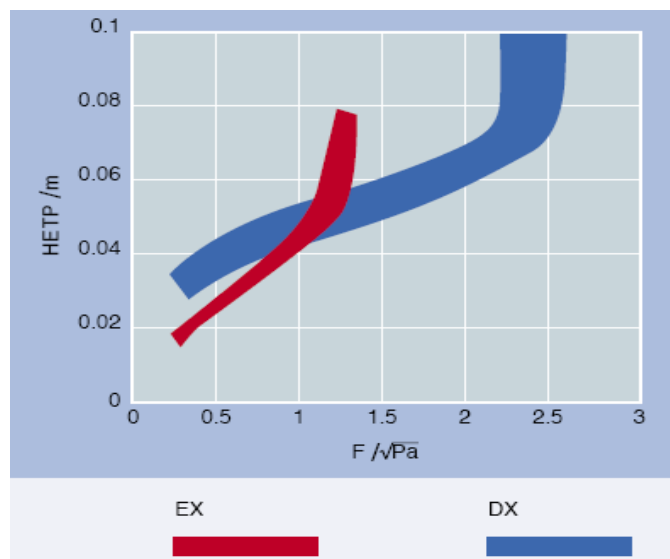


Figura 3.19 - Relação entre a *HETP* e factor *F*, para colunas de enchimento laboratoriais.

Para uma coluna de 4 centímetros de diâmetro e para os caudais de fase gasosa da coluna T-100 (ver Tabela 3.2), o valor de $HETP$ considerado para o enchimento DX foi 0,02 metros, referente a um valor de F de 0,02 (este valor não foi lido, mas extrapolado da figura 3.19) (cálculo no anexo III). Como tal, para o número de andares determinados para a coluna T-100, 9 andares de equilíbrio (ver Tabela 3.2), a altura total de enchimento na coluna dever ser de cerca de 18 centímetros. Devido aos baixos caudais que vão ser tratados na unidade laboratorial o factor F está fora do limite inferior da curva do gráfico da Figura 15, pelo que para evitar eventuais erros de extrapolação optou-se por sobredimensionar a altura de enchimento, criando na coluna duas secções de 20 cm cada. Este sobredimensionamento deve-se à inexistência de métodos validados para o projecto de colunas de enchimento laboratoriais, e devido a não afectar negativamente a separação desejada, permitindo, inclusive, a possível utilização de menores razões de refluxo no futuro.

Como equipamento adicional para a coluna T-100, serão necessários suportes para o enchimento, distribuidores de líquido para alimentação e refluxo de topo. Acima e abaixo de cada uma das secções de enchimento serão deixados espaços sem enchimento, com aproximadamente 5 cm de altura, para uma melhor separação da fase líquida e gasosa e para permitir a introdução dos distribuidores de líquido para a alimentação e refluxo de topo. A representação esquemática duma coluna de enchimento semelhante à projectada encontra-se na figura 3.20.



Figura 3.20 - Representação esquemática duma coluna de destilação de enchimento.

Na Tabela 3.5, estão presentes os valores de caudais finais obtidos após a aplicação do método *RadFrac*.

Tabela 3.5 - Caudais finais e fracções molares para a coluna T-100 obtidos após a aplicação do método *RadFrac* (correntes numeradas segundo a figura 3.6.1).

Corrente	5		6		8	
	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x
CH_3OCH_3	0,092	0,38	0,003	0,02	0,089	0,96
H_2O	0,092	0,38	0,092	0,60	-	-
CH_3OH	0,062	0,25	0,059	0,38	0,003	0,04
Totais	0,246	1,00	0,154	1,00	0,092	1,00

Coluna T-101

A coluna T-101 tem como objectivo recuperar o metanol não convertido presente na mistura, de forma a voltar a introduzi-lo no reactor, para minimizar o consumo deste reagente, que para além de ter um custo significativo possui propriedades tóxicas.

O procedimento para o projecto da coluna T-101 foi semelhante ao descrito anteriormente para a coluna T-100. Novamente, os resultados são referentes a um caudal de 10 cm³.min⁻¹ de alimentação ao reactor da Mini-Fábrica. Na Tabela 3.6, são apresentados s valores de caudais que foram utilizados como estimativas iniciais no projecto aproximado de FUG. Especificou-se uma recuperação de 98 % de metanol no topo da coluna T-101.

Tabela 3.6 - Caudais e fracções molares das correntes de alimentação, de base e topo da coluna T-101, correntes 7, 9 e 10, respectivamente (ver Figura 3.1).

Corrente	7		9		10	
	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x
CH_3OCH_3	0,003	0,02	-	-	0,003	0,05
H_2O	0,092	0,60	0,090	0,99	0,002	0,03
CH_3OH	0,059	0,38	0,002	0,01	0,057	0,92
Totais	0,154	1,00	0,092	1,00	0,062	1,00

Como no topo desta coluna se vai obter metanol com um elevado grau de pureza, e como a temperatura de ebulição normal do metanol é de 64,7 °C, podemos operar a coluna T-

101 à pressão atmosférica e usar água como meio de arrefecimento no condensador. Esta característica vai ser aproveitada para dar uma maior relevância pedagógica a esta coluna, construindo-a em vidro e com duas secções, uma de enchimento e outra de pratos, permitindo assim a visualização numa só coluna de como operam os dois tipos principais de colunas de destilação. O número de andares de equilíbrio necessário para esta coluna é superior ao da coluna T-100, sendo necessário um total de 14, contabilizando o reebulidor e o condensador, para realizar a separação desejada. Na Tabela 3.7 é apresentado um resumo dos resultados obtidos pela aplicação do módulo *RadFrac*.

Tabela 3.7 - Resumo dos resultados obtidos no módulo *RadFrac* do *AspenPlus*.

	NF	R	N	$P(bar)$	$q_{reeb.}(W)$	$q_{cond.}(W)$
Resultados <i>RadFrac</i>	9	1,0	12	1	88,8	-75,8

Nesta coluna optou-se por utilizar um condensador parcial, de modo a libertar sobre a forma de vapor o éter dimetílico ainda existente na corrente alimentada a esta coluna (o que poderá levar à incorporação de uma *flare*). A utilização de um condensador parcial permite utilizar água como meio de arrefecimento, fixando como temperatura de funcionamento do condensador 40 °C, o que assegura um ΔT mínimo no condensador de 15 °C.

O tipo de condensador aplicado nesta coluna é do tipo parcial, de modo a libertar sobre a forma de vapor o éter dimetílico que sai na corrente de topo. Fixou-se como temperatura de funcionamento do condensador 40 °C, assegurando-se um ΔT no condensador de 15 °C.

A alimentação a 25 °C é introduzida no 9º andar. Nas figuras 3.21 e 3.22, são apresentados respectivamente, os perfis de composição da fase líquida e de temperatura para a coluna T-101.

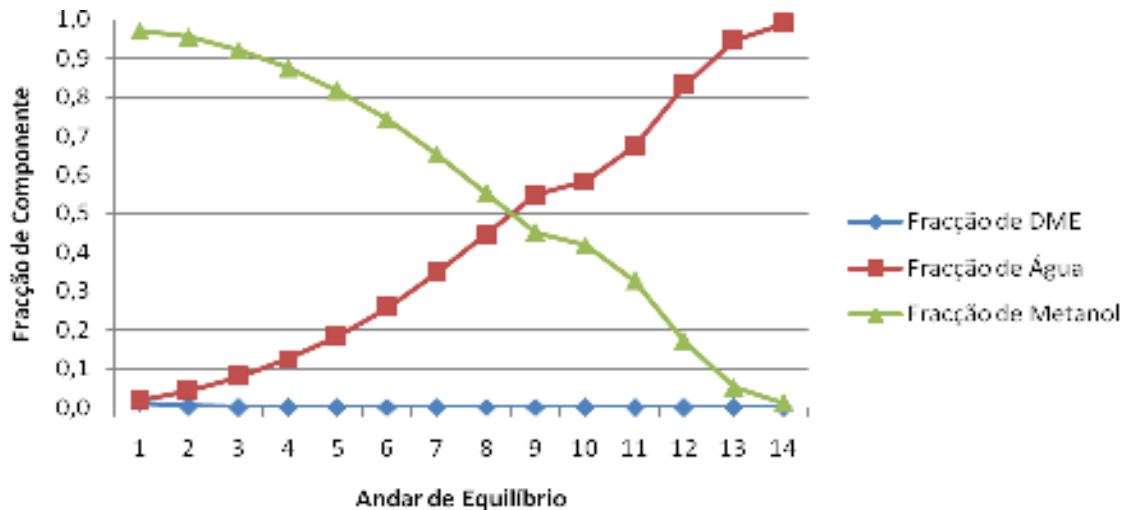


Figura 3.21 - Perfil de composições para a coluna T-101.

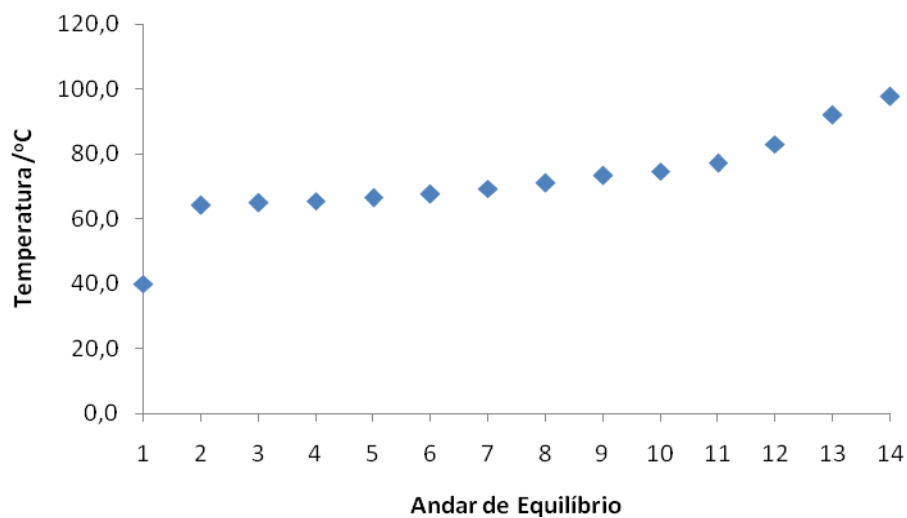


Figura 3.22 - Perfil de temperatura ao longo da coluna T-101.

No que diz respeito à altura equivalente de um prato teórico (HETP), o valor obtido encontra-se fora do limite inferior do gráfico presente na figura 3.19, considerando um diâmetro de 4 cm de enchimento. Tal como na coluna T-100, para evitar eventuais erros de extrapolação optou-se por sobredimensionar a altura de enchimento. A coluna irá ter na zona de enriquecimento enchimento DX, com uma altura de 32 cm, assumindo um valor de 0,02 de HETP, e na zona de empobrecimento 4 pratos perfurados o que considerando uma eficiência global de 50 % para esta zona da coluna, implica a necessidade de 8 pratos perfurados no total. O espaçamento entre os pratos será de 3 cm.

Na Tabela 3.8, estão presentes os valores de caudais finais obtidos após a aplicação do método *RadFrac*.

Tabela 3.8 - Caudais finais e fracções molares obtidos para a coluna T-101 após a aplicação do método *RadFrac* (correntes numeradas segundo a Figura 3.1).

Corrente	7		9		10	
	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x	Q (mol·min ⁻¹)	x
CH_3OCH_3	0,003	0,02	-	-	0,001	0,01
H_2O	0,092	0,60	0,091	0,99	0,001	0,02
CH_3OH	0,059	0,38	0,001	0,01	0,060	0,97
Totais	0,154	1,00	0,092	1,00	0,062	1,00

4 Conclusões

Este projecto tem como objectivos principais a montagem e teste da unidade reaccional pedagógica de produção de DME, incluindo o sistema de análise e controlo, e o projecto das colunas de destilação para a separação do DME, produto desejado, e do metanol que é o reagente reutilizado.

Na montagem laboratorial, destaca-se o método analítico, onde foi necessário ultrapassar a dificuldade de conduzir sem condensação a corrente de éter dimetílico, metanol e água ao cromatógrafo gasoso. O sistema de alimentação desenvolvido considera o uso de uma resistência de aquecimento com revestimento em silicone, aplicado sobre o tubo de aço de 1/16” que estabelece a ligação entre o reactor e o cromatógrafo gasoso. Embora funcional, esta solução deverá ser aperfeiçoada de forma a ser suficientemente robusta para ser usada para fins didácticos. Concluiu-se que a melhor aproximação é o uso de uma coluna cromatográfica capaz de operar a uma temperatura superior, cerca de 140 °C.

O programa de aquisição e controlo desenvolvido em *LabView* permitiu o controlo eficaz das resistências do reactor, tendo-se recorrido ao ajuste de uma função de transferência de primeira ordem à curva do processo, seguindo os critérios de *Hagglund e Astrom* e ITAE [14].

Na etapa reaccional do processo, conclui-se que o reactor de leito catalítico atinge as conversões para as quais foi projectado, apesar do quase desconhecimento inicial da cinética de reacção. Foram experimentadas duas disposições diferentes de alimentação ao reactor, uma com a corrente de metanol a entrar pelo topo e na outra pela base. Com base nos resultados obtidos, optimizou-se o sistema de controlo do reactor, dando origem a um novo projecto desta unidade processual. Nesse projecto, é definida uma área de secção autónoma com 20 cm de profundidade destinada à vaporização do metanol alimentado e que deverá ser preenchida com esferas de vidro. Nessa zona deverá ser usada uma resistência com uma potência de 650 W, para permitir atingir 300 °C na interface esferas de vidro/catalisador, no interior do reactor. O reactor deverá ser dividido em três zonas distintas de aquecimento: a) uma zona inicial para a vaporização de metanol, com um termopar colocado próximo da interface entre as esferas de vidro da zona de aquecimento e o catalisador da zona reaccional; b) uma zona de leito catalítico com um termopar colocado no centro de massa e c) uma secção de 5 cm de esferas de vidro na base do reactor, com um termopar para a medir a temperatura da corrente de saída.

No projecto das colunas de destilação é de salientar a ausência de métodos validados para o dimensionamento de colunas à escala laboratorial. Após o projecto aproximado das colunas, que resultou da aplicação do método de *Fenske-Underwood-Gilliland*, recorreu-se ao simulador comercial *AspenPlus* para um projecto mais rigoroso, usando o módulo *RadFrac*. Com o módulo *RadFrac* definiu-se o número de andares de equilíbrio, as razões de refluxo, o tipo de condensador e de reebulidor, os fluxos de calor no topo e na base. O enchimento estruturado escolhido para colunas de dimensões laboratoriais foi do tipo DX da Sulzer, e dentro da gama de utilização deste enchimento, optou-se pelo diâmetro de 4 cm para ambas as colunas. A primeira coluna de destilação ficará dividida em duas secções com 20 cm de enchimento estruturado. A segunda coluna irá ter na zona de enriquecimento, enchimento DX, com uma altura de 32 cm, e na zona de empobrecimento 8 pratos perfurados. O espaçamento entre os pratos será de 3 cm. A segunda coluna por funcionar à pressão atmosférica será construída em vidro o que permitirá uma visualização da separação, sendo uma ferramenta de ensino que será de extrema utilidade para a compreensão deste tipo de unidades processuais.

Referências

- [1] Horobin, R., Williams, M., Anderson, B., "Active Learning in Practical Classes", University House, Sheffield, 1992.
- [2] Williams I., "Practical and Laboratory Work in Earth and Environmental Sciences: guide to a good practice and helpful resources", 2006.
- [3] Wood, E., "Laboratory Work in Biochemical Education: Purpose and Practice", Biochemical Education, 1996.
- [4] Boud, D., Dunn, J., Hegarty-Hazel, E., "Teaching in Laboratories", Guilford, Surrey: Society for Research into Higher Education, 1986.
- [5] <http://www3.imperial.ac.uk/chemicalengineering/courses/undergraduate/coursedetails/methods>.
- [6] Bourg, H.; "Future Prospective Of DME", 23rd World Gas Conference, Amsterdam 2006.
- [7] Ohno, Y., Yagi, H., Inoue, N., Okuyama, K., "Slurry Phase DME Direct Synthesis Technology", Natural Gas Conversion Symposium, 2007.
- [8] Gibbs, G., "Learning by Doing", London: Further Education Unit, 1997.
- [9] Denicolo, P., Entwistle, N., Haunsell, D., "What is Active Learning?", Sheffield: Universities Staff Development and Training Unit, 1992.
- [10] Uchida, M., Toshiyuki, M., "Fuel DME Plant in East Asia", Toyo Engineering Corporation, 2005.
- [11] Song, D., Cho, W., Park, D., Yoon, E., "Comparison of the Performance of a Fixed Bed Reactor in the Two Cases, Mixture of Catalyst Pellets and a Hybrid Catalyst, for Dimethyl Ether Synthesis", School of Chemical and Biological Engineering, Seoul, 2007.
- [12] Arkut, S., Oil & Gas News, 2008: www.edutech.com/news_events/gif/Oil&GasNews_23290608.jpg
- [13] Yaripour, F., Baghaei, F., Schmidt, I., Perregaard, J., "Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over solid-acid catalysts", Catalysis Communications, 147-152, 2005.
- [14] Seborg, D., Thomas, E., Mellichamp, D., "Process Dynamics and Control", John Wiley & Sons, 2nd Edition, 270-354.
- [15] Seader, J., Henley, E., "Separation Process Principles", John Wiley & Sons, 313-314.

Anexo 1

Anexo I - Método de *Fenske-Underwood-Gilliland (FUG)* para a Coluna T-100

Neste anexo exemplifica-se a aplicação do método aproximado de *Fenske-Underwood-Gilliland* ao projecto da coluna T-100, para o que é necessário estabelecer primeiro a pressão de operação desta coluna. A pressão de operação da coluna T-100 foi estabelecida de modo o podermos usar água como meio de arrefecimento no condensador, para tal exigimos que a temperatura de condensação do vapor no topo da T-100 (considerado como sendo DME puro) fosse superior a 40 °C (a que corresponde um valor mínimo de ΔT no condensador de 15 °C), o que implica uma pressão mínima de 9 bar. Para assegurar alguma margem de segurança, devido a termos usado a equação de *Antoine* para o DME perto do seu limite superior de validade, considerou-se que a pressão de operação da coluna T-100 será de 10 bar.

Para aplicação deste método aproximado de projecto, especificou-se como componente chave-pesado o metanol e como componente chave-leve o éter dimetílico. Na Tabela 3.3 encontram-se os valores dos caudais molares das correntes de alimentação, de topo e de base da coluna T-100, assim como as respectivas composições especificadas.

A temperatura de topo foi estimada como sendo a temperatura de ebulição do éter dimetílico à pressão de 10 bar (43,5 °C), enquanto a temperatura de base foi estimada fazendo uma média pesada da temperatura de ebulição da água e do metanol à pressão de 10 bar, obtendo-se o valor de 160,2 °C.

A volatilidade relativa (α) de cada componente em relação ao componente chave-pesado (HK) pode ser calculada pela expressão:

$$\alpha_{i,HK} = \frac{P_i^{Sat} \gamma_i}{P_{HK}^{Sat} \gamma_{HK}} \quad (A-3.1)$$

O número mínimo de andares de equilíbrio (N_{min}) necessário para efectuar esta separação é dado pela equação de *Fenske*.

$$N_{min} = \frac{\ln\left(\left(\frac{d_{LK}}{d_{HK}}\right)\left(\frac{b_{HK}}{b_{LK}}\right)\right)}{\ln(\alpha_{LK,HK})} = \frac{\ln\left(\left(\frac{x_{D,LK}}{x_{B,LK}}\right)\left(\frac{x_{B,HK}}{x_{D,HK}}\right)\right)}{\ln(\alpha_{LK,HK})} \quad (A-3.2)$$

$$\overline{\alpha_{LK, HK}} = \sqrt{(\alpha_{LK, HK})_{topo} (\alpha_{LK, HK})_{base}} \quad (A-3.3)$$

Na tabela A-3.1, estão apresentados os valores das pressões de saturação do componente chave-leve, P_{LK}^{sat} , e do componente chave-pesado, P_{HK}^{sat} , assim como os correspondentes valores dos coeficientes de actividade nas condições do topo e da base da coluna.

Tabela A-3.1 - Pressões de saturação e coeficientes de actividade para o componente leve e pesado nas condições de cauda e de base.

	Condições de Topo	Condições de Base
$P_{LK}^{sat} (bar)$	10	86,8
$P_{HK}^{sat} (bar)$	0,411	17,9
γ_{LK}	1,003	2,102
γ_{HK}	2,265	1,198
α	55,2	12,2

As volatilidades relativas no topo e na base podem ser agora determinadas usando os valores da Tabela A-3.1 e aplicando a equação A-3.1,

$$\alpha_{(LK, HK)_{topo}} = \frac{10 \times 1,003}{0,411 \times 2,265} = 55,28$$

$$\alpha_{(LK, HK)_{fundo}} = 12,24$$

O que dá um valor de volatilidade média (média geométrica) de,

$$\overline{\alpha_{(LK, HK)}} = \sqrt{55,2 \times 12,2} = 26,0$$

Aplicando a equação de Fenske,

$$N_{min} = \frac{\ln\left(\frac{0,987}{0,012} \times \frac{0,390}{0,013}\right)}{\ln(26,0)} = 2,4$$

Como só os componentes chave se distribuem, o valor de R_{\min} é dado resolvendo as seguintes equações de *Underwood*.

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{\alpha_{i,HK} z_{i,F}}{\alpha_{i,HK} - \theta} = 1 - q \quad (A-3.4)$$

$$\sum_{i=1}^{nc} \frac{\alpha_{i,HK} x_{i,D}}{\alpha_{i,HK} - \theta} = 1 + R_{\min} \quad (A-3.5)$$

Considerando que a alimentação à coluna é líquido saturado ($q=1$) e resolvendo a equação A-3.4 é possível determinar o valor de θ , que se deve situar entre as volatilidades relativas dos componentes chave. Tendo o valor de θ , calcula-se R_{\min} através da equação A-3.5. Nas condições de pressão e temperatura assumidas para a alimentação, estão apresentados na tabela A-3.2 os valores dos coeficientes de actividade, pressões de saturação e volatilidades relativas.

Tabela A-3.2 - Valores de pressões de saturação, coeficientes de actividade e volatilidades relativas nas condições da alimentação.

	P_i^{sat}	γ_i	$\alpha_{i,HK}$
CH_3OCH_3	28,2	1,308	12,9
H_2O	0,700	1,468	0,359
CH_3COH	2,55	1,123	1,00

Usando a equação de *Underwood*, e os dados da Tabela 3.2, determinou-se a razão de refluxo mínima,

$$\frac{12,9 \times 0,375}{12,9 - \theta} + \frac{0,359 \times 0,375}{0,359 - \theta} + \frac{0,25 \times 1,00}{1,00 - \theta} = 1 - 1$$

$$\theta = 1,74$$

$$\frac{0,987 \times 12,9}{12,9 - 1,74} + \frac{0,013 \times 1}{1 - 1,74} = 1 + R_{\min}$$

$$R_{\min} = 0,124$$

A razão de refluxo de operação, R , pode ser estimada pela relação,

$$R = \beta R_{\min} \quad (A-3.6)$$

Assumindo um valor de $\beta = 1,3$,

$$R = 0,124 \times 1,3 = 0,161$$

De modo a diminuir o número de andares de equilíbrio, assumiu-se uma razão de refluxo de 0,3, isto porque o número de andares obtido para $R = 0,16$ era muito elevado, o que daria uma coluna muito alta, e como a razão de refluxo era pequena, decidiu-se aumentar o seu valor, visto que não irá ter repercussões significativas nos gastos energéticos. Através da equação de *Gilliland* calcula-se o número de andares ideais N_I ,

$$Y = \frac{N_I - N_{\min}}{N_I + 1} \quad (A-3.7)$$

O valor de Y , foi determinado usando a equação de Fernando Martins,

$$Y = \frac{1 - X}{1,5006 X^{0,3352} + 1} \quad (A-3.8)$$

em que o valor de X é calculado por,

$$X = \frac{R - R_{\min}}{R + 1} \quad (A-3.9)$$

Os resultados obtidos foram os seguintes:

$$X = \frac{0,3 - 0,1237}{0,3 + 1} = 0,1356$$

$$Y = \frac{1 - 0,13561}{1,5006 \times (0,13561)^{0,3352} + 1} = 0,5083$$

$$N_I = \frac{Y + N_{\min}}{1 - Y} = \frac{0,5083 + 2,4}{1 - 0,5083} = 6,0$$

O método aproximado de *Fenske-Underwood-Gilliland* só é válido para sistemas de volatilidade relativa constante, e quando os caudais molares em cada zona da coluna são igualmente constante. Contudo, como mostra a Tabela A-3.1, as volatilidades relativas variam significativamente entre o topo e a base, pelo que a aplicabilidade deste método é questionável, e os resultados obtidos devem ser usados com as devidas precauções. Contudo, estes valores são uma boa primeira estimativa para aplicação no *AspenPlus*.

O mesmo método aproximado foi aplicado para a segunda coluna de destilação, T-101, cujos resultados resumo são apresentados na tabela A-3.3 e A-3.4.

Tabela A-3.3 - Resultados da aplicação do método FUG para a coluna T-101.

	P_i^{sat}	γ_i	$\alpha_{i,HK}$
CH_3OCH_3	1,000	3,442	100,3
H_2O	0,242	0,984	1,000
CH_3COH	1,001	2,217	4,042

Tabela A-3.4 - Resultados da aplicação do método FUG para a coluna T-102.

	θ	R_{min}	R	N_i
Coluna T-101	1,83	0,70	0,91	9,0

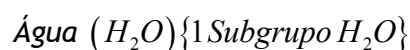
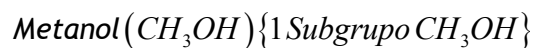
Anexo II - Coeficientes de actividade

Neste anexo exemplifica-se a aplicação do método UNIFAC ao cálculo dos coeficientes de actividade para a alimentação à coluna T-100. O método UNIFAC é um método de contribuição de grupos em que o coeficiente de actividade (γ_i) é calculado como sendo a soma de duas contribuições, a parte combinatória (γ_i^c), devida à diferença de tamanho e forma dos grupos, e a parte residual (γ_i^R), que toma em consideração as interacções energéticas entre os grupos, ou seja:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i^c) + \ln(\gamma_i^R) \quad i = 1, \dots, NC \quad (A-3.10)$$

em que NC é o número de componentes presentes na mistura.

Para aplicar este método tem-se que começar por dividir os compostos em subgrupos, sendo que na mistura estudada neste trabalho (i.e., éter dimetílico, metanol e água) divisão é a seguinte:



Com a divisão efectuada é possível obter os parâmetros de volume (R_k) e área (Q_k) de cada um dos grupos k (tabela A-3.5).

Tabela A-3.5 - Parâmetros de volume e área.

SubGrupo	R_k	Q_k
CH_3	0,901	0,848
$CH_3 - O$	1,145	1,088
CH_3OH	1,431	1,432
H_2O	0,920	1,400

O passo seguinte é calcular o valor de $\nu_k^{(i)}$, que é o número de grupos k que existem na molécula i . Ao se efectuar a seguinte numeração:

Éter Dimetílico $\equiv 1$; Água $\equiv 2$; Metanol $\equiv 3$

$CH_3 \equiv 1$; $CH_3-O \equiv 2$; $CH_3OH \equiv 3$; $H_2O \equiv 4$

obtém-se,

Tabela A-3.6 - Numeração dos grupos existentes em cada molécula

$\nu_1^{(1)}$	$\nu_2^{(1)}$	$\nu_3^{(1)}$	$\nu_4^{(1)}$
1	1	0	0
$\nu_1^{(2)}$	$\nu_2^{(2)}$	$\nu_3^{(2)}$	$\nu_4^{(2)}$
0	0	0	1
$\nu_1^{(3)}$	$\nu_2^{(3)}$	$\nu_3^{(3)}$	$\nu_4^{(3)}$
0	0	1	0

Posteriormente calcula-se a parte combinatória a partir das seguintes expressões:

$$\ln(\gamma_i^c) = 1 - J_i + \ln(J_i) - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln\left(\frac{J_i}{L_i}\right) \right) \quad (A-3.11)$$

em que $q_i = \sum_{k=1}^{NG} \nu_k^{(i)} Q_k$; $r_i = \sum_{k=1}^{NG} \nu_k^{(i)} R_k$; $J_i = \frac{r_i}{\sum_{j=1}^{NC} r_j x_j}$; $L_i = \frac{q_i}{\sum_{j=1}^{NC} q_j x_j}$, sendo NG o número total de

grupos e x_j a fracção molar de cada um dos componente na mistura.

Para uma temperatura de 90 °C, e admitindo as seguintes valores para as fracções molares $x_1 = 0,38$; $x_2 = 0,38$; $x_3 = 0,25$, obtiveram-se os seguintes valores para a parte combinatória dos coeficientes de actividade:

Tabela A-3.6.7 - Valores da parte combinatória

γ_1^c	1,048
γ_2^c	1,281
γ_3^c	1,030

Seguidamente calcula-se a parte residual usando a seguinte expressão:

$$\ln(\gamma_i^R) = q_i \left[1 - \sum_{k=1}^{NG} \left(\theta_k \frac{\beta_{ik}}{s_k} - e_{ki} \ln \left(\frac{\beta_{ik}}{s_k} \right) \right) \right] \quad (A-3.12)$$

em que $e_{ki} = \frac{v_k^{(i)} Q_k}{q_i}$; $\theta_k = \frac{\sum_{i=1}^{NC} x_i q_i e_{ki}}{\sum_{j=1}^{NC} x_j q_j}$; $s_k = \sum_{m=1}^{NG} \theta_m \tau_{mk}$; $\beta_{ik} = \sum_{m=1}^{NG} e_{mi} \tau_{mk}$; $\tau_{mk} = \exp\left(\frac{-a_{mk}}{T}\right)$.

Para calcular a parte residual temos que começar por obter os parâmetros de interacção energética entre os diferentes grupos presentes na mistura. É de salientar que a divisão em subgrupos é diferente da divisão em grupos energéticos. Assim, por exemplo, o subgrupo CH_3 pertence ao mesmo grupo energético que o subgrupo CH_2 . Para a mistura que está a ser estudada, os parâmetros de interacção energética são os seguintes:

Tabela A-3.8 - Parâmetros de interacção energética.

a_{mk}	CH_3	CH_3-O	CH_3OH	H_2O
CH_3	0	251,5	697,2	1318
CH_3-O	83,36	0	339,7	-314,7
CH_3OH	16,51	-180,6	0	-181
H_2O	300	540,5	289,6	0

Para $T = 90^\circ C$, pode-se calcular os valores do parâmetro τ_{mk} :

Tabela A-3.9 - Valores do parâmetro τ_{mk} .

τ_{mk}	CH_3	CH_3-O	CH_3OH	H_2O
CH_3	1,00	0,50	0,15	0,03
CH_3-O	0,79	1,00	0,39	2,38
CH_3OH	0,96	1,64	1,00	1,65
H_2O	0,44	0,23	0,45	1,00

Com os valores de interacção energética e das variáveis a aplicar na equação A-3.10, determinou-se a parte residual dos coeficientes de actividade:

Tabela A-3.10 - Valores da parte residual.

γ_1^R	1,249
γ_2^R	1,147
γ_3^R	1,091

Finalmente, por aplicação da equação A-3.10, obtém-se os coeficientes de actividade:

Tabela A-3.11 - Valores dos coeficientes de actividade.

γ_1	1,308
γ_2	1,468
γ_3	1,123

Anexo III - Valor do factor F

O valor de F é determinado com base na velocidade superficial de gás (u_o) calculada para a coluna sem enchimento, e na densidade de gás (ρ_g). Para uma coluna com 4 cm de diâmetro a área de fluxo é de 12,6 cm². O caudal de vapor da coluna T-100 é de 0,132 mol·min⁻¹ ($V = D(R+1)$). O valor da densidade do DME foi calculado com base na equação de estado de *Peng-Robinson* tendo-se obtido o valor de 21,3 kg/m³. Com estes valores de área da coluna e de densidade do DME determinou-se o valor da velocidade superficial - 0,23 m·min⁻¹.

Por fim aplicou-se a equação 3.3,

$$F = 3,81 \times 10^{-3} \times \sqrt{21,3} = 0,02$$

O mesmo procedimento de cálculo foi aplicado para a coluna T-101.

Anexo IV - Especificações do Enchimento

As especificações do enchimento DX, que foi o recomendado pela empresa *Sulzer* para a separação desejada na Mini-Fábrica são as seguintes:

- Aplicável a colunas laboratoriais com diâmetros entre 2 e 8 cm;
- Vácuo a partir de 1 mbar;
- Destilação de componentes propensos a decomposição;
- Aplicável a regras de aumento de escala (*scale-up*);
- Baixa queda de pressão e eficiência elevada;

Anexo V - Determinação da temperatura de ebulição da mistura

A determinação da temperatura de ebulição de misturas líquidas não ideais pode ser feita recorrendo ao seguinte algoritmo:

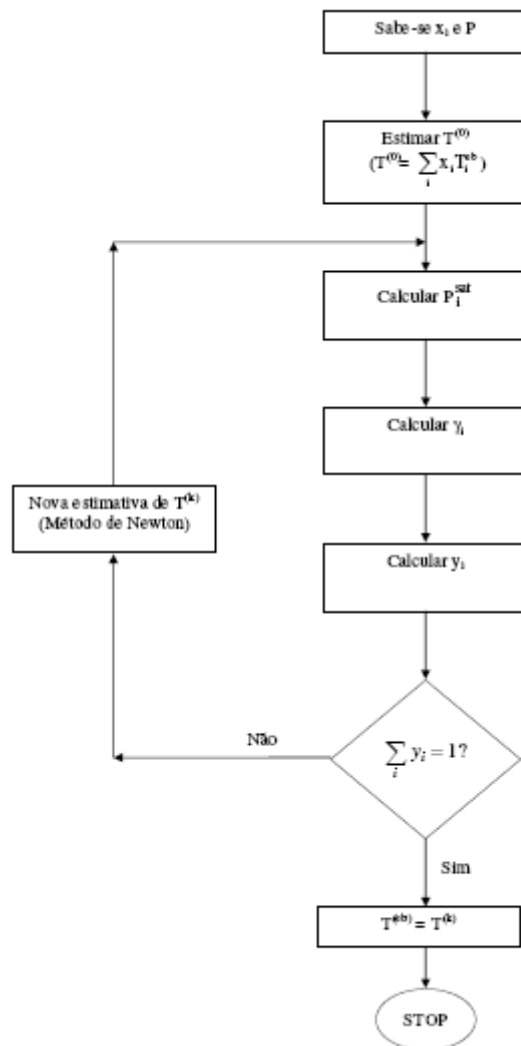


Figura A -3.1 - Algoritmo usado no cálculo da temperatura de ebulição de misturas líquidas não ideais.

Como exemplo de cálculo, aplicou-se o algoritmo na determinação da temperatura de ebulição duma mistura à pressão de 10 bar com a seguinte composição $x_{CH_3OCH_3} = 0,38$; $x_{H_2O} = 0,38$; $x_{CH_3OH} = 0,25$ (fracções molares).

No primeiro passo do algoritmo efectua-se uma primeira estimativa da temperatura de ebulição da mistura, recorrendo-se à equação de *Antoine* para calcular a temperatura de ebulição dos componentes puros:

$$T^{eb} = \frac{B}{A - \log(P)} - C \quad (A-3.13)$$

em que T^{eb} é a temperatura de ebulição dos componentes puros, P a pressão total do sistema e A, B e C as constantes de *Antoine*. Os valores das constantes de *Antoine* estão apresentados na tabela A-3.12.

Tabela A-3.12 - Valores das constantes de *Antoine* para os diferentes compostos, para unidades de pressão em mmHg e de temperatura em graus *celsius*.

	A	B	C
Éter Dimetílico	7,20	984,6	253,0
Água	8,07	1730,6	233,4
Metanol	8,09	1582,9	239,1

Aplicando a equação A-3.13 obtiveram-se os seguintes resultados:

$$T_{CH_3OCH_3}^{eb} = \frac{984,6}{7,20 - \log(7500)} - 253,0 = 43,4^\circ C$$

$$T_{H_2O}^{eb} = 179,0^\circ C$$

$$T_{CH_3OH}^{eb} = 136,3^\circ C$$

Calculando agora a média pesada,

$$T^{(0)} = x_{CH_3OCH_3} T_{CH_3OCH_3} + x_{H_2O} T_{H_2O} + x_{CH_3OH} T_{CH_3OH} \quad (A-3.14)$$

$$T^{(0)} = 0,38 \times 43,4 + 0,38 \times 179,0 + 0,25 \times 136,3 = 117,5^\circ C$$

Seguindo o algoritmo, calculou-se pela equação de *Antoine*, as pressões de vapor dos compostos à temperatura $T^{(0)}$, usando a seguinte expressão:

$$P_i^{sat} = 10^{\left(A_i - \frac{B_i}{C_i + T} \right)} \quad (A-3.15)$$

$$P_{CH_3OCH_3}^{sat} = 10^{\left(7,20 - \frac{984,58}{252,98 + 117,5} \right)} = 34593 \text{ mmHg}$$

$$P_{H_2O}^{sat} = 1379,5 \text{ mmHg}$$

$$P_{CH_3OH}^{sat} = 4491,0 \text{ mmHg}$$

Os coeficientes de actividade foram calculados usando o método UNIFAC, sendo que os valores para a primeira iteração estão apresentados na tabela A-3.3.2.

Tabela A-3.14 - Valores dos coeficientes de actividade para a mistura.

Componente	Coefficientes de actividade
CH_3OCH_3	1,318
H_2O	1,491
CH_3OH	1,123

O passo seguinte consiste em calcular as composições da fase de vapor, usando a expressão abaixo indicada:

$$y_i = \frac{P_i^{sat} \gamma_i x_i}{P} \quad (A-3.16)$$

$$Y_{CH_3OCH_3} = \frac{34593 \times 1,318 \times 0,38}{7500} = 2,279$$

$$Y_{H_2O} = 0,1028$$

$$Y_{CH_3OH} = 0,1680$$

Definiu-se a função, $f(T) = \sum_{i=1}^{nc} y_i - 1$, e usando como critério de convergência, $|f(T)| < \varepsilon$, com $\varepsilon = 1 \times 10^{-3}$ obtém-se,

$$|f(T)| = |2,279 + 0,1028 + 0,1680 - 1| = 1,550$$

Como o erro é bastante superior ao pretendido, repetiu-se o processo iterativo estimando um novo valor da temperatura pelo método de *Newton-Raphson*.

A nova estimativa da temperatura resulta da aplicação da equação A-3.3.5.

$$T^{(k+1)} = T^{(k)} - \frac{f(T^{(k)})}{f'(T^{(k)})} \quad (A-3.17)$$

em que $f'(T^{(k)})$ é dada por

$$f'(T^{(k)}) = \frac{df(T^{(k)})}{dT} = \frac{d\left(\sum_{i=1}^{nc} y_i - 1\right)}{dT} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{dy_i}{dT} = \sum_{i=1}^{nc} \frac{\gamma_i x_i}{P} \left(\frac{dP_i^{Sat}}{dT}\right) \quad (A-3.18)$$

Assumindo que o coeficiente de actividade da fase líquida não depende da temperatura, o que é uma boa hipótese, pois a dependência de γ_i com T é muito menor que a dependência de P_i^{Sat} com T .

$$f'(T^{(k)}) = \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{\gamma_i x_i P^{sat}}{P} \times \frac{B_i}{(C_i + T^{(k)})^2} \right) \times [\ln(10)] = \left(\sum_{i=1}^{nc} \frac{y_i B_i}{(C_i + T^{(k)})^2} \right) \times [\ln(10)]$$

Assim,

$$f'(T^{(k)}) = \left(\frac{2,279 \times 984,58}{(252,98 \times 117,50)^2} + \frac{0,1028 \times 1730,63}{(233,426 + 117,50)^2} + \frac{0,16807 \times 1582,91}{(239,096 + 117,50)^2} \right) \times \ln(10) = 0,045975$$

Pelo que a nova estimativa da temperatura será,

$$T^{(1)} = 117,50 - \frac{1,550}{0,0459795} = 83,6^\circ C$$

Voltando ao passo 2, e repetindo os cálculos todos até obter convergência, obtêm-se os resultados presentes na tabela A-3.19.

Tabela A-3.19 - Resultados do algoritmo até à convergência.

Iteração (k)	$T^{(k)}$	$f(T^{(k)})$	$f'(T^{(k)})$
0	118	1,55	0,0458
1	83,7	0,308	0,0276
2	72,5	0,0413	0,0236
3	70,8	$7,44 \times 10^{-5}$	0,0229

Anexo VI - Energia necessária à vaporização do metanol de entrada no reactor a um caudal de $10 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

No cálculo da energia necessária ao aquecimento de metanol até aos $300 \text{ }^\circ\text{C}$, considerou-se a contribuição das entalpias de mudança de fase, e do calor sensível, tendo como condições de referência de pressão a 1 atm e de temperatura a $295,15 \text{ }^\circ\text{K}$.

O calor sensível é o calor fornecido a um sistema para provocar uma variação da temperatura na ausência de mudanças de fase, reacções químicas ou variações de composição. Para processos a pressão constante e processos em que a entalpia é independente da pressão pode escrever-se:

$$Q = \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT \quad (\text{A-3.19})$$

A dependência da capacidade calorífica com a temperatura pode ser expressa em relações como a presente na equação ().

$$C_p = A + B T + C T^2 + D T^3 + E T^4 \quad (\text{A-3.20})$$

Os dados necessários para o cálculo da capacidade calorífica do metanol, nos diferentes estados físicos presentes no processo, estão representados na tabela A-3.20.

Tabela A-3.5.1 - Dados para o cálculo da capacidade calorífica.

	A	B	C
Metanol (g)	2,21	$1,22 \times 10^{-2}$	$-3,45 \times 10^{-6}$
Metanol (l)	13,4	$-5,13 \times 10^{-2}$	$1,31 \times 10^{-4}$

Quando se pretende tomar em consideração a dependência da capacidade calorífica com a temperatura, é conveniente definir a capacidade calorífica média.

$$\overline{C_p} = \frac{\int_{T_i}^{T_f} C_p dT}{T_f - T_i} \quad (\text{A-3.21})$$

$$\int_{T_i}^{T_f} C_p dT = A(T_f - T_i) + \frac{B}{2}(T_f^2 - T_i^2) + \frac{C}{3}(T_f^3 - T_i^3) + \frac{D}{4}(T_f^4 - T_i^4) + \frac{E}{5}(T_f^5 - T_i^5) \quad (\text{A-3.22})$$

$$\tau = \frac{T_f}{T_i} \quad (\text{A-3.23})$$

$$\int_{T_i}^{T_f} C_p dT = \left[A + \frac{B}{2}T_i(\tau + 1) + \frac{C}{3}T_i^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{4}T_i^3(\tau^3 + \tau^2 + \tau + 1) + \frac{E}{5}T_i^4(\tau^4 + \tau^3 + \tau^2 + \tau + 1) \right] (T_f - T_i) \quad (\text{A-3.24})$$

$$\overline{C_p} = A + \frac{B}{2}T_i(\tau + 1) + \frac{C}{3}T_i^2(\tau^2 + \tau + 1) + \frac{D}{4}T_i^3(\tau^3 + \tau^2 + \tau + 1) + \frac{E}{5}T_i^4(\tau^4 + \tau^3 + \tau^2 + \tau + 1) \quad (\text{A-3.25})$$

Assim, para processos em que a equação (A-3.5.8) for aplicável, podemos escrever:

$$\Delta H = \overline{C_p}(T_f - T_i) \quad (\text{A-3.26})$$

A equação que traduz todas as parcelas de contribuições energéticas é a seguinte:

$$\int_{25}^{64,7} C_p^L (T_f - T_i) + \Delta H^{Vap} + \int_{64,7}^{300} C_p^G (T_f - T_i) \quad (\text{A-3.27})$$

Aplicando para um caudal de alimentação à Mini-Fábrica de 0,246 mol/min de metanol os resultados obtidos foram:

$$\text{Potência} = 86,48 \times \left(\frac{0,246}{60} \right) \times (64,7 - 25) + 35,14 \times 1 \times 10^3 \times \left(\frac{0,246}{60} \right) + 57 \times \left(\frac{0,246}{60} \right) \times (300 - 64,7) = 229 \text{ W}$$

No cálculo anterior determinou-se a energia necessária para vaporizar o metanol a 300 °C à pressão atmosférica, faltando no entanto estimar a quantidade de energia que é necessário fornecer para comprimir o metanol a 15 bar, que é o limite máximo de pressão a que se pretende que funcione o reactor. Assumindo comportamento de gás ideal,

$$Q = RT \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

$$Q = 8,314(300 + 273,15) \ln\left(\frac{1}{15}\right) = 13,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

multiplicando pelo caudal molar de metanol alimentado ao reactor,

$$Q = 13,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 4,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} = 53,0 \text{ W}$$

Anexo VII - Dedução da equação para cálculo da conversão.

A partir da fracção molar de metanol é possível calcular a conversão correspondente tendo em conta a estequiometria de reacção, segundo a expressão que se encontra deduzida de seguida.

$$X = \frac{n_{met,0} - n_{met}}{n_{met,0}} = \frac{\frac{n_{met,0} - n_{met}}{n_{total}}}{\frac{n_{met,0}}{n_{total}}} \quad (\text{A-3.28})$$

$$X = 1 - \frac{n_{met}}{n_{total}} = 1 - x_{met} \quad (\text{A-3.29})$$

$$X = 1 - \frac{n_{met}}{n_{total}} = 1 - x_{met} \quad (\text{A-3.30})$$

$$x_{met} = \frac{n_{met}}{n_{met} + n_{H_2O} + n_{DME}} = \frac{n_{met}}{n_{met} + 2n_{H_2O}} \quad (\text{A-3.31})$$

$$\frac{1}{x_{met}} = 1 + 2 \frac{n_{H_2O}}{n_{met}} \quad (\text{A-3.32})$$

$$x_{met} = \frac{1}{1 + 2 \frac{y_{H_2O}}{y_{met}}} \quad (\text{A-3.33})$$

Sendo y_{met} a fracção de metanol na amostra injectada no cromatógrafo de fase gasosa e y_{H_2O} a fracção de água. Substituindo a equação (3.33) em (3.30) obtém-se a equação 3.2.

Anexo 2

Nesta secção da tese colocou-se informação que não é referenciada no texto principal.

Características de equipamento:

➤ Bomba de HPLC

A Bomba de HPLC é o equipamento responsável por bombear e pressurizar a corrente de metanol que é alimentada ao reactor.

- Bomba *Knauer*, cabeça de bomba inerte de 50 mL, modelo K-120.
- Bomba Isocrática para 1 diluente, de duplo pistão
- A combinação de 4 bombas K-120 permite a obtenção de um sistema de gradiente de alta pressão.
- Sistema de segurança para pressões superiores a 400 bar.
- Inclui cabeças de bomba, inertes, de 10 mL ou 50 mL, intermutáveis.
- Resistente em meios de pH críticos e estáveis à pressão (10 mL: até 400 bar; 50 mL: até 150 bar)
- Reprodutibilidade de fluxo: 0.1 %
- Mostrador LED, de 2 dígitos
- Controlo via RS232 e por software
- Controlo remoto (início, fim)
- Dimensões: 105 x 100 x 185 mm (l x a x p)
- Peso: aprox. 1.5 kg

➤ **Válvulas *Pressure Reducer***

Uma vez que ao longo do processo, as correntes sofrem variações necessárias da pressão, como por exemplo, da saída do reactor, onde a pressão rondará os 10-15 bar até à entrada da coluna A, onde a corrente deverá entrar a 10 bar, é necessário usar válvulas redutoras de pressão, responsáveis por reduzir a pressão de uma corrente até um valor pretendido. Ao longo do processo são necessárias duas. A primeira, como já se disse, entre o reactor e a coluna A, e a segunda, entre as duas colunas de destilação (para baixar a pressão de 10 bar até à pressão atmosférica).

Estas válvulas são reguladores excelentes da pressão, por serem muito sensíveis e precisas, e estabilizarem rapidamente e sem grandes oscilações.



Figura A2-1 - Válvulas *Pressure Reducer*;

Características da Válvula situada entre o reactor e a coluna T-100:

- Gama de Controlo de Pressão - 0 até 17.2 bar;
- Máxima Pressão de Entrada - 34.4 bar;
- Temperatura Máxima de Operação - 200 °C
- Peso - 1.1 kg;
- 1 entradas e 1 saídas para tubos de 1/4 in.

Características da Válvula situada entre a coluna A e B:

- Gama de Controlo de Pressão - 0 até 6.8 bar;
- Máxima Pressão de Entrada - 34.4 bar;
- Temperatura Máxima de Operação - 200 °C
- Peso - 1.1 kg;
- 1 entradas e 1 saídas para tubos de 1/4 in.

Cromatógrafo de Fase Gasosa

As diversas correntes do processo são analisadas num Cromatógrafo Gasoso (*Dani GC 1000*). Este contém um detector FID que é capaz de detectar o DME na amostra analisada, oferecendo assim uma vantagem acrescida.

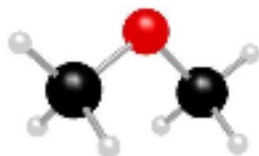


Figura A2-2 - Cromatógrafo Gasoso *Dani GC 1000* e injector/detector automático;

Características do equipamento

- Extremamente versátil e fácil de usar;
- Pode acomodar até 4 injectores e 4 detectores para colunas capilares e empacotadas;
- Forno extremamente espaçoso e de fácil acesso;
- Poderoso microprocessador interno garante total precisão e reprodutibilidade em tempos e temperaturas programadas;
- Os parâmetros de operação são armazenados no método analítico;
- Controle electrónico preciso dos gases;
- Pode trabalhar em fluxo constante na coluna;
- Pode ser acumulado facilmente um amostrados automático;
- Linha completa de injectores, com controlo electrónico de pressão;
- Injectores split/splitless, empacotados e com temperatura programada.
- Válvulas de amostragens de gases, metanadores, sistemas auxiliares e outros dispositivos opcionais.

Éter Dimetílico



Número CAS: 115-10-6

Número DOT: UN 1033

Número de Substância RTK: 0758

Fórmula Molecular: C_2H_6O

CH_3OCH_3

Peso Molecular: 46,07 g/mol

Frases de Risco e Segurança

R12

S2, S9, S16, S33

Propriedades	
Densidade	1.59, gás (vs ar) 668 kg/m ³ , líquido
Solubilidade em água	328 g/100 ml (20 °C)
em metanol, etanol, tolueno	solúvel
Ponto de Fusão	-138.5 °C (134.6 K)/(-217.3 °F) 242.37 °R
Ponto de Ebulição	-25.3 °C (248.2 K)/(-12.82 °F) 446.85 °R
Ponto Flash	-41 °C/(-41.8 °F) 417.87 °R

O DME é um gás comprimido ou líquido incolor. É utilizado como refrigerante, solvente, propulsor em sprays aerossóis e na produção de alguns plásticos.

Redução da exposição

- ➔ Operar em locais ventilados
- ➔ Usar roupas de protecção
- ➔ Lavar as mãos imediatamente após a exposição ao éter dimetílico e no fim do manuseamento
- ➔ Se a pele entrar em contacto com o éter dimetílico, deve mergulhar-se a em água morna

Efeitos agudos na saúde

Os seguintes efeitos na saúde podem ocorrer imediatamente após a exposição:

- ➔ O vapor pode provocar a irritação dos olhos, nariz e vias respiratórias
- ➔ A exposição a concentrações elevadas pode provocar dores de cabeça, enjoos, tontura, vertigens e até perda de consciência

Ainda não foram efectuados testes para determinar efeitos crónicos na saúde

Local Manuseamento

O DME deve ser manuseado em locais com boa exaustão. O isolamento das operações também pode reduzir a exposição. O uso de equipamento protector é menos eficiente que as medidas anteriormente indicadas.

Ainda é recomendado o seguinte:

- Quando possível, o DME deve ser automaticamente transferido do contentor de armazenamento para o processo.
- Se estiver perante um local onde existe DME, deve ser verificado que a sua concentração está abaixo do nível de explosão.
- As medidas de controlo de engenharia indicados pela OSHA 29 CFR 1910.101 sobre gases comprimidos devem ser adoptadas.

Cuidados de Operação

- Se as roupas dos trabalhadores forem contaminadas com éter dimetílico, estes devem trocar de roupa rapidamente
- As roupas contaminadas devem ser enviadas a uma lavandaria com trabalhadores especializados e com conhecimento das consequências da exposição ao éter dimetílico
- As zonas de manuseamento de éter dimetílico devem estar equipadas com lava-olhos
- Se existir a possibilidade de contacto com a pele, devem existir chuveiros na zona de manuseamento
- Se o éter dimetílico entrar em contacto com a pele deve lavar-se rapidamente. No fim da utilização devem lavar-se todas as áreas do corpo que possam ter entrado em contacto com o éter dimetílico, quer tenha efectivamente ocorrido contacto ou não.
- Não comer, fumar ou beber no local de manuseamento ou armazenamento do éter por risco de ingestão. Lavar cuidadosamente as mãos antes de comer, beber, fumar ou usar o WC
- Não fumar no local de trabalho. Mesmo pequenas quantidades de vapor inaladas através de um cigarro aceso podem ser convertidas em substâncias ainda mais tóxicas

Equipamento de protecção individual

CONTROLO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO SÃO MAIS EFICIENTES DO QUE O EQUIPAMENTO DE PROTECÇÃO INDIVIDUAL. No entanto, em algumas situações, o equipamento de protecção individual pode ser apropriado.

Roupa

- Evitar contacto do éter dimetílico com a pele. Usar luvas e roupa resistente a solventes
- Onde possa haver exposição a equipamento frio, vapores ou líquidos, os trabalhadores devem usar equipamento especial destinado a prevenir o congelamento dos tecidos
- Todos os dias devem ser usados fatos, luvas e botas limpas, durante todo o período de trabalho

Protecção ocular

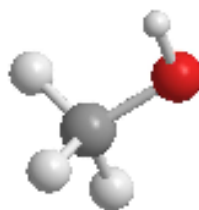
- Usar óculos não ventilados e resistentes ao impacto quando se operar com gases ou vapores
- Usar óculos indirectamente ventilados, resistentes ao impacto e a salpicos quando se operar com líquidos
- Usar protecção da face e óculos quando se operar com substâncias corrosivas, altamente irritantes ou tóxicas

Manuseamento e Armazenamento

- O trabalhador que venha a operar éter dimetílico deve estar treinado no seu manuseamento e armazenamento
- O éter dimetílico não é compatível com OZONO, AGENTES OXIDANTES (como PERCLORATOS, PERÓXIDOS, PERMANGANATOS, CLORATOS, NITRATOS, CLORINAS, BROMINAS e FLUORINAS), ÁCIDOS FORTES (como ÁCIDO CLORÍDRICO, ÁCIDO SULFÚRICO e ÁCIDO NÍTRICO) e HALOGÉNIOS
- Armazenar em contentores bem fechados, numa área fresca e bem ventilada
- Prevenir a entrada de AR no contentor
- Fontes de ignição são estritamente proibidas na área onde o éter dimetílico é manuseado ou armazenado
- Devem usar-se ferramentas que não causem faísca, especialmente na abertura e encerramento dos contentores de éter dimetílico

- ✦ Formação de peróxidos pode ocorrer ao abrir-se contentores que tenham estado armazenados mais de seis meses. Os peróxidos podem detonar por fricção, impacto ou aquecimento

Metanol



Número CAS: 67-56-1

Número DOT: UN 1230

Número de Substância RTK: 1222

Fórmula Molecular: CH_4O

CH_3OH

Peso Molecular: 32,04 g/mol

Frases de Risco e Segurança

R11, R23/24/25, R39/23/24/25

S1/2, S7, S16, S36/37, S45

Propriedades	
Massa Volúmica	0.7918 g/cm ³ , líquido
Solubilidade em água	completamente miscível
Ponto de Fusão	-97 °C (176 K)
Ponto de Ebulição	64.7 °C (337.8 K)
Ponto Flash	11 °C
pK _a	~ 15.5
Viscosidade	0.59 mPa·s a 20 °C

Identificação

O metanol é um líquido incolor com um forte odor. É usado como solvente. DETECÇÃO OLFACTIVA AOS 116 PPM.

Redução da exposição

- Operar em locais ventilados
- Usar roupas de protecção
- Lavar as mãos imediatamente após a exposição ao metanol e no fim do manuseamento

Efeitos agudos na saúde

O contacto com a pele pode causar irritação

O metanol pode causar irritação dos olhos, visão distorcida ou cegueira

Inalação de metanol pode causar irritação das vias respiratórias, causando tosse.

A exposição a concentrações elevadas pode causar dores de cabeça, náuseas, vómitos e tonturas. Pode matar.

Efeitos crónicos na saúde

O metanol pode causar problemas a nível da reprodução nos humanos, uma vez que mostrou causar problemas na reprodução em animais.

Contacto repetido e prolongado com metanol pode deixar a pele seca e quebradiça

O metanol pode causar danos no fígado e sistema nervoso

Cuidados de Operação

- Se as roupas dos trabalhadores forem contaminadas com metanol, estes devem trocar de roupa rapidamente
- As roupas contaminadas devem ser enviadas a uma lavandaria com trabalhadores especializados e com conhecimento das consequências da exposição ao metanol
- As zonas de manuseamento de éter dimetílico devem estar equipadas com lava-olhos
- Se existir a possibilidade de contacto com a pele, devem existir chuveiros na zona de manuseamento
- Se o éter dimetílico entrar em contacto com a pele deve lavar-se rapidamente. No fim da utilização devem lavar-se todas as áreas do corpo que possam ter entrado em contacto com o metanol, quer tenha efectivamente ocorrido contacto ou não.
- Não comer, fumar ou beber no local de manuseamento ou armazenamento do metanol por risco de ingestão. Lavar cuidadosamente as mãos antes de comer, beber, fumar ou usar o WC
- Não fumar no local de trabalho. Mesmo pequenas quantidades de vapor inaladas através de um cigarro aceso podem ser convertidas em substâncias ainda mais tóxicas

Equipamento de protecção individual

CONTROLO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO SÃO MAIS EFICIENTES DO QUE O EQUIPAMENTO DE PROTECÇÃO INDIVIDUAL. No entanto, em algumas situações, o equipamento de protecção individual pode ser apropriado.

Roupa

- Evitar contacto do metanol com a pele. Usar luvas e roupa resistente a solventes
- Todos os dias devem ser usados fatos, luvas e botas limpas, durante todo o período de trabalho

Protecção ocular

- Usar óculos indirectamente ventilados, resistentes ao impacto e a salpicos quando se operar com líquidos
- Usar protecção da face e óculos quando se operar com substâncias corrosivas, altamente irritantes ou tóxicas
- Lentes de contacto não devem ser usadas quando se manusear metanol