



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Modelagem e Estudo de Caso de uma Coluna de Destilação Reacional de Dióxido de Cloro

*Autor: Rennan Ohira Dias*

*Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes*

Porto Alegre, dezembro de 14

## Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	vii
Lista de Símbolos	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Dióxido de Cloro	2
2.1.1 Propriedades	2
2.1.2 Principal Aplicação	2
2.1.3 Tipos de Processo de Branqueamento	2
2.1.4 Processos de síntese de ClO <sub>2</sub>	3
2.2 Processo Não-Integrado	5
2.2.1 Processo Metanol	5
2.3 Processo Integrado	7
2.3.1 Processo Munich	7
2.3.2 Gerador de Dióxido de Cloro	8
2.3.3 Planta de Eletrólise de Clorato	8
2.3.4 Unidade de Síntese de Ácido Clorídrico	9
2.4 Comparativo Processo Integrado e Não-Integrado	9
2.4.1 Químicos, custo de operação	9
2.5 Coluna de Destilação Reacional	11
2.5.1 Propriedades	11
3 Materiais e Métodos	13
3.1 Software Aspen Plus	13
3.2 Descrição do Processo	13
3.2.1 Dados para a Simulação	15
3.2.2 Modelagem Cinética e Termodinâmica	17
3.2.3 Validação do Modelo	18
4 Formulação do Problema ou Estudo de Caso	20
4.1 Problemas da Unidade	20
4.1.1 Redução de rendimento	20
4.1.2 Decomposição	20
4.2 Melhoria dos Parâmetros de Operação	21
4.3 Análise de Sensibilidade	21
4.3.1 Calor fornecido ao sistema	21
4.3.2 Influência dos Principais Distúrbios – Ar combinado	22

---

4.3.3	Influência dos Principais Distúrbios - Alimentação	23
4.3.4	Comportamento do sistema à variação de pressão	25
4.3.5	Melhor condição de operação	26
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	28
6	Referências	30

## **Agradecimentos**

Gostaria, primeiramente, de agradecer ao Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes por todo apoio dado não só durante a construção deste trabalho, mas também durante muitas etapas vividas durante minha vida acadêmica. O aprendizado na área de engenharia, orientações e conselhos dados ao longo dos anos, bem como a amizade, foram de vital importância para minha formação ética e profissional, servindo como inspiração profissional.

Agradeço principalmente a meus pais, Valdir Carmona Dias e Elisabete Takako Ohira Dias por todo apoio, educação e carinho dados durante minha vida. Tanto nos bons momentos quanto nos de dificuldade. Em todas as minhas conquistas, se não fosse o empenho e carinho deles, nada teria sido possível. MUITÍSSIMO obrigado por tudo! Fico eternamente grato por tê-los sempre ao meu lado!

A todos os amigos que conheci durante estes anos de engenharia, aos velhos amigos que me apoiaram, aos novos amigos conquistados durante minha experiência profissional, MUITÍSSIMO obrigado por tudo. Com certeza, a formação de um bom profissional não depende apenas do empenho acadêmico, mas também das experiências vividas e bons relacionamentos com seus colegas e amigos.

A toda a equipe do Departamento de Recuperação, Energia e Vapor da CMPC-Celulose Riograndense, a realização deste trabalho não seria possível sem vocês. Em especial, agradeço ao Humberto Batista por incentivar e permitir a realização deste trabalho, e ao Felipe de Carli pela orientação.

Finalmente agradeço a UFRGS por propiciar um ensino de qualidade diferenciada, sendo referência na área de Engenharia Química.

## **Resumo**

A produção de químicos na fábrica de celulose e papel desempenha um papel de grande importância quando considerado o custo do produto final. Dentre os químicos utilizados, o consumo de dióxido de cloro como agente de branqueamento da polpa representa o maior custo operacional referente ao processo de branqueamento. O processo integrado de produção de dióxido de cloro segundo o processo München, atualmente é a alternativa mais viável para produção de químicos para o branqueamento de polpa celulósica. Neste trabalho, são apresentados outros processos de síntese de dióxido de cloro, sendo realizado um comparativo detalhado entre o principal processo não integrado baseado em metanol e o processo integrado München. A coluna reacional de dióxido de cloro é o centro deste processo integrado. Apresentam-se as peculiaridades de colunas de destilação reacional seguidos por uma alternativa de modelagem do gerador de dióxido de cloro em software Aspen Plus, assim como parâmetros e simplificações utilizadas. O modelo é validado comparando-se os dados obtidos com os da coluna real. São enunciados os principais problemas e distúrbios da unidade, sendo o modelo submetido a tais condições para observação do comportamento de seus principais parâmetros de operação. Ao final do estudo um melhor ponto de operação é proposto, considerando-se redução do consumo de utilidades em 10% e aumento de produção de 3% quando comparado à operação nominal, ao mesmo tempo em que são mantidos os parâmetros de segurança do processo.

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1:</b> Produção Mundial de Celulose Branqueada por Tecnologia (Adaptado de What you need to know before buying your next Chlorine Dioxide Plant) .....	3
<b>Figura 2.3:</b> Diagrama de Fluxo Processo Metanol (Retirado de Adopting The Integrated Chlorine Dioxide Process) .....	6
<b>Figura 2.4:</b> Planta Integrada de produção de Dióxido de Cloro (Retirado de Adopting The Integrated Chlorine Dioxide Process) .....	8
<b>Figura 3.1:</b> Diagrama da Coluna de Destilação Reacional de Dióxido de Cloro .....	13
<b>Figura 3.2:</b> Fluxograma de correntes envolvidas no processo .....	16

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 2.1:</b> <i>Overview</i> dos processos de geração de Dióxido de Cloro.....	4
<b>Tabela 2.2:</b> Comparação dos Processos de Dióxido de Cloro (adaptado de What you need to know before buing your next chlorinde dioxide plant) .....	10
<b>Tabela 2.3:</b> Consumo Específico de Químicos e Utilidades (adaptado de What you need to know before buing your next chlorinde dioxide plant).....	10
<b>Tabela 2.4:</b> Comparativo de Custos de Operação (adaptado de What you need to know before buing your next chlorinde dioxide plant) .....	11
<b>Tabela 3.1:</b> Temperatura de Operação Recomendada por Estágio .....	14
<b>Tabela 3.2:</b> Composição das correntes de entrada.....	15
<b>Tabela 3.3:</b> Tabela de dados de entrada da coluna .....	15
<b>Tabela 3.4:</b> Parâmetros de Henry para solução HCl e água .....	18
<b>Tabela 3.5:</b> Perfil de temperatura do Modelo .....	18
<b>Tabela 3.6:</b> Resultados das Correntes do Modelo .....	19
<b>Tabela 3.7:</b> Taxa de reação por componente por estágio .....	19
<b>Tabela 4.1:</b> Análise de Sensibilidade do Calor Cedido ao Reboiler .....	21
<b>Tabela 4.2:</b> Influência da Variação do Fluxo de Ar Combinado .....	22
<b>Tabela 4.3:</b> Influência da Variação de Temperatura da solução de NaClO <sub>3</sub> .....	23
<b>Tabela 4.4:</b> Influência da Variação de Temperatura da solução de HCl .....	24
<b>Tabela 4.5:</b> Influência da Variação da Concentração da solução de NaClO <sub>3</sub> .....	24
<b>Tabela 4.6:</b> Influência da Variação da Concentração da solução de HCl .....	25
<b>Tabela 4.7:</b> Variação do Perfil de Pressão .....	26
<b>Tabela 4.8:</b> Comparativo entre a Coluna de Referência e a Melhor Condição de Operação .....	27

### Lista de Símbolos

P	Pressão (atm)
T	Temperatura (°C)
Q	Taxa de Calor Trocado (cal/s)
$H_{iA}$	constante de Henry
$a_{iA}$	coeficiente de dissolução do componente i em A
$b_{iA}$	coeficiente de dissolução do componente i em A
$c_{iA}$	coeficiente de dissolução do componente i em A
$d_{iA}$	coeficiente de dissolução do componente i em A
$e_{iA}$	coeficiente de dissolução do componente i em A



## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

TCF: Total Chlorine Free

ECF: Elementary Chlorine Free



## 1 Introdução

Com o advento da globalização é necessário reduzir ao mínimo possível o custo de produção, especialmente de produtos considerados *commodities*, como é o caso do ramo de celulose e papel. Procura-se utilizar processos e insumos para aumentar a lucratividade por tonelada de produto final comercializado ao mesmo tempo em que se mantém um valor competitivo. Neste cenário, o processo de fabricação de químicos na unidade fabril para branqueamento de polpa celulósica desempenha um papel central no custo de produção, pois este insumo representa um dos principais químicos consumidos na unidade de fabricação de celulose.

Existem dois processos de branqueamento quanto ao tipo de insumo produzido, *Elementary Chlorine Free* (ECF) e *Total Chlorine Free* (TCF). O ECF representa 90% dos processos de branqueamento globalmente, sendo o agente de branqueamento o dióxido de cloro. As propriedades do dióxido de cloro o tornam ideal para este fim, devido a sua eficiente remoção da lignina da polpa sem causar danos às fibras.

A síntese de dióxido de cloro é possível através de diversos processos, sendo a escolha do processo dependente da disponibilidade de químicos, utilidades e do balanço de componentes da unidade industrial. Neste trabalho é realizado um comparativo mais detalhado entre o principal processo não integrado baseado em metanol e o processo integrado conhecido como processo München.

O processo München é o tema principal deste trabalho, suas vantagens técnicas e econômicas em relação ao processo não integrado serão expostas. O principal equipamento do processo integrado é o gerador de dióxido de cloro, cujo funcionamento o categoriza como coluna de destilação reacional. As propriedades da coluna de destilação reacional serão abordadas visando um melhor entendimento do sistema em questão. Com esta finalidade, um modelo do gerador de dióxido de cloro é apresentado neste trabalho juntamente às simplificações utilizadas, cujo objetivo é o estudo da resposta do sistema aos principais problemas e distúrbios, possibilitando assim prever seu comportamento frente a variações de processo. Depois de realizada a validação do modelo, os dados obtidos serão interpretados e um ponto de operação alternativo que beneficie o processo como um todo, proposto.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Dióxido de Cloro

#### 2.1.1 Propriedades

O dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) é um componente gasoso a temperatura ambiente, possui densidade superior a do ar e coloração amarelo-esverdeada. O  $\text{ClO}_2$  apresenta alta seletividade devido a seu mecanismo único de transferência de elétrons que permite sua redução a clorito (Hoehn, et al., 1996), juntamente com seu  $\text{nox} +4$  possibilita que seja empregado como desinfetante por oxidação e não cloração. Em alta concentração reage violentamente com agentes redutores. No entanto, pode ser armazenado como solução diluída caso esteja abrigado da luz (American Water Works Association, 1990).

Amplamente utilizado como agente de branqueamento de polpa celulósica, o dióxido de cloro é pouco utilizado como desinfetante para água potável. As primeiras plantas que utilizaram dióxido de cloro no processo de branqueamento entraram em operação na Suécia e no Canadá. Atualmente diversas unidades de celulose, principalmente as que se utilizam do processo 'sulfato' (*processo kraft*) adicionaram plantas de dióxido de cloro a suas unidades de produção (Anon., 1979).

Comparando-se o processo de branqueamento de polpa com  $\text{ClO}_2$  a processos utilizando cloro e hipoclorito, tem-se que o branqueamento com  $\text{ClO}_2$  é intenso sem que seja sacrificada a textura da fibra e conseqüentemente a resistência mecânica do produto final. (Anon., 1979) Por este motivo o branqueamento utilizando dióxido de cloro é cada vez mais empregado na indústria de celulose e papel.

#### 2.1.2 Principal Aplicação

A principal aplicação do dióxido de cloro é no estágio D (dióxido) de Branqueamento de polpa celulósica em plantas de produção do tipo ECF (*Elementary Chlorine Free*). A ação oxidante do  $\text{ClO}_2$  permite a remoção da lignina residual do processo de polpação física, removendo desta forma os grupos cromóforos e conseqüentemente aumentando a alvura da polpa. (D'Almeida, et al., 2013) Desta forma o dióxido de cloro atua como agente de branqueamento em mais de 90% da produção total mundial de polpa branqueada (Barr, et al., 2009).

A utilização do  $\text{ClO}_2$  como agente de branqueamento possibilita que seja obtido uma polpa com alvura elevada e de boa estabilidade, assim como uma boa velocidade de reação. Ainda apresenta como característica alta seletividade, cuja reação ocorre predominantemente com anéis aromáticos de lignina que contém grupos fenólicos livres. A remoção destes grupos acarreta em aumento de alvura da polpa, evidenciado pela redução do número kappa da mesma. A quantidade de  $\text{ClO}_2$  requerida depende das propriedades da polpa e seu respectivo teor de lignina. É imperativo que exista um residual de  $\text{ClO}_2$  ao final do estágio de dioxidação visando evitar o fenômeno de reversão de alvura da polpa (D'Almeida, et al., 2013).

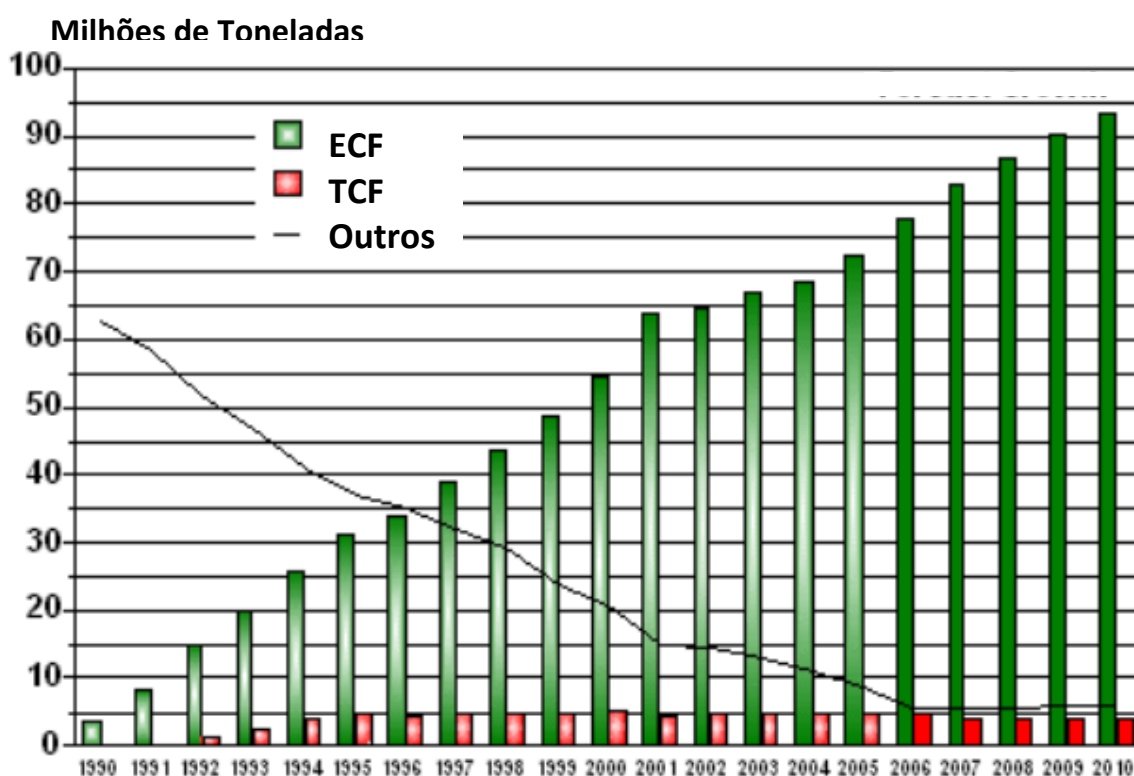
#### 2.1.3 Tipos de Processo de Branqueamento

Desde os anos 90 tem-se debatido qual o melhor processo de branqueamento o ECF (*Elementary Chlorine Free*) ou TCF (*Total Chlorine Free*). O processo ECF substitui o cloro por dióxido de cloro no processo de branqueamento, com isso possibilita que fábricas de

processamento kraft produzam um produto de qualidade superior, caracterizado por estabilidade e alto grau de alvura, limpeza e resistência mecânica das fibras.

Outro motivo que leva a escolha do processo ECF é atingir parâmetros ambientais rígidos incluindo a redução de compostos orgânicos halogenados (AOX). Ao utilizar-se cloro elementar para o branqueamento de fibra parte do cloro reage com a matéria orgânica formando substâncias orgânicas cloradas que são descarregadas no efluente tratado e detectadas como AOX. (Barr, et al., 2009)

A Figura 2.1 representa a produção mundial de celulose branqueada por tecnologia. Observa-se um crescimento significativo no processo ECF sendo que em 2010 representava a tecnologia utilizada em mais de 90% dos processos de branqueamento.



**Figura 2.1:** Produção Mundial de Celulose Branqueada por Tecnologia (Adaptado de What you need to know before buying your next Chlorine Dioxide Plant)

Em contrapartida, o processo TCF é mais presente na Europa, apresentando uma redução de mercado durante o período estudado. Dificilmente o processo TCF apresentará desenvolvimentos significativos em outras localidades. (Barr, et al., 2009)

#### 2.1.4 Processos de síntese de $\text{ClO}_2$

A produção de  $\text{ClO}_2$  é possível através de diversos processos de síntese. A escolha do processo depende da disponibilidade de químicos, utilidades e do balanço de componentes da unidade industrial.

As reações possíveis para síntese de  $\text{ClO}_2$  são expostas na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1:** Overview dos processos de geração de Dióxido de Cloro

Processo	Reações Químicas	Agente Redutor	Efluente produzido
Mathieson	$2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{NaHSO}_4$	$\text{SO}_2$	Sol. Ácida enfraquecida
Solvay	$2\text{NaClO}_3 + \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{ClO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{HCHO} + \text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{CH}_3\text{OH}$	Sol. Ácida enfraquecida
R2	$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + 0,5\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	Sol. Ácida enfraquecida e Cloro gasoso
R3 e SVP	$\text{NaClO}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ClO}_2 + 0,5\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{NaCl}$	Sulfato de sódio e Cloro gasoso
R6, Lurgi, Chemetics e Vulcan	a. $\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2$ b. $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ c. $\text{NaClO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{ClO}_2 + 0,5\text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCl}$	Nenhum
R8, SVP-MeOH e SVP-LITE	$9\text{NaClO}_3 + 2\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 9\text{ClO}_2 + 3\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2 + 0,5\text{CO}_2 + 1,5\text{HCOOH} + 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{OH}$	Sulfato de sódio ácido

### Mathieson

Processo desenvolvido em 1950 pela Olin-Mathieson Corporation. Dióxido de cloro é gerado a partir da redução de clorato com dióxido de enxofre em presença de ácido sulfúrico. (Atkinson, 1979)

### Solvay

O processo Solvay é análogo ao Mathieson, no entanto metano é utilizado como agente redutor ao invés de dióxido de enxofre. (Atkinson, 1979)

### R2

O processo R2 é baseado no uso de  $\text{NaCl}$  como agente redutor do clorato. Uma solução de clorato e cloreto de sódio é alimentada ao gerador juntamente com ácido sulfúrico. Ar é utilizado para realizar a agitação e diluição do dióxido de cloro formado em estado gasoso. Este processo leva a formação de cloro gasoso, sendo necessária sua absorção em hipoclorito de sódio posteriormente à etapa de absorção do dióxido de cloro em água gelada. (Atkinson, 1979)

### R3

O processo R3 compreende um processo R2 modificado, cujas temperaturas de reação são aumentadas até a temperatura de ebulição bem como são aumentadas as concentrações da solução. Estas condições de operação levam a cristalização do sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) no reator. Este processo também é referido como livre de efluentes pois o sub-produto removido é sulfato de sódio, podendo ser adicionado ao processo de recuperação de licor para melhorar o valor de álcali ativo. (Atkinson, 1979)

### R6, Lurgi, Chemetics, Processo München

O processo R6 é o processo integrado comercialmente conhecido como processo München, sendo dependente de uma planta de eletrólise de  $\text{NaClO}_3$  e uma unidade de síntese de HCl. O gerador de dióxido de cloro empregado neste processo é o objetivo de estudo deste trabalho de conclusão de curso. Uma descrição mais detalhada encontra-se na seção 2.3. (Karl Lohrberg, 1981)

### R8, SVP – Metanol, SVP Lite

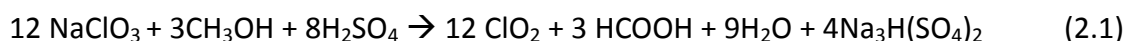
Metanol é o agente redutor do processo R8. O co-produto formado é sesqui-sulfato de sódio, um sal de natureza ácida. Este sal requer neutralização com soda cáustica antes de ser adicionado ao sistema de recuperação de licor. Este sistema é patenteado pela Allbright & Wilson Americas.

O processo München encontra-se assinalado na Tabela 2.1 por representar o processo integrado de produção de dióxido de cloro e ser objeto de estudo deste trabalho. No entanto, cabe à menção ao processo baseado em metanol por representar o principal processo não integrado de obtenção de dióxido de cloro.

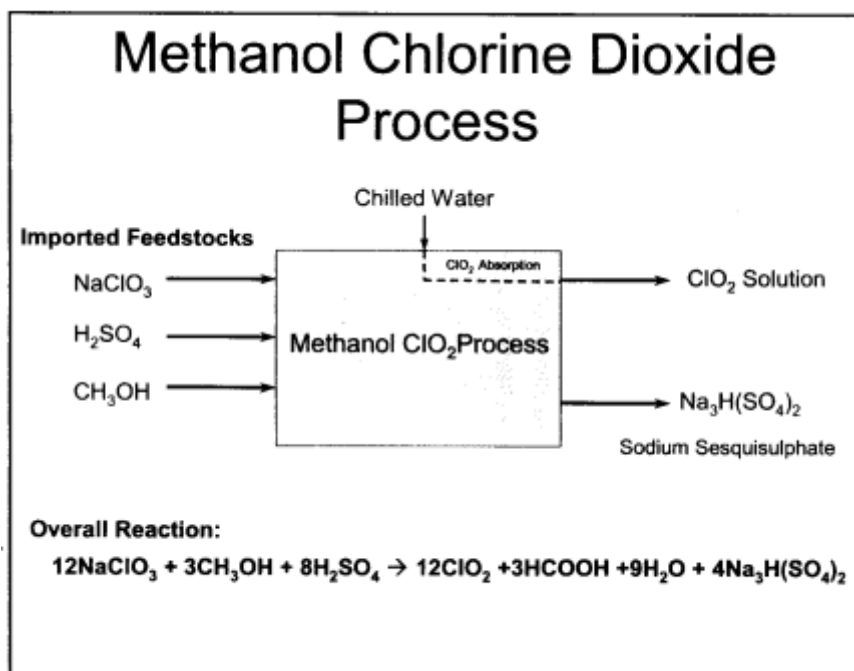
## **2.2 Processo Não-Integrado**

### *2.2.1 Processo Metanol*

O processo de produção de dióxido de cloro baseado em metanol decorre da reação de clorato de sódio, metanol e ácido sulfúrico, como sub-produtos tem-se a formação de ácido fórmico ( $3\text{HCOOH}$ ) e sesqui-sulfato de sódio ( $4\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ), de acordo com a reação: (Barr, et al., 2009)

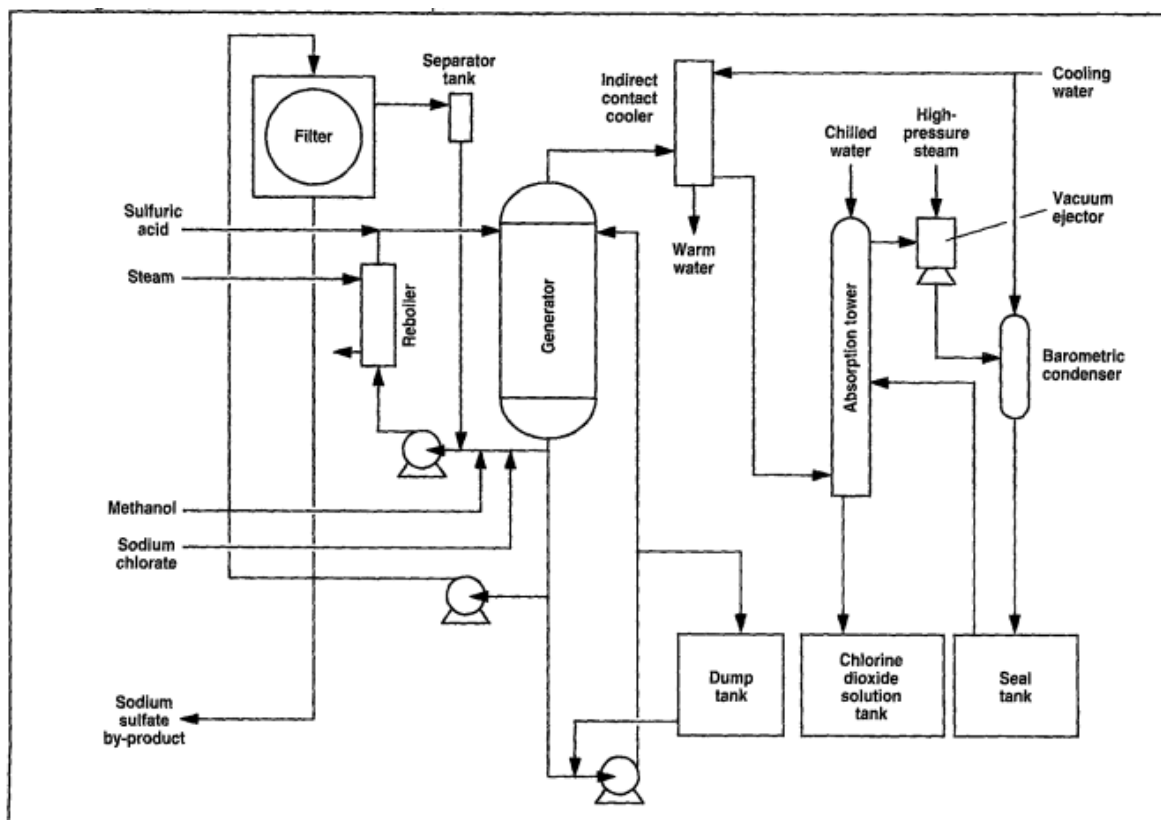


O processo de obtenção de  $\text{ClO}_2$  a partir de metanol é representado pela Figura 2.2.



**Figura 2.2:** Processo baseado em Metanol para obtenção de Dióxido de Cloro (Retirado de Adopting The Integrated Chlorine Dioxide Process)

Um diagrama de fluxo típico de uma planta não integrada de dióxido de cloro baseada em metanol é apresentado na Figura 2.3.



**Figura 2.3:** Diagrama de Fluxo Processo Metanol (Retirado de Adopting The Integrated Chlorine Dioxide Process)



As correntes de alimentação de clorato e metanol são introduzidas no sistema anteriormente ao reboiler. A circulação é realizada através de uma bomba que encaminha a solução de clorato de sódio e metanol ao reboiler para aquecimento seguido de adição de ácido sulfúrico sendo então encaminhado ao gerador de dióxido de cloro. No gerador ocorre a reação de redução do clorato de sódio a dióxido de cloro e sesqui-sulfato de sódio. O gás que deixa o gerador é uma mistura de dióxido de cloro, vapor de água e cloro. A utilização de um resfriador de contato indireto se faz necessária visando condensar parte do vapor de água, possibilitando uma maior concentração de dióxido de cloro no gás (Stockburger, 1993).

A absorção do dióxido de cloro ocorre em torres de absorção com recheio, cujo objetivo é maximizar o contato do gás com a água gelada. Através do controle do fluxo de água de absorção, é possível o controle da concentração da solução de dióxido de cloro obtida. A solução é encaminhada a tanques de armazenamento para aguardar processamento na planta de branqueamento de polpa. A torta formada pelos subprodutos de reação é encaminhada a um filtro rotativo a vácuo onde o sesqui-sulfato é removido, sendo que a solução de água de lavagem, metanol e ácido sulfúrico retorna ao gerador. O sesqui-sulfato de sódio é encaminhado para um tanque de dissolução, possibilitando seu reaproveitamento no sistema de recuperação de químicos do processo kraft. (Manutenção do álcali efetivo do licor branco de cozimento) (Stockburger, 1993).

## 2.3 Processo Integrado

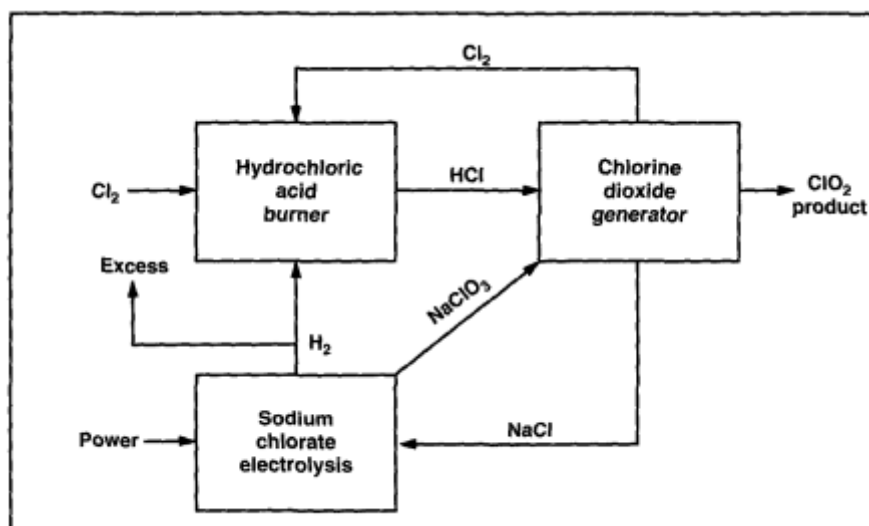
### 2.3.1 Processo Munich

A companhia de engenharia Udhe GmbH (Dortmund, Alemanha) e sua subsidiária Hoechst-Udhe Corp (Englewood Cliffs, N.J) licenciaram o processo Munich de Froehler Kg/Peroxid-Chemie GmbH. Esta licença existe desde 1959, e aproximadamente 15 plantas já estavam concluídas e operando em 1979. (Anon., 1979)

O processo Munich para geração de  $\text{ClO}_2$  depende da reação de clorato de sódio com ácido clorídrico, cujos subprodutos gerados podem ser reaproveitados no processo. Normalmente a planta situa-se próximo à área de branqueamento para reduzir o transporte da solução de dióxido de cloro e água. (Anon., 1979)

A rota mais econômica para obtenção de  $\text{ClO}_2$  é através da redução do clorato por ácido clorídrico, sendo assim é necessário combinar a planta de  $\text{ClO}_2$  com a de eletrólise de clorato, permitindo que seja manuseado o sub-produto de reação  $\text{NaCl}$  (Anon., 1979). Plantas atuais de  $\text{ClO}_2$  integraram a produção de  $\text{HCl}$  através da combustão do hidrogênio gerado nas células de eletrólise com o  $\text{Cl}$  resultante da reação no gerador de dióxido de cloro. Faz-se necessário o *make-up* de cloro para manutenção do balanço de químicos ao gerador.

A planta integrada de produção de dióxido de cloro é representada pelo diagrama de blocos na Figura 2.4:



**Figura 2.4:** Planta Integrada de produção de Dióxido de Cloro (Retirado de Adopting The Integrated Chlorine Dioxide Process)

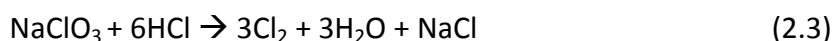
A planta integrada de dióxido de cloro pode ser dividida em três áreas de processo: Planta de Eletrólise de Clorato, Unidade de Síntese de Ácido Clorídrico e Gerador de Dióxido de Cloro.

### 2.3.2 Gerador de Dióxido de Cloro

O gerador de Dióxido de Cloro é um vaso de titânio horizontal com um número de compartimentos internos variando em tamanho para promover uma maior eficiência de reação. O gerador é de fato uma série de reatores. Serpentinhas alimentadas com vapor aumentam a temperatura ao longo do reator para compensar a redução na taxa de reação em função da redução da concentração dos reagentes. As temperaturas são ajustadas para maximizar a eficiência de reação e fornecer uma mistura estável de dióxido de cloro gasoso. (Barr, et al., 2009)

Outras configurações de gerador são possíveis, como é o caso da planta Lurgi em questão. O reator corresponde a uma coluna de destilação reacional de 6 estágios. A utilização deste tipo de coluna leva a uma redução significativa nas utilidades consumidas quando comparado com um sistema convencional. (Harmsen, 2007)

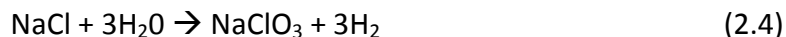
Duas reações ocorrem dentro do gerador de dióxido de cloro de acordo com as seguintes equações:



Ambas reações são diretas e ocorrem em paralelo, sendo que a reação dada pela equação (2.3) é indesejável. Visando minimizar a ocorrência da reação indesejável o ácido clorídrico é dosado em quantidade equivalente a 80% da estequiométrica requerida pela reação (2.2) (Westerlund, 1992). Uma redução na dosagem de ácido clorídrico superior a 80% não implica em vantagens do ponto de vista reacional.

### 2.3.3 Planta de Eletrólise de Clorato

A planta de eletrólise de clorato é responsável pela conversão de cloreto de sódio em solução aquosa a clorato conforme a reação:



O hidrogênio formado é encaminhado a unidade de síntese de ácido clorídrico para processamento. (Stockburger, 1993)

As células eletrolíticas possuem cátodos de Aço Carbono sendo passivados pela adição de dicromato de sódio na solução eletrolítica. Os ânodos são de titânio sendo passivados por uma camada de metal nobre (óxido de rutênio).

#### 2.3.4 Unidade de Síntese de Ácido Clorídrico

Na unidade de síntese de ácido clorídrico o cloro gasoso gerado pela reação do clorato de sódio e ácido clorídrico no gerador é processado juntamente ao hidrogênio proveniente da eletrólise do clorato através de combustão. O produto formado é ácido clorídrico em estado gasoso. Após a absorção em água gelada é encaminhado ao gerador de dióxido de cloro. A combustão que ocorre na unidade de síntese pode ser descrita por:



A quantidade de cloro requerida para reação não é completamente satisfeita pela reação de síntese de dióxido de cloro. Existem duas alternativas possíveis para realizar o make-up de Cloro necessário sendo elas: a compra deste insumo ou a produção como subproduto de uma unidade de eletrólise de Cloro-Soda. A segunda opção se mostra como a alternativa mais viável em longo prazo em fábricas de celulose, pois reduz não só o custo de produção de dióxido de cloro, como também os custos relacionados à aquisição de soda cáustica para compor o licor branco de cozimento. (Barr, et al., 2009)

## 2.4 Comparativo Processo Integrado e Não-Integrado

### 2.4.1 Químicos, custo de operação

A planta não integrada apresenta menor investimento de capital, porém maior custo de operação. O alto custo de operação se deve à necessidade de compra dos insumos, bem como seus respectivos transportes, estocagens e manuseio.

Em contrapartida a planta integrada apresenta alto investimento de capital decorrente da instalação das plantas auxiliares, no entanto o custo de operação é reduzido quando comparado ao processo não integrado. A Tabela 2.2 demonstra qualitativamente uma comparação entre ambos os processos. (Stockburger, 1993)

**Tabela 2.2:** Comparação dos Processos de Dióxido de Cloro (adaptado de What you need to know before buing your next chlorinde dioxide plant)

	Processo Integrado	Processo não integrado
Custo Capital	Alto	Baixo
Custo Operação	Baixo	Alto
Dependência	Ótimo	Bom
Problemas de Segurança	Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , gases	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , MeOH, NaClO <sub>3</sub> , transporte, estocagem, manuseio

O maior problema de segurança da unidade integrada decorre da possível fuga de Cl<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> do sistema. Sendo assim, a unidade opera à vácuo de forma que em caso de vazamento, ar é admitido ao sistema diluindo estas correntes. A unidade integrada é projetada de forma a reduzir o número de juntas por este motivo. O fator dependência corresponde a confiabilidade da unidade sendo maior no processo integrado por ser um sistema menos dependente do recebimento de químicos de fontes externas.

A Tabela 2.3 apresenta os consumos específicos de químicos e utilidades por tonelada de dióxido de cloro produzido em cada um dos processos.

**Tabela 2.3:** Consumo Específico de Químicos e Utilidades (adaptado de What you need to know before buing your next chlorinde dioxide plant)

	Processo Integrado t/t ClO <sub>2</sub>	Processo não Integrado t/t ClO <sub>2</sub>
Clorato de Sódio	0,00	1,64
Cloro	0,73	0,00
Ácido Sulfúrico	0,00	1,00
Metanol	0,00	0,15
Vapor	7,00	6,00
Eletricidade (MWh)	9,00	0,15

O processo não integrado requer o manuseio de um maior número de insumos e consequentemente um maior custo de operação, porém requer menos utilidades para operação. Enquanto que o processo integrado requer apenas o manuseio de cloro para *make-up*, sendo mais expressivos os gastos com utilidades do que com insumos. O consumo alto de eletricidade se deve principalmente a unidade de eletrólise de clorato.

O custo específico referente à produção é discriminado por área segundo a Tabela 2.4. Estes valores consideram estimativas dos valores predominantes dos insumos entregues diariamente, com impostos inclusos. A energia encontra-se disponível por geração interna ou compra da rede local segundo valor médio. Manutenção anual foi estimada como 1% do investimento total de capital. Foram realizadas estimativas grosseiras para o custo de utilidades tais como água e vapor. (Barr, et al., 2009)

**Tabela 2.4:** Comparativo de Custos de Operação (adaptado de What you need to know before buing your next chlorinde dioxide plant)

	Processo Integrado \$/t de ClO <sub>2</sub>	Processo Não integrado \$/t de ClO <sub>2</sub>
Custo Total de Químicos	93,08	1398,26
Custo Total de Utilidades	592,07	27,38
Outros Custos de Operação	0,04	0,02
Custo Total de Produção (/t ClO <sub>2</sub> )	726,38	1449,27

O processo integrado ainda apresenta outras vantagens em relação ao processo não integrado além do custo total de produção. O gerador do processo integrado não requer *boil-outs* periódicos para remoção de sólidos, não é necessário o manuseio de químicos sólidos assim como um filtro para sólidos. A unidade integrada pode consumir Cl<sub>2</sub> proveniente da planta de eletrólise Cloro-Soda cujo objetivo é a produção de NaOH para compor o licor branco de cozimento, reduzindo assim tanto o custo de químicos para cozimento quanto para branqueamento da polpa.

## 2.5 Coluna de Destilação Reacional

### 2.5.1 Propriedades

A destilação reacional compreende reação e destilação processadas em um único equipamento. As aplicações industriais são variadas, Sundmacher catalogou mais de 100 aplicações industriais distintas. A maioria destes sistemas possui patente e poucas informações são fornecidas sobre o desempenho da unidade. (Sirola, 1998)

As reações que ocorrem nas colunas podem ser de natureza complexa. Cabe ao projetista atentar para os detalhes críticos e garantir que o sistema final seja robusto e controlável. De acordo com as características do sistema, pode-se controlar o fluxo de reagentes através da estequiometria para assegurar uma determinada taxa de reação. Dependendo do sistema, é desejável o controle do reagente limitante de forma a favorecer a reação desejável dentre as possíveis reações – caso apresentado pela Coluna de Destilação Reacional de Dióxido de Cloro. (G. Kaibel, 2002)

A utilização de sistemas com destilação reativa demonstra grandes reduções no investimento de capital e consumo energético quando comparados com sistemas convencionais de reatores seguidos por coluna de destilação (Harmsen & Hinderink, 1999). A economia energética em relação à coluna convencional pode ser de até 30% dependendo do processo. (G. Kaibel, 2002)

Sistemas que envolvem colunas de destilação reacional apresentam maior grau de confiabilidade devido à redução de peças rotativas e particularmente ao fato de que o número reduzido de equipamentos requer menos manutenção. (Harmsen & Hinderink, 1999) Com a redução do número de conexões entre equipamentos, a emissão de gases por difusão também é reduzida.

Outra vantagem é que durante a destilação reativa o calor é removido por evaporação. Sendo assim, quanto maior a taxa de reação maior é a taxa de evaporação, porém a temperatura de reação varia pouco. O fenômeno de fuga da coluna, caracterizado pelo aumento de taxa de reação e alteração do perfil de temperatura da

coluna, é geralmente menos severo do que em um reator convencional. Por esta razão, colunas de destilação reativa geralmente requerem menos precauções de segurança que reatores convencionais (Harmsen & Hinderink, 1999).

Em contrapartida colunas de destilação reativa podem possuir *start-up* e operações difíceis, podendo ser minimizado por um projeto robusto e controlável. Estas colunas possuem projeto mais complexo que reatores e colunas de destilação simples (Harmsen & Hinderink, 1999).

O grande número de aplicações industriais mostra que problemas de projeto foram resolvidos através de métodos e softwares mais sofisticados. No entanto, para reações irreversíveis não foram encontrados métodos e pouca informação encontra-se disponível na literatura aberta. Pesquisas acadêmicas nesta área seriam muito úteis. (Harmsen, 2007)

Na literatura existem trabalhos que tratam da modelagem de sistemas de destilação reacional (Das, et al., 2013), no entanto não foram encontrados artigos sobre o sistema tratado neste trabalho.

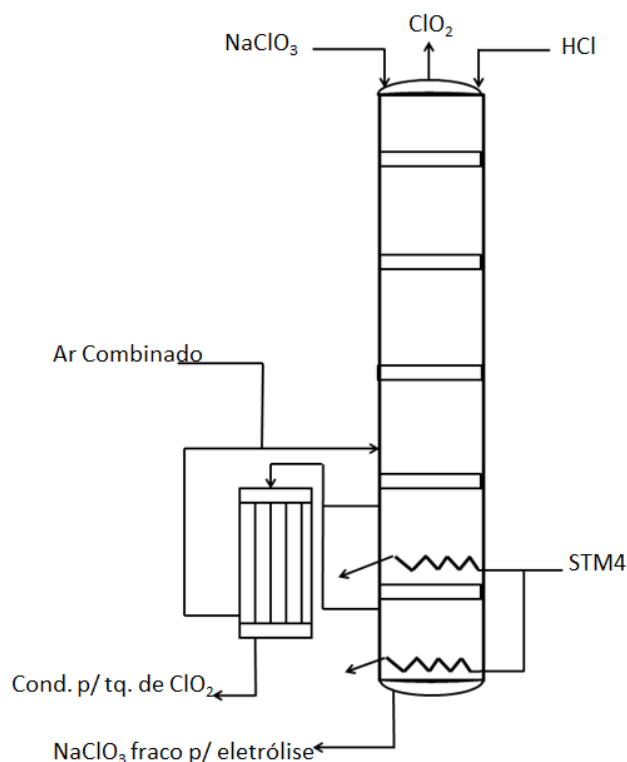
### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Software Aspen Plus

O software escolhido para realização da simulação foi o Aspen Plus V7.2, por apresentar uma vasta biblioteca de modelos de operações unitárias e também de propriedades termodinâmicas. Este software é um dos principais recursos utilizados para desenvolvimento e projeto de colunas de destilação, pois permite que sejam avaliados tanto aspectos técnicos quanto econômicos do modelo. (Luyben, 2006)

#### 3.2 Descrição do Processo

O reator a ser modelado se baseia em uma coluna de destilação reacional real em operação numa empresa do ramo de papel e celulose. Projetada pela Lurgi GmbH e com capacidade original de 500 kg/h, esta coluna produz hoje 800 kg/h de dióxido de cloro sem mudanças no seus componentes internos. O diagrama da coluna de destilação reacional de dióxido de cloro é apresentado na Figura 3.1.



**Figura 3.1:** Diagrama da Coluna de Destilação Reacional de Dióxido de Cloro

O equipamento consiste em uma coluna de destilação reacional de 6 pratos, alimentada no primeiro estágio por soluções de clorato de sódio e ácido clorídrico. O dióxido de cloro formado juntamente a vapor de água e cloro úmido deixa a coluna pelo topo. A solução esgotada de clorato que deixa a coluna pelo fundo possui uma alta concentração de cloreto de sódio, esta solução é encaminhada a unidade integrada de eletrólise para conversão do cloreto em clorato. Entre os estágios de 1 a 4 o vapor do estágio inferior é encaminhado ao estágio superior através de um duto com chicana cujo objetivo é permitir uma maior diferença de pressão entre estágios.

O quinto e sexto pratos são distintos do restante da coluna, pois todo o vapor produzido nestes pratos é encaminhado ao condensador. Desempenham três funções

distintas: colabora com a manutenção do perfil de temperatura, é responsável pela remoção de água do sistema (torna a solução esgotada de  $\text{NaClO}_3$  mais concentrada para processamento na eletrólise) e elimina  $\text{Cl}_2$  gasoso da solução a ser encaminhada a eletrólise. O cloro gasoso é indesejável no sistema de eletrólise por acarretar oxidação do sistema. A taxa de calor cedida pelo reboiler é realizada por controle manual de abertura da válvula de vapor.

A corrente de Ar Combinado é composta pela recirculação do cloro proveniente do compressor de cloro após as torres de absorção de dióxido de cloro, juntamente com o gás formado nos tanques de  $\text{ClO}_2$ , acrescido da parcela não condensada dos vapores dos dois últimos estágios e ar. A injeção deste ar de arraste no sistema é realizada no quarto prato e responsável pelo arraste do produto formado. Para fins de simplificação do modelo, a vazão e a composição desta corrente foram consideradas constantes.

O controle de dosagem dos reagentes é realizado de acordo com o input de produção desejada e da concentração dos reagentes. As informações são processadas pelo DCS que controla a dosagem de clorato de acordo com a produção requerida e ajusta a abertura da válvula de ácido clorídrico através da proporção da dosagem de clorato.

O gerador de dióxido de cloro apresenta perfil de temperatura bem definido, operando a maior parte do tempo dentro das especificações do fabricante conforme estabelecido na Tabela 3.1:

**Tabela 3.1:** Temperatura de Operação Recomendada por Estágio

Estágio	Tmín	Tmáx
1	35	42
2	48	52
3	65	72
4	78	82
5	>100	>100
6	>100	>100

Temperaturas inferiores a  $35^\circ\text{C}$  no primeiro estágio acarretam precipitação de cloreto de sódio. A presença de sólidos na solução pode levar a decomposição do dióxido de cloro em cloro gasoso e oxigênio, sendo este um fenômeno indesejável. Em contrapartida, temperaturas superiores a  $42^\circ\text{C}$  no primeiro prato em muito se aproximam da temperatura de ebulição da solução de ácido clorídrico 38% utilizado como reagente, sendo assim é possível perda de rendimento do primeiro estágio devido à ausência de reagentes no meio aquoso.

Do ponto de vista das interações das variáveis, é importante destacar que o ar de arraste é responsável não só pelo transporte dos produtos formados como também pela transferência de calor ao longo da coluna. Sendo assim, quatro fatores influenciam diretamente no perfil de temperatura obtido, são eles: o calor de reação, o fluxo de ar combinado, o calor cedido ao *reboiler* e o perfil de pressão da coluna.



### 3.2.1 Dados para a Simulação

São adotados valores médios de concentração, temperatura e composição para as correntes de entrada, conforme a Tabela 3.2.

**Tabela 3.2:** Composição das correntes de entrada

Identificação	Temperatura (°C)	Pressão (atm)	Fluxo total	Composição	Tipo	Valor
NaClO <sub>3</sub>	25	1	1,41*	NaClO <sub>3</sub> e H <sub>2</sub> O	Conc. Mássica	480 g/L
HCl	25	1	0,875*	HCl e H <sub>2</sub> O	Conc. Mássica	380 g/L
Ar Combinado	45	1,6	41,5**	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Cl <sub>2</sub>	Fração Molar	0,05; 0,19; 0,76

\*unidades em L/s, valores médios obtidos do período de 01/05 a 30/05 de 2012

\*\*unidades em kmol/h

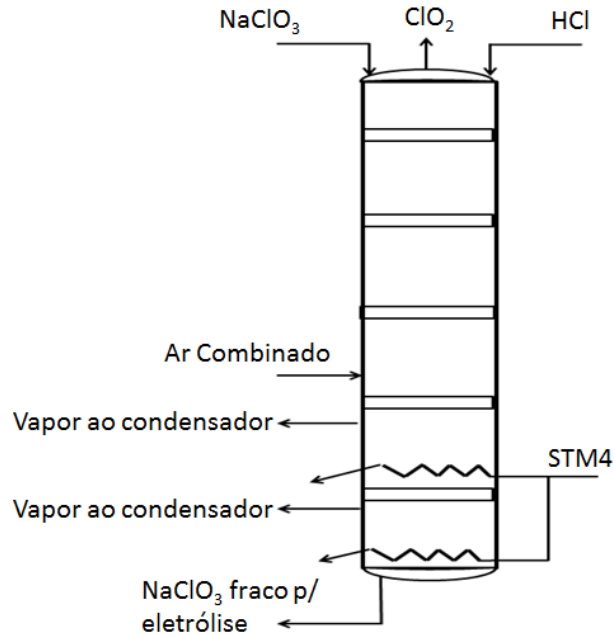
Os demais dados de entrada correspondem ao número de pratos, pressão por estágio, calor fornecido, dimensões da coluna e parâmetros para cálculo da constante de equilíbrio de reação conforme discriminados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Tabela de dados de entrada da coluna

Número de Estágios		5
Perfil de pressão		
Pressão no 1º estágio	atm	0,06
Pressão no 2º estágio	atm	0,1
Queda de pressão demais estágios	atm	0,2
Utilidades		
Calor Reboiler	cal/s	380000
Dimensões		
Altura	mm	9020
Diâmetro	mm	2650
Distância entre pratos	mm	1500
Altura do vertedouro	mm	540
Constante de Equilíbrio (K <sub>eq</sub> )		
A		-8
B		600
Propriedades do Clorato de Sódio		
Entalpia de Form. Padrão	kJ/mol	-365,8
Energia Livre Gibbs padrão	kJ/mol	-262,3

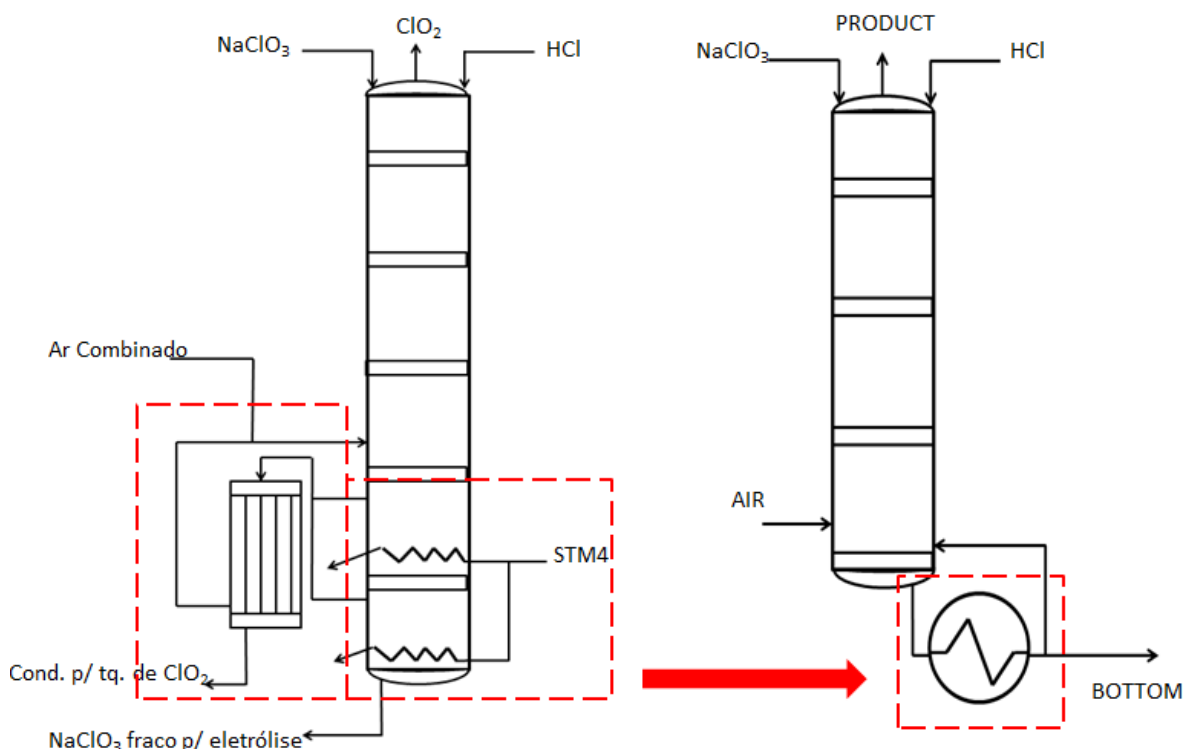
Adicionalmente é necessário fornecer os valores da entalpia padrão de formação e energia de Gibbs padrão de formação do clorato de sódio, cujos valores são de -365,8 kJ/mol e -262,3 kJ/mol respectivamente conforme a *Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances*. Os parâmetros de Henry para a solução binária de ácido clorídrico e água devem ser utilizados, conforme apresentados na Tabela 3.4.

O fluxograma das com as correntes envolvidas no processo é demonstrado na Figura 3.2. Notar que  $\text{NaClO}_3$ , por exemplo não é uma corrente de clorato puro, portanto, “ $\text{NaClO}_3$ ” é apenas um tag.



**Figura 3.2:** Fluxograma de correntes envolvidas no processo

O conjunto representado pelo condensador intermediário do quinto e sexto prato da coluna, bem como seus respectivos aquecimentos, foram representados no modelo por um reboiler com finalidade equivalente. O sistema real com as principais correntes de entrada e saídas é representado à esquerda na Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Esquemático da torre reacional de Dióxido de Cloro e a configuração do modelo equivalente

### 3.2.2 Modelagem Cinética e Termodinâmica

O modelo para cálculo de propriedades termodinâmicas utilizadas foi o ELECNRTL por permitir o cálculo do equilíbrio líquido-vapor em sistemas multicomponentes de eletrólitos, sendo o modelo mais versátil para cálculo de propriedades destes componentes. Este modelo considera o equilíbrio químico e físico do sistema através dos coeficientes de atividade da fase líquida. (Seader, et al., 2010)

Como referido nas equações (2.2) e (2.3) as duas reações ocorrem em paralelo no gerador de dióxido de cloro. No entanto, não foi possível a utilização de ambas as reações no modelo, pois os dados referentes às constantes de reação são inexistentes na literatura. Como a alimentação do sistema é empregada de forma a favorecer a reação desejável, optou-se pela remoção da reação paralela para simplificar o sistema e facilitar a simulação da coluna em Aspen Plus.

A reação de clorato de sódio com ácido clorídrico é uma reação irreversível, no entanto foi definida como equilíbrio para facilitar a simulação da coluna. O Aspen Plus determina as constantes de equilíbrio através da seguinte expressão:

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + D * (T) \quad (3.1)$$

Sabendo-se os dados reais de entrada na coluna e a conversão esperada, é possível estimar os parâmetros para cálculo da constante de equilíbrio. Segundo os valores de alimentação definidos na Tabela 3.2, espera-se a produção de 11,8 kmol/h de dióxido de cloro, equivalente a 800 kg/h, sendo estes dados obtidos em planta. Sendo assim, estimou-se que para um valor de A igual a -8 e B igual a 600 K, a constante de reação calculada segundo a equação (3.1) permite uma conversão similar à do sistema real.

O modelo de coluna *RadFrac* foi selecionada para simular a destilação reacional por se tratar de um modelo rigoroso de coluna de destilação, com a possibilidade de seleção de duas abordagens para o cálculo: estágios de equilíbrio e através de taxas de transferência de massa, a qual foi adotada neste trabalho. A coluna foi definida com 5 estágios e *reboiler* tipo *kettle*, com carga térmica definida de 380.000 cal/s sendo este um valor estimado. As correntes NaClO<sub>3</sub> e HCl alimentam a coluna no primeiro estágio, enquanto a corrente de arraste de produto AIR é admitida no quarto estágio. As demais correntes são: PRODUCT, que deixa o primeiro estágio na forma de vapor, constituída basicamente pelo dióxido de cloro, e a corrente líquida de fundo BOTTOM, que deixa o último estágio, constituída basicamente por clorato de sódio não reagido e água.

A pressão no primeiro estágio foi definida como 0,06 atm, a pressão no segundo estágio como 0,1 atm e a queda de pressão por estágio nos demais pratos em 0,2 atm. Sabe-se que existe pressão manométrica negativa no topo da coluna, no entanto não existem indicadores de pressão no primeiro estágio. O perfil de pressão da coluna foi ajustado de forma a se obter conversão e perfil de temperatura similar ao sistema real. Foram mantidos os valores padrão de eficiência da coluna, por definição são consideradas eficiências de vaporização.

A reação que gera o dióxido de cloro é rápida e ocorre na fase líquida, sendo que aproximadamente 90% da reação ocorrem nos dois primeiros estágios. Por este motivo, considerou-se que a reação ocorre do primeiro ao quarto estágio da coluna, sendo completada antes da mistura líquida atingir o reboiler. A fim de representar os valores

adequados para a concentração de ácido clorídrico na fase líquida, empregou-se o modelo de Henry para mistura deste com a água. Uma vez que os valores default da constante de Henry no banco de dados do Aspen Plus estão fora da faixa de temperatura e pressão do sistema real, optou-se pela definição manual do valor dos parâmetros do modelo de Henry do Aspen. A lei de Henry para cálculo da fração de gás dissolvido em líquido é dada por:

$$\ln H_{iA}(T, p_a^{*,l}) = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + c_{ij} \ln T + d_{ij} T + e_{ij} T^2, \text{ para } T_l \leq T \leq T_H \quad (3.2)$$

Os parâmetros utilizados para representar a mistura de ácido clorídrico e água são apresentados na Tabela 3.4.

**Tabela 3.4:** Parâmetros de Henry para solução HCl e água

Componente i	HCl
Componente j	Água
Unidade da temperatura	C
Fonte	USER
Unidade das propriedades	psia
Aij	-100
Bij	2186,99
Cij	8,37
Dij	0
Tinferior	-3,99
Tsuperior	45
Eij	0

### 3.2.3 Validação do Modelo

O perfil de temperatura resultante do modelo da coluna é visto na Tabela 3.5.

**Tabela 3.5:** Perfil de temperatura do Modelo

Estágio	Temp. Interface	Temp. Líquido	Temp. Vapor
	°C	°C	°C
1	35,2	35,2	38,1
2	44,1	44,1	50,3
3	66,7	66,7	70,6
4	78,9	78,9	82,2
5	105,2	105,2	105,2

Este perfil de temperatura é condizente com aquele da coluna real, conforme a Tabela 3.1. A conversão e a quantidade de produtos formados são mostradas na Tabela 3.6.

**Tabela 3.6:** Resultados das Correntes do Modelo

Parâmetro	Un.	NaClO3	HCl	AIR	BOTTOM	PRODUCT
Temperatura	K	298,1	298,1	318,1	378,3	311,3
Pressão	atm	1	1	1,8	0,7	0,06
Fração no Vapor		0	0	1	0	1
Fluxo Molar	kmol/h	147,041	146,411	41,5	77,112	263,738
Fluxo Mássico	kg/h	4673,09	3243,191	1282,984	3017,571	6181,694
Fluxo Volumétrico	l/min	84,6	52,5	10034,524	45,282	1870000
Entalpia	Gcal/hr	-8,655	-8,474	0,006	-4,258	-11,497
Fluxo Molar por Componente	kmol/h					
NaClO3		22,891			11,095	Traço
HCl			32,83		9,236	0,003
WATER		124,151	113,581		44,983	204,544
ClO2					0,002	11,794
Cl2				2,075	<0,001	7,972
NaCl					11,796	Traço
O2				7,885	Traço	7,885
N2				31,54	Traço	31,54

Considerando que a produção real da coluna é 11,8 kmol/h de ClO<sub>2</sub> na corrente de produto (PRODUCT), o resultado obtido de 11,79 kmol/h está bastante próximo, indicando a boa representatividade do modelo. Também cabe na validação do modelo a taxa de reação por estágio, verifica-se que até 90% da reação ocorre nos primeiros estágios. A taxa de reação por componente por estágio é apresentada Tabela 3.7.

**Tabela 3.7:** Taxa de reação por componente por estágio

Estágio	NaClO3	HCl	ClO2	Cl2	NaCl	WATER	O2	N2
	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h	kmol/h
1	-9,06876	-18,1375	9,068756	4,534378	9,068756	9,068756	0	0
2	-1,88964	-3,77928	1,88964	0,94482	1,88964	1,88964	0	0
3	-0,4289	-0,8578	0,425601	0,212801	0,425601	0,425601	0	0
4	-0,40852	-0,81703	0,408515	0,204258	0,408515	0,408515	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0

Observa-se que a taxa de formação e dióxido de cloro nos dois primeiros estágios corresponde a 93% da reação total, condizendo com as condições operacionais do sistema real. Sendo assim, considera-se que o modelo tem representatividade suficiente para as análises de sensibilidade que serão apresentadas no próximo capítulo.

## 4 Formulação do Problema ou Estudo de Caso

Neste capítulo, será feita a análise do impacto de variáveis de operação no rendimento da coluna de geração de dióxido de cloro, assim como a análise de problemas operacionais.

### 4.1 Problemas da Unidade

#### 4.1.1 Redução de rendimento

A unidade de geração de dióxido de cloro sofre com perdas de rendimento de produção em decorrência da variabilidade da concentração das correntes de alimentação. O controle do fluxo destas segue uma proporção estequiométrica, no entanto a concentração de ambas correntes de alimentação é ajustada com intervalos de 4 horas conforme análise laboratorial. Sendo assim, variações da concentração das correntes de alimentação demoram a ser compensadas, e o estudo do impacto destas variações em outros parâmetros de operação tais como produção e temperatura encontram-se no escopo deste trabalho.

Outro fator que acarreta redução de rendimento da planta é a variação da pressão da coluna devido à formação de espuma nos primeiros pratos, desta forma é afetada a pressão do vácuo do primeiro prato e conseqüentemente todo o perfil de pressão da coluna. Não é possível simular tais condições de operação, no entanto cabe o estudo qualitativo da variação do perfil de pressão nos e o impacto nos demais parâmetros de operação.

#### 4.1.2 Decomposição

O dióxido de cloro em estado gasoso é um elemento instável e altamente reativo, podendo vir a sofrer a seguinte reação de decomposição (Sattelberger, et al., 2002):



O calor liberado é de aproximadamente 25 kcal por mol, caracterizando um processo altamente exotérmico, identificável pelo aumento de temperatura nas diversas seções do reator. A existência de decomposição determina parada da alimentação de ácido clorídrico, lavagem da coluna com clorato de sódio, drenagem direta dos dois primeiros pratos e dos pratos subsequentes pelo fundo da coluna. Tal evento representa um risco à saúde, pois o *vent* para alívio de pressão permite a emissão do gás cloro para o ambiente. Além disso, representa um inconveniente operacional por acarretar a necessidade de parada e repartida da planta, o que por vezes prejudica o processo de branqueamento da polpa.

Os principais fatores que levam à reação de decomposição são: temperatura muito baixa na primeira seção, contaminação das soluções de alimentação, presença de resíduos de borracha ou outros materiais e frações mássicas de dióxido em estado gasoso superiores a 15%. Destes fatores, apenas a temperatura da primeira seção e a concentração de dióxido em estado gasoso podem ser avaliados através do modelo proposto. Este estudo é importante do ponto de vista prático, visando eliminar hipóteses sobre o motivo de descontinuidade de processo.

## 4.2 Melhoria dos Parâmetros de Operação

A carga térmica do *reboiler* é um valor constante, sendo reajustado manualmente quando a temperatura do mesmo torna-se inferior a 100°C. Deseja-se determinar qual o calor mínimo que deve ser cedido ao sistema para que seja mantido o perfil de temperatura adequado à operação. Além deste quesito, deve-se assegurar que o Cl<sub>2</sub> não esteja presente na corrente de Clorato de Sódio que deixa o reator, pois este acarreta oxidação das células de eletrólise de clorato. Em termos econômicos, a busca pela redução do consumo do vapor de baixa pressão é comum em fábricas de celulose sendo este um dos principais fatores limitantes da velocidade de operação da máquina de secagem e consequentemente da produção de toda a unidade.

## 4.3 Análise de Sensibilidade

As análises de sensibilidade realizadas neste capítulo consideram as propriedades da alimentação como na Tabela 3.2, e as demais variáveis do modelo conforme descrito na seção 3.2.1 excetuando a variável de análise em cada caso.

### 4.3.1 Calor fornecido ao sistema

Realizou-se uma análise de sensibilidade do calor fornecido ao reboiler os resultados obtidos estão expressos na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Análise de Sensibilidade do Calor Cedido ao Reboiler

Q	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	yClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> BOTTOM
Kcal/s	°C	°C	°C	°C	°C	Kmol/h		Kmol/h
200	33,4	40,1	60,9	73,3	97,1	10,0	15%	0,005
210	33,6	40,5	61,6	73,9	97,3	10,2	15%	0,004
220	33,7	40,9	62,1	74,4	97,5	10,3	15%	0,003
230	33,9	41,2	62,6	74,9	97,7	10,4	15%	0,003
240	34,0	41,6	63,1	75,3	98,0	10,5	14%	0,002
250	34,2	41,8	63,5	75,7	98,2	10,7	14%	0,002
260	34,3	42,1	63,9	76,1	98,5	10,8	14%	0,002
270	34,4	42,4	64,2	76,5	98,8	10,9	14%	0,002
280	34,5	42,6	64,6	76,8	99,2	11,0	14%	0,001
290	34,6	42,8	64,9	77,1	99,5	11,1	14%	0,001
300	34,7	43,0	65,2	77,3	99,9	11,2	14%	0,001
310	34,8	43,2	65,4	77,6	100,4	11,2	14%	0,001
320	34,9	43,4	65,7	77,8	100,9	11,3	14%	0,001
330	35,0	43,6	65,9	78,1	101,4	11,4	13%	0,001
<b>340</b>	<b>35,1</b>	<b>43,7</b>	<b>66,1</b>	<b>78,3</b>	<b>102,0</b>	<b>11,5</b>	<b>13%</b>	<b>&lt;0,001</b>
350	35,1	43,9	66,3	78,5	102,7	11,6	13%	<0,001
360	35,2	44,0	66,5	78,7	103,4	11,7	13%	<0,001
370	35,3	44,1	66,7	78,9	104,3	11,8	13%	<0,001
380	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,8	13%	<0,001
390	35,4	44,4	67,0	79,2	106,5	11,9	13%	<0,001
400	35,5	44,5	67,2	79,4	107,9	11,9	13%	<0,001
410	35,6	44,6	67,3	79,5	109,6	12,0	13%	<0,001

O perfil de temperatura é insatisfatório de 200 kcal/s a 300 kcal/s, sendo caracterizado por temperaturas inferiores à 35°C no primeiro prato e temperaturas inferiores à de ebulição no último prato. Observa-se que baixos valores do calor cedido impactam não apenas na produção do dióxido de cloro, mas também na composição mássica do vapor no primeiro estágio, tornando-se crítico a partir de 230 kcal/s. Isto se deve ao fato de que a menor quantidade de calor cedido leva à formação de menos vapor dos pratos inferiores, os quais colaboram com o arraste de produto, desta forma tem-se concentração de dióxido suficiente para que ocorra a reação de decomposição. Por outro lado, quando o calor cedido apresenta valores superiores a 380 kcal/s o ganho em produção torna-se negligenciável.

O mínimo calor a ser fornecido pelo reboiler para uma operação segura é de 340 Kcal/s, pois valores inferiores a este acarretam aumento das concentrações de cloro na corrente de fundo da coluna, o que é indesejável. Como valor de referência, pode-se assegurar que todo o cloro formado é removido da fase líquida para temperaturas no último estágio superiores a 102 °C. Para estas condições de operação a redução de consumo energético é de 10%, acarretando redução de produção de 3% em relação ao valor inicial de referência. Visando a economia de vapor da unidade, é aceitável operar sob tais condições.

#### 4.3.2 Influência dos Principais Distúrbios – Ar combinado

O fluxo de ar combinado é responsável pela diluição e arraste do produto formado nos estágios da coluna. O fluxo de ar de arraste é dependente da recirculação composta de gases liberados no tanque de dióxido e cloro gasoso não absorvido na coluna de absorção de dióxido cujos fluxos variam de acordo com o nível do tanque e a produção, também compõe esta corrente os vapores originados dos dois últimos estágios da coluna e ar. O comportamento do modelo com a variação deste parâmetro é apresentado na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2:** Influência da Variação do Fluxo de Ar Combinado

Vazão de Ar Combinado	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	γClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub> BOTTOM
kmol/h	°C	°C	°C	°C	°C	kmol/h		kmol/h
20	36,8	46,6	69,9	82,3	105,4	11,92	15%	0,0003
25	36,4	46,0	69,2	81,5	105,3	11,88	14%	0,0004
30	36,1	45,5	68,4	80,7	105,3	11,85	14%	0,0004
35	35,8	44,9	67,7	80,0	105,3	11,82	13%	0,0005
40	35,5	44,4	67,1	79,3	105,3	11,80	13%	0,0005
41,5	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,79	13%	0,0005
45	35,2	43,9	66,4	78,6	105,3	11,78	13%	0,0006
50	34,8	43,4	65,8	77,9	105,3	11,77	12%	0,0006
55	34,5	43,0	65,1	77,2	105,4	11,76	12%	0,0006
60	34,2	42,5	64,5	76,6	105,4	11,75	12%	0,0007
65	34,0	42,1	64,0	75,9	105,4	11,74	11%	0,0007
70	33,7	41,6	63,4	75,3	105,4	11,74	11%	0,0008
75	33,4	41,2	62,8	74,7	105,4	11,73	11%	0,0009
80	33,1	40,8	62,3	74,1	105,5	11,73	11%	0,0010



Espera-se que com aumento de fluxo de ar combinado ocorra à redução da concentração de dióxido de cloro no primeiro prato da coluna, comportamento que foi observado no modelo. O aumento de fluxo de ar em teoria também deve possibilitar o aumento da conversão do sistema, pois propicia maior remoção dos produtos gasosos, além do aumento da interação dos reagentes devido à maior turbulência da fase líquida. No entanto, este comportamento não foi observado no teste de sensibilidade realizado, devido às suposições impostas ao modelo. O fato de a reação ter sido definida como em equilíbrio e o ar combinado possuir certa quantidade de cloro, faz com que o equilíbrio desloque-se no sentido dos reagentes com o aumento do fluxo de ar.

Pode-se inferir pelos dados obtidos que a quantidade de ar combinado injetado no sistema tem pouca influência sobre a quantidade de cloro na corrente de fundo, sendo responsável por 1 mol/h de cloro a mais para aumento de 10 kmol/h na vazão de ar. A composição do ar combinado varia pouco quanto à concentração de cloro, sendo que o fluxo de ar em operação normal encontra-se na faixa de 35 kmol/h a 45 kmol/h. Sendo assim, é pouco provável que em operação normal a presença de cloro na corrente de fundo seja em decorrência da composição desta corrente.

#### 4.3.3 Influência dos Principais Distúrbios - Alimentação

As plantas auxiliares que fornecem clorato de sódio e ácido clorídrico trabalham de maneira integrada com a unidade de dióxido de cloro, com isso distúrbios gerados nessas unidades são transmitidos ao gerador de dióxido através da variação das propriedades das correntes de alimentação. A Tabela 4.3 refere-se à influência da variação da temperatura de entrada da solução de clorato de sódio.

**Tabela 4.3:** Influência da Variação de Temperatura da solução de  $\text{NaClO}_3$

TNaClO <sub>3</sub>	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	$\gamma$ ClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
°C	°C	°C	°C	°C	°C	Kmol/h		Kmol/h
20	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,8	13%	0,001
20,15	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,8	13%	0,001
25	35,4	44,3	66,9	79,1	105,7	11,8	13%	0,001
30	35,5	44,3	66,9	79,1	106,1	11,9	13%	0,000
35	35,5	44,3	66,9	79,1	106,5	11,9	13%	0,000
40	35,6	44,4	67,0	79,2	107,0	11,9	13%	0,000

A faixa de temperaturas considerada condiz com a amplitude de variação deste parâmetro na planta. O modelo indica que variações de temperatura na corrente de clorato pouco influenciam no perfil de temperatura da coluna em relação às condições nominais de operação. Este fator era esperado devido à baixa taxa volumétrica de alimentação, sendo assim o perfil de temperatura da coluna é governado por outros fatores (pressão da coluna e calor cedido pelo reboiler). A influência da variação da temperatura da solução de ácido clorídrico é apresentada na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4:** Influência da Variação de Temperatura da solução de HCl

THCl	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	γClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
°C	°C	°C	°C	°C	°C	Kmol/h		Kmol/h
20	35,3	44,2	66,8	79,0	105,0	11,8	13%	0,001
25	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,8	13%	0,001
25,15	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,8	13%	0,001
30	35,4	44,3	66,9	79,1	105,7	11,8	13%	0,001
35	35,5	44,3	66,9	79,1	106,0	11,9	13%	0,000
40	35,5	44,3	66,9	79,1	106,4	11,9	13%	0,000

Como a vazão de alimentação de ácido clorídrico é menor que a de clorato de sódio, a influência da variação da temperatura desta solução é ainda menos significativa. No sistema real, temperaturas da solução superiores a 42°C levam a uma maior vaporização do ácido clorídrico, que desta forma torna-se indisponível para reagir com clorato de sódio, conseqüentemente acarretando uma redução na produção da coluna. O comportamento decorrente do aumento de fugacidade do ácido clorídrico com a temperatura não é contemplado no modelo devido a considerações realizadas ao definir os parâmetros de Henry para a mistura binária de ácido clorídrico e água. Os valores utilizados levam a permanência do ácido clorídrico no líquido para temperaturas maiores do que esta.

A variação da concentração dos reagentes representa o distúrbio mais significativo da alimentação. A Tabela 4.5 se refere aos efeitos causados pela variação da concentração da solução de clorato de sódio.

**Tabela 4.5:** Influência da Variação da Concentração da solução de NaClO<sub>3</sub>

NaClO <sub>3</sub>	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	γClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
g/L	°C	°C	°C	°C	°C	Kmol/h		Kmol/h
400	34,4	43,3	65,8	78,0	98,6	10,5	12%	0,001
450	34,9	43,8	66,3	78,5	101,6	11,4	13%	0,001
480	35,2	44,1	66,7	78,8	104,5	11,8	13%	<0,001
500	35,4	44,3	66,9	79,1	107,4	12,2	14%	<0,001

Os valores utilizados nesta análise de sensibilidade correspondem ao intervalo sugerido para operação segundo o fabricante do equipamento. Concentrações de clorato inferiores a 450 g/L representam um risco de danos ao processo pela ocorrência de Cl<sub>2</sub> na corrente de fundo do reator. Caso a concentração de clorato de sódio atinja 400 g/L, não só o processo se torna crítico do ponto de vista operacional, bem como apresenta uma redução considerável de produção de dióxido de cloro, o que poderia prejudicar o processo de branqueamento em decorrência do baixo fornecimento de dióxido de cloro.

O aumento de concentração de clorato de sódio acarreta aumento de produção de dióxido, sendo a maior produção obtida com a concentração de 500 g/L. No entanto, se utilizar desta concentração apresenta riscos, pois o dióxido de cloro em fase gasosa encontra-se no limiar de concentração permitida. Um aumento da concentração de clorato de sódio a partir deste valor ocasionaria a decomposição do dióxido de cloro, já que sua concentração na fase gasosa seria superior a 15% em mol. Sendo assim, apesar

de permitir uma redução na quantidade de água que entra no sistema, é indesejável a operação com esta condição de operação. Por estas razões, determinou-se que a utilização de solução de clorato com concentração de 480 g/L representa a melhor alternativa, ao permitir uma boa produção de dióxido de cloro ao mesmo tempo que respeita os parâmetros de segurança de processo.

O resultado da variação da concentração de ácido clorídrico sobre as variáveis de operação da coluna é apresentado na Tabela 4.6.

**Tabela 4.6:** Influência da Variação da Concentração da solução de HCl

HCl	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	γClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
g/L	°C	°C	°C	°C	°C	Kmol/h		Kmol/h
300	34,4	43,3	65,8	78,1	99,2	9,0	11%	0,001
350	34,9	43,8	66,4	78,6	102,2	10,7	12%	0,001
380	35,2	44,1	66,7	78,9	105,2	11,8	13%	<0,001
400	35,4	44,3	67,0	79,1	108,1	12,5	13%	<0,001

O intervalo ao qual foi realizada a análise de sensibilidade corresponde aos valores de operação sugeridos pelo fabricante do equipamento. O modelo é mais sensível à variações da concentração de ácido clorídrico, o que condiz com a realidade, pois este reagente é o limitante da reação. Segundo o modelo, a operação com valores entre 380 g/L e 400 g/L leva a um aumento de produção, na mesma medida que reduz a concentração de cloro na corrente de fundo, sendo este um efeito favorável. No entanto, à medida que a solução se torna mais concentrada, ocorre um acréscimo na concentração de dióxido de cloro em estado gasoso, podendo ocasionar a decomposição do mesmo. Outro fator que deve ser considerado é a redução da temperatura de ebulição da solução devido ao aumento da concentração de ácido clorídrico. Quanto mais concentrada a solução, maior será sua taxa de vaporização no primeiro prato e conseqüentemente menor a taxa de reação. Desta forma, torna-se indesejável a utilização de concentrações superiores a 400 g/L. Contudo, este comportamento não é descrito pelo modelo, em função dos valores empregados para os coeficientes do modelo de Henry.

#### 4.3.4 Comportamento do sistema à variação de pressão

Utilizando-se como referência os valores de pressão apresentados no capítulo de descrição do modelo, foram realizadas variações no perfil de pressão, conforme demonstrado na Tabela 4.7.

**Tabela 4.7:** Variação do Perfil de Pressão

Variação da Pressão	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	yClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
%	°C	°C	°C	°C	°C	Kmol/h		Kmol/h
-67%	16,9	22,7	43,8	54,5	82,8	13,8	15%	<0,001
-33%	28,2	37,4	57,9	69,1	95,3	12,6	13%	<0,001
0% (nominal)	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,8	13%	<0,001
33%	40,4	49,3	73,3	86,2	112,7	11,2	13%	0,001
67%	44,6	54,7	78,6	91,8	118,2	10,6	12%	0,001
100%	48,1	58,1	83,1	96,8	123,5	10,2	12%	0,002

A diminuição da pressão dentro da coluna leva ao aumento de produção de dióxido de cloro e à redução na concentração de cloro na corrente de fundo da coluna. Este fenômeno ocorre devido ao aumento das taxas de evaporação como consequência da redução da temperatura de ebulição da mistura, assim isso se tem um aumento na produção de dióxido para uma mesma quantidade de calor cedido pelo reboiler. A temperatura obtida no primeiro estágio é inferior à mínima recomendada (35°C) acarretando redução da solubilidade do cloreto de sódio formado. Caso se formem cristais de cloreto de sódio, é provável que ocorra decomposição de dióxido de cloro, pois a presença de sólidos na solução pode acarretar decomposição do dióxido de cloro em cloro gasoso e oxigênio.

Em contrapartida, o aumento da pressão na coluna leva a uma redução da produção de dióxido de cloro e ao aumento da concentração de cloro na corrente de fundo da coluna. Acima de certo valor de pressão, a temperatura no primeiro prato se torna maior que a máxima recomendada (42°C), elevando a concentração de ácido clorídrico no vapor do primeiro prato e conseqüentemente reduzindo a quantidade de produto formado. Este comportamento não é completamente contemplado no modelo, em função dos parâmetros de Henry.

#### 4.3.5 Melhor condição de operação

A análise de sensibilidade dos parâmetros de processo possibilita a escolha de uma melhor condição de operação para o modelo proposto. O calor do reboiler será ajustado para 340 kcal/s, o fluxo de ar combinado e o perfil de pressão da coluna serão mantidos.

Optou-se por manter o fluxo de alimentação de clorato de sódio e ácido clorídrico, pois a coluna real opera em sua máxima capacidade hidrodinâmica, sendo assim, incrementos na vazão de alimentação não se mostram como alternativa para aumento de desempenho. No entanto, a partir da comparação dos resultados obtidos pela variação das concentrações das alimentações, pode-se concluir que o melhor ponto de operação para este modelo são obtidos quando a concentração das correntes de alimentação de clorato de sódio e ácido clorídrico são de 480 g/L e 400 g/L respectivamente. Esta condição propicia a maior produção de dióxido de cloro possível, ao mesmo tempo em que não ultrapassa nenhum dos parâmetros de segurança de processo.

A resposta do modelo ao uso destes parâmetros de operação é demonstrada na tabela Tabela 4.8.

**Tabela 4.8:** Comparativo entre a Coluna de Referência e a Melhor Condição de Operação

Caso	Q	NaClO <sub>3</sub>	HCl	T1	T2	T3	T4	T5	ClO <sub>2</sub>	γClO <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
	Kcal/seg	g/L	g/L	°C	°C	°C	°C	°C	Kmol/h		Kmol/h
Nominal	380	480	380	35,4	44,3	66,9	79,0	105,3	11,8	13%	<0,001
Ótimo	340	480	400	35,1	43,7	66,2	78,3	103,5	12,2	14%	<0,001

O modelo com valores operacionais otimizados apresenta consumo energético 10% inferior ao caso nominal, com produção de dióxido de cloro 3% superior. Os parâmetros de segurança de operação relacionados à concentração de produto no primeiro estágio e ausência de cloro na corrente de fundo da coluna são atendidos em ambos os modelos.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Pode-se comprovar pela análise do perfil de temperatura, composição das correntes de saída da coluna, conversão total dos produtos e por estágio que, apesar do grande número de simplificações o modelo apresenta complexidade suficiente para retratar o comportamento do sistema real. Sendo assim, fica validado o modelo para estudo da influência da variação dos principais parâmetros de operação, respectivos impactos no sistema e oportunidades de melhoria.

A redução do calor cedido ao reboiler impacta diretamente na redução das temperaturas por estágio, redução de produção de dióxido de cloro e aumento da concentração deste produto na fase vapor no primeiro estágio em decorrência da redução da taxa de evaporação do sistema. A baixa temperatura obtida no primeiro estágio pode levar à formação de cristais de cloreto de sódio devido à solubilidade reduzida, e a temperatura do último estágio inferior a de ebulição torna o sistema ineficaz na remoção de cloro da corrente de fundo da coluna. Dentre os valores analisados, a menor quantidade de calor que deve ser cedida ao sistema para uma operação segura é de 340 kcal/s. A definição do menor calor requerido é importante, pois visa favorecer balanço de vapor do restante da fábrica além de reduzir o custo operacional por tonelada de dióxido de cloro produzido.

O aumento do fluxo de ar de arraste leva a uma redução na concentração de dióxido de cloro no primeiro prato da coluna. Teoricamente espera-se que com o aumento deste fluxo, a maior remoção dos produtos gasosos e a maior turbulência da fase líquida possibilitem uma maior conversão do sistema. No entanto, devido à reação do modelo ser definida como equilíbrio e o ar de arraste possuir certa quantidade de cloro, se observou uma redução na taxa de formação dos produtos em decorrência do deslocamento do equilíbrio no sentido dos reagentes. Considerando-se a baixa variabilidade do fluxo de ar de arraste em operação normal, conclui-se que pouco influencia no perfil de temperatura e tem influência negligenciável quando considerada a quantidade de cloro presente na corrente de fundo.

Quando considerados os distúrbios nas correntes de alimentação, foi possível determinar que a temperatura das correntes pouco influencia no perfil de temperaturas da coluna, desde que as temperaturas encontrem-se na faixa recomendada pelo fabricante do equipamento. No entanto, deve-se garantir que a temperatura da solução de ácido clorídrico não apresente valores superiores a 42°C em decorrência do aumento da vaporização do ácido clorídrico, resultando na redução da produção de dióxido de cloro.

As concentrações da solução de clorato devem ser superiores a 450 g/L para evitar a presença de cloro na corrente de fundo da coluna. Não se deve utilizar concentrações iguais ou superiores a 500 g/L devido a alta concentração de dióxido de cloro na fase gasosa, sendo esta uma condição típica para a ocorrência da reação de decomposição. Este fenômeno representa uma queda de produção em decorrência da necessidade de parada e reinício da planta. A operação com solução de clorato em concentração igual a 480 g/L mostrou-se como melhor alternativa por apresentar uma boa produção ao mesmo tempo que segue todos os parâmetros de segurança de processo.

As concentrações da solução de ácido clorídrico devem estar na faixa de 380 g/L a 400 g/L. O ácido clorídrico atua como reagente limitante, sendo assim quanto maior a

concentração de ácido clorídrico maior a produção de dióxido. No entanto, concentrações superiores a 400 g/L devem ser evitadas devido a acarretarem aumento da vaporização da solução e conseqüente redução na formação dos produtos, pois o ácido clorídrico alimentado no primeiro prato sai da coluna sem reagir. O valor de concentração de ácido clorídrico que apresenta melhor produção e não ultrapassa os parâmetros de segurança de processo é 400 g/L.

A análise de sensibilidade do perfil de pressão demonstrou as maiores variações no perfil de temperaturas da coluna, sendo assim pode-se inferir que a maior contribuição para a existência de um perfil de temperatura definida tal qual o recomendado pelo fabricante do equipamento é em grande parte devido à pressão de topo e queda de pressão por estágio definidos no modelo. Devido a esta análise pode-se inferir que grandes desvios no perfil de temperatura da coluna real podem ser em decorrência da formação de espuma. Sendo responsável não só pelo aumento da perda de carga ao longo da coluna como também atuando como isolante, dificultando a troca térmica.

O estudo do comportamento do modelo possibilitou a determinação de uma melhor condição de operação. Neste estudo não foi contemplado a variação de fluxo dos reagentes, pois a coluna real apresenta-se no limite hidrodinâmico de operação. Utilizou-se dos fluxos médios das alimentações bem como do ar de arraste e sua respectiva composição média, sendo ajustados os parâmetros de concentração e calor cedido ao reboiler para os melhores valores obtidos nas análises anteriores. O modelo com estes parâmetros apresenta redução de 10% no consumo energético e aumento de produção de dióxido de cloro de 3%, atendendo às condições de concentração dos produtos gasosos no primeiro estágio e ausência de cloro na corrente de fundo. Sendo assim, o modelo apresentado cumpriu os objetivos propostos no escopo deste trabalho.

Não foram encontrados trabalhos com resultados de modelos da coluna de geração de dióxido de cloro. Seria de grande valia a determinação das taxas reais de reação para a síntese de dióxido de cloro, permitindo assim a obtenção de um modelo mais próximo da realidade.

Uma definição dos parâmetros de Henry para a mistura binária de ácido clorídrico e água sob as condições apresentadas torna mais verossímil o comportamento da solução ao longo da coluna. Cabe um estudo e formulação de correlações que possibilitem inferir tais parâmetros dentro de uma ampla faixa de temperatura e pressão. O Aspen Plus se utiliza de linguagem de programação FORTRAN, sendo assim programar um método nesta linguagem permitiria a atualização dos parâmetros de acordo com as condições apresentadas pelo sistema.

Modelos mais complexos que contemplem toda a planta integrada podem ajudar a propor estratégias de controle mais eficientes através do estudo da propagação de distúrbios entre diferentes unidades.

## 6 Referências

American Water Works Association, 1990. *Water Quality and Treatment*. 4ª ed. New York: McGraw-Hill Inc.

Anon., 1979. Clean process for making ClO<sub>2</sub>. *Environmental Science and Technology*.

Atkinson, E. S., 1979. Chlorine Dioxide. In: J. J. McKetta, ed. *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*. 8ª ed. New York: Marcel Dekker INC., pp. 62-95.

Barr, Gopalakrishnan, R. & Saha, M., 2009. Adopting The Integrated Chlorine Dioxide Processo For Pulp Bleaching to Comply With CREP Regulations. *IPPTA*, January, pp. 121-127.

D'Almeida, M. L. O. et al., 2013. *Celulose*. São Paulo: SENAI-SP editora.

Das, S. N. et al., 2013. Simulation of Reactive Distillation Column. *International Journal of ChemTech Research*, Volume 5, pp. 1024-1029.

G. Kaibel, H. S., 2002. Process synthesis and design in industrial practice. *Proceedings of the European Symposium on Computer-Aided Process Engineering*, pp. 9-22.

Harmsen, G. J., 2007. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. *A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation*, 19 June, pp. 775-780.

Harmsen, G. J. & Hinderink, A. P., 1999. We want less: process intensification by process synthesis methods. In: *Conference of Process Intensification for the Chemical Industry*. London: Professional Engineering Publications, pp. 23-30.

Hoehn, R. C., Roseblatt, A. & Gates, D. j., 1996. *Considerations for Chlorine Dioxide Treatment of Drinking Water*. Boston, s.n.

Karl Lohrberg, S. B. P. J., 1981. *Process of Producing Chlorine Dioxide*. United States of America, Patente Nº US 4294815 A.

Luyben, W. L., 2006. *Distillation Design and Control Using Aspen Simulation*. s.l.:John Wiley & Sons Inc.

Sattelberger, A. P., Robinson, J. M. & Currier, R. P., 2002. Inadvertent Production and Explosion of Liquid Chlorine Dioxide. *Chemical & Engineering News*, Volume 80, pp. 4-5.

Seader, J. D., Henley, E. J. & Roper, D. K., 2010. *Separation Process Principles*. 3rd ed. s.l.:John Wiley & Sons, Inc..



---

Siirola, J. J., 1998. *Synthesis of equipment with integrated functionality*. Rotterdam, s.n.

Stockburger, P., 1993. What you need to know before buying your next chlorine dioxide plant. *Tappi Journal*, Volume 76, pp. 99-104.

Westerlund, G. O., 1992. *Integrated procedure for high yield production of chlorine dioxide and apparatus used therefor*. United States of America, Patente N° US 5324497 A.