



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Modelagem e simulação de um reator de dióxido de cloro

Autor: Matheus Langendorf

Orientador: Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Porto Alegre, abril de 2023

Autor: Matheus Langendorf

Modelagem e simulação de um reator de dióxido de cloro

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à COMGRAD/ENQ da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química

Orientador: Pedro Rafael Bolognese Fernandes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares, DEQUI/UFRGS

M.Sc. Ricardo França Rodrigues, PPGEQ/DEQUI/UFRGS

Porto Alegre

2023

Dedicatória

Dedico este trabalho a meu pai, Antonio De Jesus Langendorf, que sempre me auxiliou, incentivou e apoiou para que eu pudesse ser a melhor versão de mim mesmo. Pai, essa conquista é nossa.

AGRADECIMENTOS

Obrigado a Deus, pelo presente que é a vida.

À minha mãe, Juscelia, pelo apoio e amor incondicionais. Ao meu irmão, Antonio Junior, pela compreensão e companheirismo ao longo da vida.

À minha amada esposa, Criscielle Becker, por sua compreensão, estímulo e parceria permanente na luta por nossos sonhos.

Ao professor Dr. Pedro Rafael Bolognese Fernandes, agradeço pela orientação, paciência, amizade, apoio e, principalmente, pelo incentivo para a elaboração desse trabalho.

Aos colegas de trabalho, pelas inúmeras trocas de turnos que possibilitaram minha dedicação aos estudos.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, que me permitiu refletir de maneira diferente e enxergar o mundo sob outras perspectivas. Ao corpo docente, especialmente da Engenharia Química, pelo ensino de qualidade proporcionado.

À empresa investigada, pelo espaço cedido aos estudos.

A todos que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

RESUMO

O dióxido de cloro vem conquistando um destaque no cenário global devido às suas propriedades únicas que o caracterizam como um excelente agente oxidante. Dentre suas diversas aplicações, a principal é no branqueamento de celulose devido sua alta seletividade oxidativa para a lignina, conservando assim as propriedades mecânicas da polpa. É empregado através da metodologia livre de cloro elementar (ECF — *elemental chlorine free*), tecnologia que domina o mercado de polpa branqueada. Para esse propósito, o dióxido de cloro é sintetizado a partir do clorato de sódio na presença de um agente redutor em meio ácido. Porém, existem diversas alternativas para a síntese do dióxido de cloro, que serão apresentadas neste trabalho, bem como uma comparação entre processos integrados e não integrados. Embora haja diversas pesquisas sobre técnicas para tornar a produção mais eficiente e rentável, ainda é possível otimizar e buscar melhorias operacionais nesses processos produtivos. O presente trabalho tem como objetivo modelar um reator contínuo de dióxido de cloro em estado estacionário, produzido a partir da rota ácido clorídrico, buscando compreender os efeitos dos principais distúrbios e das variáveis controladas sobre a produção de dióxido de cloro e cloro, um subproduto dessa rota. O modelo, elaborado no software DWSIM, foi concebido para condições operacionais de projeto. As simplificações, bem como sua validação em duas capacidades de produção distintas, serão apresentadas. Uma análise de sensibilidade será realizada a fim de observar a resposta do sistema diante das perturbações operacionais e da alteração de *setpoints*. Em seguida, uma discussão levando em consideração requisitos operacionais, uso racional de reagentes, segurança e produção de dióxido de cloro será apresentada.

Palavras-chave: dióxido de cloro, modelagem, simulação, análise de sensibilidade.

ABSTRACT

Chlorine dioxide has gained prominence on the global stage due to its unique properties that characterize it as an excellent oxidizing agent. Among the various applications, its main use is in pulp bleaching due to its high oxidative selectivity for lignin; thus preserving the mechanical properties of the pulp. It is applied by using the elemental chlorine-free method (ECF), a technology that dominates the bleached pulp market. For this purpose, chlorine dioxide is synthesized from sodium chlorate in the presence of a reducing agent and in an acid medium. However, there are several alternatives for the synthesis of chlorine dioxide, which will be presented in this paper as well as a comparison between integrated and non-integrated processes. Although there is a lot of research on techniques to make production more efficient and profitable, it is still possible to optimize and seek operational improvements in these processes. This work aims to model a continuous chlorine dioxide reactor at steady state, produced from the hydrochloric acid route, in order to understand the effects of the main disturbances and controlled variables on the production of chlorine dioxide and chlorine, a by-product of this route. The model, elaborated in the DWSIM software, was conceived for project operational conditions. Simplifications, as well as their validation in two different production capacities, will be evaluated. A sensitivity analysis will be carried out in order to observe the system's response to operational disturbances and changes of setpoints. Then, a discussion taking into account operational requirements, rational use of reagents, safety, and chlorine dioxide production will be presented.

Keywords: *chlorine dioxide, computational model, simulation, sensitivity analysis.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Produção de polpa branqueada mundial	3
Figura 2: Processo SO ₂ - Mathieson	5
Figura 3: Processo CH ₃ OH – SVP-Lite (Nouryon).....	6
Figura 4: Processo HCl – Day-Kesting.....	8
Figura 5: Processo HCl - integrado	9
Figura 6: Processo H ₂ O ₂ – HP-A.....	10
Figura 7: Fluxograma da produção de dióxido de cloro	12
Figura 8: Esquema de controle da produção de dióxido de cloro	13
Figura 9: Equilíbrio líquido – vapor H ₂ O – HCl em 50 °C.....	17
Figura 10: Grau de dissociação do HCl em água	18
Figura 11: Diagrama ternário NaCl – NaClO ₃ – H ₂ O.....	18
Figura 12: Esquema da produção de dióxido de cloro no DWSIM	20
Figura 13: Efeito da concentração de NaClO ₃ na corrente Clorato Forte.....	23
Figura 14: Efeito da temperatura de alimentação de clorato forte na produção de ClO ₂	24
Figura 15: Efeito da concentração de HCl na produção de dióxido de cloro	25
Figura 16: Efeito da variação de alimentação de ácido na produção de dióxido de cloro.....	26
Figura 17: Produção de ClO ₂ conforme a vazão de ácido ao reator	27
Figura 18: Variação da produção de ClO ₂ e Cl ₂ conforme a vazão de vapor	28
Figura 19: Quantidade de água e pressão parcial de ClO ₂ na corrente “ClO ₂ , Cl ₂ e H ₂ O” conforme o fluxo de vapor.....	29
Figura 20: Dados operacionais da pressão no reator em função do fluxo de vapor	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Métodos de produção através da rota com clorato de sódio	4
Tabela 2: Dados de processo	13
Tabela 3: Propriedades do dióxido de cloro.....	14
Tabela 4: Propriedades do clorato de sódio e clorato (ânion).....	15
Tabela 5: Resultados do modelo em capacidades distintas de produção	20

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ECF – Livre de cloro elementar (*elemental chlorine free*)

TCF – Totalmente livre de cloro (*totally chlorine free*)

AOX – Compostos orgânicos halogenados (*Absorbable Organic Halides*)

LISTA DE SÍMBOLOS

Ácido sulfúrico – H_2SO_4

Água – H_2O

Bissulfato de sódio – NaHSO_4

Clorato de sódio – NaClO_3

Cloreto de hidrogênio – HCl

Cloreto de sódio – NaCl

Clorito de sódio – NaClO_2

Cloro – Cl_2

Dióxido de cloro – ClO_2

Dióxido de carbono – CO_2

Dióxido de enxofre – SO_2

Íon clorato – ClO_3^-

Íon cloreto – Cl^-

Íon clorito – ClO_2^-

Íon hidrônio – H^+

Íon hipoclorito – ClO^-

Íon sódio – Na^+

Metanol – CH_3OH

Oxigênio – O_2

Peróxido de hidrogênio – H_2O_2

Sesquisulfato de sódio – $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

Sulfato de sódio – Na_2SO_4

SUMÁRIO

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	2
2.1	Dióxido de cloro e suas aplicações	2
2.2	Métodos e histórico do branqueamento de celulose	2
2.3	Métodos de produção de dióxido de cloro	3
2.3.1	Métodos de produção em larga escala	4
2.3.2	Comparação entre o processo integrado e não integrado	10
2.4	Modelagem da produção de dióxido de cloro	11
3	Metodologia	12
3.1	Descrição do processo	12
3.1.1	Dados coletados para a simulação	13
3.2	Software utilizado	14
3.3	Modelagem	14
3.3.1	Elaboração de novos componentes	14
3.3.2	Pacote termodinâmico	15
3.4	Mecanismo reacional e modelo cinético	15
3.5	Propriedades da solução de ácido clorídrico	17
3.6	Dissociação dos sais NaCl e NaClO ₃	18
3.7	Densidade das correntes	19
3.8	Equilíbrio líquido-vapor	19
3.9	Validação do modelo	19
4	Resultados	22
4.1	Concentração de Clorato de Sódio	22
4.2	Temperatura das correntes de alimentação	24
4.3	Corrente de ácido clorídrico	24
4.3.1	Concentração de ácido clorídrico	24
4.3.2	Variação da vazão	25
4.3.3	Comparação com dados operacionais	26
4.4	Vazão de vapor ao permutador	27
4.4.1	Efeito na produção de dióxido de cloro e cloro	28
4.4.2	Efeito na quantidade de água presente na corrente "ClO ₂ , Cl ₂ e H ₂ O" e na pressão parcial de ClO ₂	29
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	31
5.1	Sugestões de trabalhos futuros	32
	REFERÊNCIAS	33
	APÊNDICE A	36
	APÊNDICE B	37

1 Introdução

A indústria de celulose é extremamente globalizada e competitiva, principalmente por ser uma *commodity*, cujo preço de mercado é influenciado pelas flutuações nos estoques e nas atividades econômicas globais. Os custos relevantes do processo incluem a produção ou aquisição de produtos químicos, que representam, em média, 13% dos custos de produção de celulose de fibra curta (BIAZUS; HORA; LEITE, 2010). Desta forma, deve-se buscar constantemente opções e métodos financeiramente viáveis para se reduzir o valor do produto final.

Neste quesito, a tecnologia de branqueamento livre de cloro elementar (ECF), processo no qual não é empregado cloro molecular (Cl_2) nos estágios de branqueamento, caracteriza-se como a melhor alternativa econômica se comparado com o processo totalmente livre de cloro (TCF), pois, com o uso do dióxido de cloro (ClO_2), é possível obter-se uma polpa de melhor qualidade devido à sua alta seletividade oxidativa para a lignina (DESHWAL; LEE, 2005a; BAJPAI, 2012). O ClO_2 deve ser produzido *in loco* em razão de sua instabilidade e do grande risco de decomposição. Para aplicações no branqueamento de celulose, o dióxido de cloro é sintetizado através da redução do clorato de sódio em meio ácido, na presença de um agente redutor.

Os principais agentes redutores empregados industrialmente na atualidade são: metanol, ácido clorídrico, cloreto de sódio e peróxido de hidrogênio. Ao optar-se pelo agente HCl, o processo comercializado atualmente utiliza a tecnologia integrada, não requerendo grandes quantidades de insumos externos. Apesar do baixo custo operacional, essa tecnologia requer um grande investimento inicial.

Apesar dos estudos fundamentais sobre a síntese do ClO_2 , que buscam alternativas mais robustas, eficientes e econômicas, há ainda um vasto campo de oportunidades para melhorar esses processos produtivos (DESHWAL; LEE, 2005a). Dessa forma, é crucial buscar operar nas melhores condições reacionais possíveis, provendo, além da quantidade necessária de produção, o uso racional dos insumos.

Dessa maneira, o objetivo do presente trabalho é elaborar o modelo estacionário de um reator de ClO_2 industrial com a finalidade de investigar e interpretar os efeitos causados pelos principais distúrbios e das variáveis controladas sobre a produção de dióxido de cloro. O trabalho discute as principais hipóteses e simplificações envolvidas na construção do modelo, assim como os dados reais utilizados na sua configuração e validação. O modelo concebido para condições de projeto será avaliado em duas capacidades distintas de produção. Após sua validação, uma análise de sensibilidade será executada e interpretada com auxílio de dados reais da planta. Enfim, serão apresentadas faixas operacionais que favorecem a produção de ClO_2 , o uso racional de reagentes e as condições operacionais da planta integrada.

2 Revisão Bibliográfica

Uma revisão dos métodos de produção, bem como uma comparação entre processos integrados e não integrados serão apresentados neste capítulo. A escolha da rota de síntese depende de fatores como: capacidade de produção desejada, preço e disponibilidade de insumos, custos operacionais e questões de segurança e manejo dos subprodutos.

2.1 Dióxido de cloro e suas aplicações

O dióxido de cloro (ClO_2) é um gás esverdeado e possui propriedades distintas de outros compostos clorados (DESHWAL; LEE, 2005a). Decompõe-se espontaneamente em pressões parciais maiores que 40 kPa, conforme a reação:



e, caso aquecido ou exposto à luz, pode se decompor até em pressões parciais menores (SUESS, 2010) ou na presença de matéria orgânica e íons de ferro (QUINTERO; NOMURA, 2020). No entanto, o dióxido de cloro pode ser manuseado de forma segura se estiver dissolvido em água em temperatura inferior a 10°C e com concentrações de até 12 g/L (SUESS, 2010), desde que esteja afastado de fontes de calor e da incidência de luz (DESHWAL; LEE, 2005a).

Apesar de sua instabilidade, o ClO_2 possui um vasto campo de aplicação, sendo utilizado nos setores têxtil, alimentício e médico, na remoção de óxidos de nitrogênio advindo de gases de combustão e no tratamento de água, já que se mostra um efetivo oxidante (YIN, 1999; ULLMANN, 2003; DESHWAL; LEE, 2005a; XU *et al.*, 2022). Sua maior aplicação é no branqueamento da celulose, que consome cerca de 98% de todo o ClO_2 produzido mundialmente (BARRY BILLET; NOURYON, 2020).

O ClO_2 é um oxidante altamente seletivo para lignina, diferentemente de outros agentes utilizados no branqueamento (ozônio, cloro, peróxido de hidrogênio e oxigênio), não reagindo com a celulose e preservando assim suas propriedades mecânicas (OTHMER; KIRK, 2004). Seu mecanismo reacional com a lignina ocorre via oxidação e não por cloração, diminuindo a formação de compostos orgânicos halogenados (DESHWAL; LEE, 2005a). O dióxido de cloro começou a ser utilizado no estágio de branqueamento nos anos 1940 e, devido às suas características, mostrou-se um ótimo agente químico para essa finalidade, tanto que seu uso seguiu em crescimento até as décadas de 60 e 70 (BARRY BILLET; NOURYON, 2020).

2.2 Métodos e histórico do branqueamento de celulose

Até meados de 1980, a utilização de dióxido de cloro no estágio de branqueamento era apenas com a finalidade de melhorar a qualidade da polpa e a eficiência da deslignificação. Todavia, o tratamento bioquímico do efluente advindo do processo de branqueamento que utilizava como principais agentes químicos o cloro e hipoclorito de sódio era ineficaz devido à baixa biodegradabilidade dos compostos orgânicos halogenados gerados durante a reação destes agentes químicos com a lignina. Esses compostos orgânicos halogenados eram então lançados ao corpo receptor (SUESS, 2010).

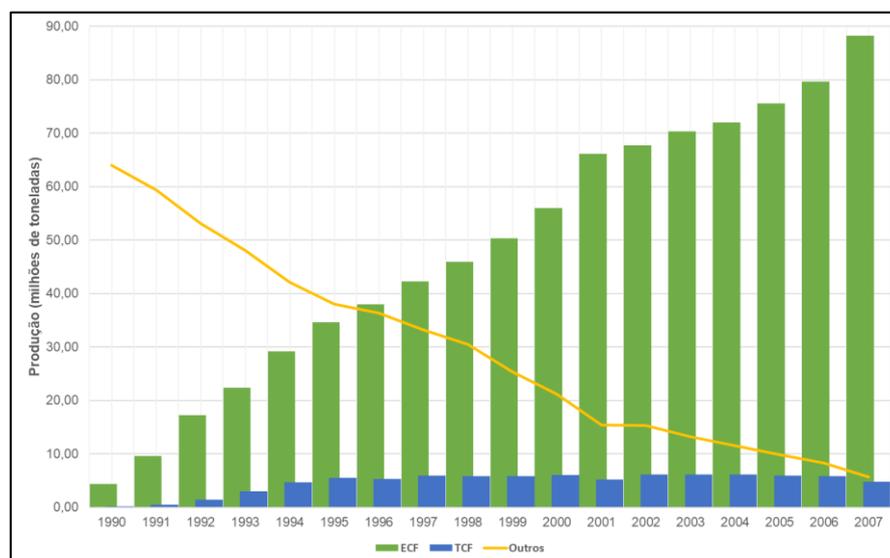
No final da década de 80, diversos órgãos ambientais impuseram às indústrias leis que obrigaram a redução da emissão de compostos orgânicos halogenados (AOX) em corpos

receptores (YIN, 1999). Sendo assim, foi necessário buscar alternativas para substituir parcialmente ou totalmente o cloro e, com isso, criaram-se dois métodos de branqueamento distintos: processo livre de cloro elementar (ECF) e totalmente livre de cloro (TCF).

O processo livre de cloro elementar (ECF), por definição, é livre de cloro molecular (Cl_2) na sequência de branqueamento. Apesar do termo não especificar, o dióxido de cloro é tipicamente o agente químico utilizado em maior escala no processo (BAJPAI, 2012). Enquanto isso, na metodologia totalmente livre de cloro (TCF), não é utilizada nenhuma espécie contendo o elemento cloro (Cl) no branqueamento, mas sim outros agentes oxidantes como o oxigênio, ozônio, peróxido de hidrogênio e outros peróxidos. No começo, o processo TCF surgiu como uma alternativa mais ecologicamente correta se comparada ao processo ECF, mas há diversos estudos que demonstram que o efluente de companhias que utilizam a sequência ECF é praticamente livre de dioxinas e substâncias tóxicas bioacumulativas, não havendo diferenças significativas no impacto ao meio aquático entre os dois métodos de branqueamento (BAJPAI, 2012).

A tecnologia ECF continua crescendo e evidentemente domina o mercado de polpa branqueada, sendo a melhor alternativa para uma fábrica de celulose sustentável (BAJPAI, 2012) e representando cerca de 93% do mercado em 2012 (NOURYON, 2012). Particularmente, o uso do dióxido de cloro permite obter uma polpa com maior alvura (métrica para expressar a brancura da celulose) e com boas propriedades mecânicas (SUESS, 2010). Uma tendência de produção anual mundial de celulose branqueada de acordo com diferentes métodos de branqueamento pode ser vista na Figura 1.

Figura 1: Produção de polpa branqueada mundial



Fonte: Adaptado de BAJPAI (2012)

2.3 Métodos de produção de dióxido de cloro

O processo de síntese do dióxido de cloro possui uma vasta literatura, especialmente em termos de patentes. Apesar de muitos estudos propondo alternativas mais econômicas, seguras e eficientes para se produzir ClO_2 , ainda há muito espaço para otimização nesse processo (DESHWAL; LEE, 2005a).

O dióxido de cloro deve ser sempre produzido no local de aplicação devido à sua natureza instável e ao elevado risco de decomposição. Todos os métodos de produção consistem na reação de clorato de sódio (NaClO_3) ou clorito de sódio (NaClO_2) em meio ácido, sendo os ácidos mais comuns utilizados o sulfúrico, o clorídrico, o acético, o fosfórico e o cítrico (DESHWAL; LEE, 2005b). As condições reacionais para produção do dióxido de cloro a partir do clorito de sódio são mais fáceis de se controlar se comparadas com o clorato de sódio. Todavia, o clorito de sódio, além de ser mais caro, é instável também (DESHWAL; LEE, 2005b).

Para aplicações de média e pequena escala, com produções de ClO_2 de até 2 t/d, quantidade típica utilizada no tratamento de água, por exemplo, o clorito de sódio é o insumo apropriado. O dióxido de cloro produzido a partir de NaClO_2 apresenta elevada pureza (baixa presença de cloro), conforme necessário (OTHMER; KIRK, 2004). Nesse processo, dióxido de cloro é sintetizado através da passagem de cloro gasoso em uma solução de clorito de sódio ou através da acidificação dessa solução com ácido clorídrico, dentre outros métodos (DESHWAL; LEE, 2005b). Para produções maiores, visando sua aplicação no branqueamento da celulose, por exemplo, o clorato de sódio é o insumo mais viável economicamente (OTHMER; KIRK, 2004). O dióxido de cloro é produzido através da redução de clorato de sódio em meio ácido na presença de um agente redutor.

2.3.1 Métodos de produção em larga escala

Os processos tipicamente utilizados em escala industrial estão listados na Tabela 1 a seguir. A escolha da tecnologia e do agente redutor depende fortemente do capital de investimento disponível, do custo operacional, do grau de dificuldade na operação da planta e de questões ambientais e econômicas envolvendo o manuseio dos subprodutos (DESHWAL, B. R.; LEE, 2004).

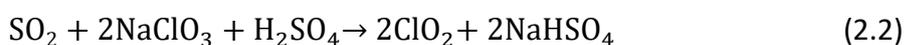
Tabela 1: Métodos de produção através da rota com clorato de sódio

Agente redutor	Ácido	Subprodutos	Processos industriais	Possibilidade de processo integrado
SO_2	H_2SO_4	NaHSO_4	Mathieson e suas modificações	Não
CH_3OH	H_2SO_4	CO_2 e $\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	Solvay, R-8 e suas modificações, SVP-Lite, SVP-SCW	Não
NaCl	H_2SO_4	Cl_2 e Na_2SO_4	R-2, R-3 e suas modificações	Não
HCl e NaCl*	HCl	Cl_2 e NaCl	Day-Kesting[®], Lurgi, Chemetics, R-6 e suas modificações, SVP-Total HCl	Sim
H_2O_2	H_2SO_4	O_2 e Na_2SO_4	SVP-HP e R-11	Não

* Quando aplicado.

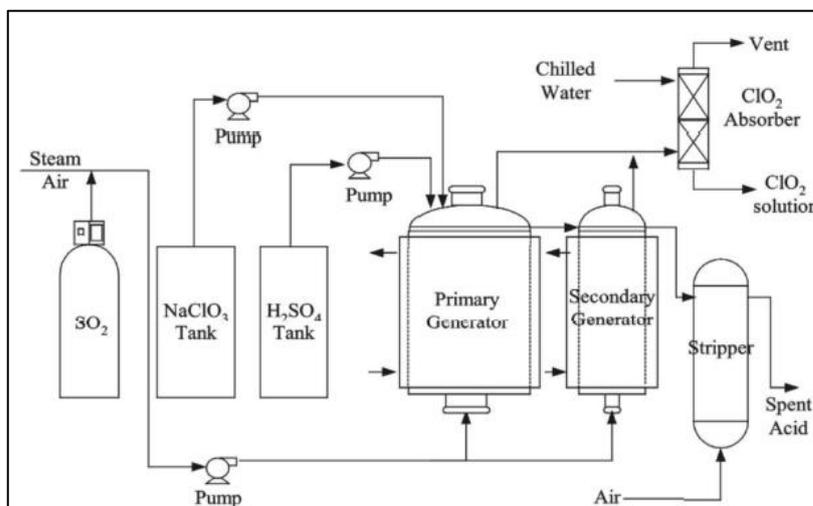
Processo SO_2 – Mathieson:

Este foi um dos primeiros processos industriais a serem instalados nas plantas de celulose, mas que atualmente é apenas de interesse histórico (SUESS, 2010). Nesse processo, dióxido de cloro é produzido, conforme a Equação (2.2), com alta pureza, mas possui uma baixa eficiência devido às diversas reações paralelas (DESHWAL; LEE, 2005a).



A reação ocorre em dois reatores encamisados com pressões próximas à atmosférica, sendo por isso denominado processo atmosférico. A solução do primeiro reator transborda para o segundo, onde é adicionado mais dióxido de enxofre a fim de aumentar a conversão do clorato de sódio. Uma corrente de ar é adicionada juntamente com SO₂ a fim de promover a agitação do meio e diluir o gás dióxido de cloro produzido, reduzindo sua pressão parcial para valores abaixo da pressão parcial de decomposição. As correntes gasosas dos reatores seguem para a torre de absorção, onde água gelada (< 10°C) absorve o gás produzido. Essa solução é estocada e posteriormente encaminhada ao branqueamento. Um esquema do processo Mathieson pode ser observado na Figura 2.

Figura 2: Processo SO₂ – Mathieson

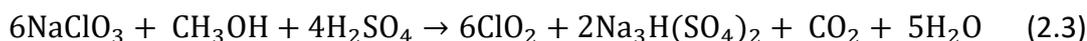


Fonte: (DESHWAL; LEE, 2005a)

Diversas modificações no processo Mathieson visando aumentar a conversão de clorato de sódio ou a recuperação de parte do ácido encaminhando ao efluente (corrente *Spent Acid*) foram feitas no decorrer dos anos. No entanto, a grande quantidade de bissulfato de sódio gerado e as diversas reações paralelas inviabilizam o processo atualmente (SUESS, 2010).

Processo CH₃OH:

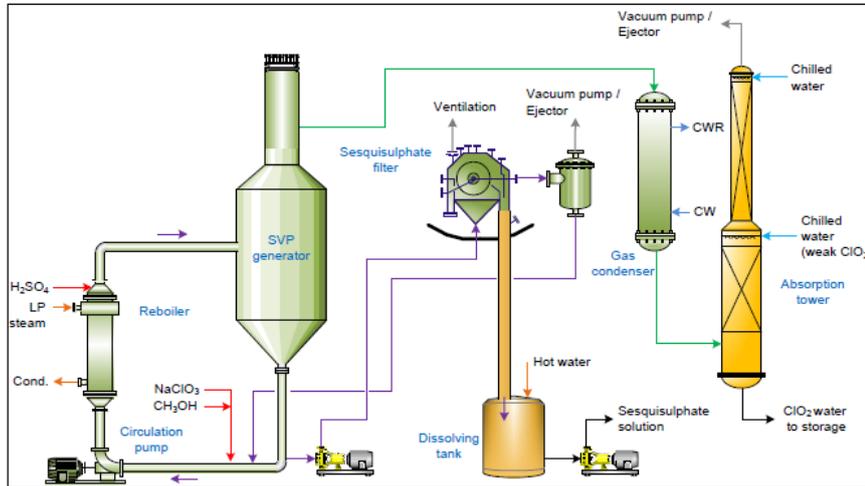
Diversas empresas utilizam o metanol como agente redutor, sendo o processo mais utilizado nos Estados Unidos. Seu uso possui a vantagem de gerar pouco cloro como subproduto em reações secundárias, podendo atingir maiores produções se comparado com os métodos SO₂ e NaCl (YIN, 1999). A reação completa (oxidação total do metanol) pode ser vista na Equação (2.3).



A tecnologia Solvay foi umas das primeiras plantas comerciais de dióxido de cloro a partir de metanol a ser utilizada, operando em pressões atmosféricas e utilizando ar para diluição do ClO₂ (DESHWAL; LEE, 2005a; SUESS, 2010). As tecnologias R, uma marca comercial da empresa ERCO, e SVP (*Single Vessel Process*), uma marca da Eka Engineering, atual Nouryon, são plantas empregadas atualmente. Ambas as tecnologias operam em pressões abaixo da atmosférica, empregando o uso de um ejetor de vácuo ou exaustor após a torre de absorção

de dióxido de cloro. Nessas condições, parte da água presente no meio (advinda da solução de clorato, agente redutor ou ácido) evapora, diluindo o dióxido de cloro na fase gasosa. Um esquema do processo SVP–Lite pode ser visto na Figura 3.

Figura 3: Processo CH₃OH – SVP–Lite (Nouryon)



Fonte: (QUINTERO; NOMURA, 2020)

A ERCO e a Nouryon também oferecem algumas modificações em seus processos tradicionais (R–8 e SVP–Lite), chamadas R–9, R–10, R–12 e R–13 (ROENSCH; TRIBBLE; HILLIARD, 2004; ERCOWORLDWIDE, 2022) e SVP–SCW (QUINTERO; NOMURA, 2020). Essas modificações visam reduzir o uso de ácido sulfúrico através do tratamento do subproduto denominado “torta de sal”, que é composto majoritariamente por ácido sulfúrico e sesquisulfato de sódio (uma mistura equimolar de sulfato de sódio e bissulfato de sódio) que, após tratada, pode ser integrada ao ciclo do licor no processo *Kraft*.

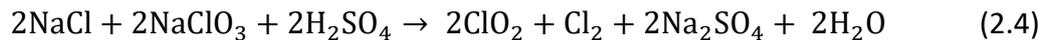
Apesar de ser um método amplamente utilizado nos dias atuais, a rota através do metanol apresenta alguns inconvenientes:

- É difícil atingir no reator a oxidação completa do metanol em dióxido de carbono. Parte do metanol e alguns produtos intermediários advindos da sua oxidação saem do reator juntamente com o dióxido de cloro (YIN, 1999);
- Requer uma grande quantidade de ácido sulfúrico para alcançar a produção de dióxido de cloro desejada, resultando na formação da “torta de sal” (DESHWAL; LEE, 2005a), embora haja atualmente alternativas de processos capazes de recuperar parte do ácido sulfúrico empregado;
- O metanol, além de inflamável, requer cuidados específicos em seu manuseio.

Por fim, a perda de metanol depende fortemente do modo de adição ao reator. Essa perda pode chegar a até 37% de todo o metanol empregado caso seja adicionado antes do trocador de calor. Norell (1988) sugere a adição do agente redutor na zona de cristalização do sesquisulfato de sódio.

Processo NaCl:

O processo NaCl foi um método de produção de dióxido de cloro muito popular nas décadas de 60 e 70. O uso do cloreto de sódio como agente redutor permitia obter uma maior produção de ClO_2 a um custo operacional baixo dentre os métodos de produção da época, além de ser extremamente fácil de operar (DESHWAL; LEE, 2005a). A reação e seus subprodutos podem ser vistos na Equação (2.4). O reator é similar ao da Figura 2, substituindo o uso do SO_2 por uma solução de NaCl, e o processo ocorre também em pressões atmosféricas.



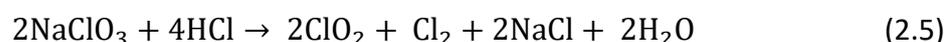
O processo NaCl, conhecido como R-2 (trademark da antiga Hooker Chemical e Electric Reduction Company) ou R-3 (ERCO Worldwide), apresenta uma série de inconvenientes, segundo Suess (2010):

- Para cada tonelada de dióxido de cloro produzido, são geradas 0,66 toneladas de cloro. Contudo, uma pequena separação entre os dois produtos gasosos é possível durante a absorção dos gases devido a menor solubilidade do cloro em água, apenas 10% do cloro produzido é absorvido em água (DESHWAL; LEE, 2005a).
- É formada como subproduto uma solução ácida denominada *spent acid* que necessita de um tratamento adicional para neutralizar o excesso de ácido advindo do gerador. Esse processo gera também uma maior produção de sulfato de sódio se comparado com o processo Mathieson e R-8.
- O processo R-2 requeria maiores quantidades de ácido sulfúrico do que outras tecnologias da época, sendo necessário recuperar parte do ácido sulfúrico empregado para tornar o processo economicamente viável (DESHWAL; LEE, 2005a).

Nas décadas subsequentes aos anos 60, o uso de cloro ainda era permitido, e muitas empresas utilizavam uma mistura de cloro e dióxido de cloro no branqueamento, o que foi um dos principais motivos do sucesso das tecnologias R-2 e R-3. Apesar de seu sucesso, as novas leis ambientais empregadas no início dos anos 90 acabaram por eliminar o uso de cloro no branqueamento, e esse processo caiu em desuso (ERCOWORLDWIDE, 2022). A ERCO ainda fornece a tecnologia R-7, que visa reduzir a quantidade de cloro e sulfato de sódio produzidos juntamente com o dióxido de cloro.

Processo HCl:

Essa tecnologia utiliza o ácido clorídrico em vez do ácido sulfúrico e íons cloreto como agentes redutores, advindos tanto do próprio ácido clorídrico quanto, eventualmente, do cloreto de sódio. A reação pode ser vista na Equação (2.5). Essa é uma alternativa para plantas de celulose que não querem tratar ou utilizar o subproduto sulfato de sódio (SUESS, 2010).

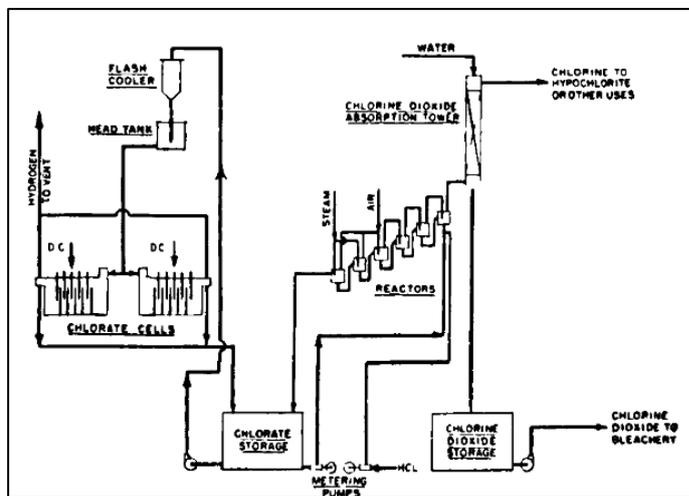


Essa tecnologia emprega ainda uma etapa de eletrólise na qual a solução contendo cloreto de sódio e água do reator é convertida em clorato de sódio, o que não gera nenhum subproduto além do cloro e do hidrogênio. A reação eletrolítica é demonstrada na Equação (2.6).



O subproduto Cl_2 pode ser utilizado para produção de hipoclorito de sódio através da reação com soda cáustica ou mesmo em outras aplicações. No processo Day-Kesting, desenvolvido pela Brown Company (RAPSON, 1958), o hidrogênio produzido era liberado para a atmosfera. Um esquema geral pode ser visto na Figura 4. A produção de dióxido era obtida através de uma série de reatores operando em pressões atmosféricas.

Figura 4: Processo HCl – Day–Kesting



Fonte: (RAPSON, 1958)

Em comparação com as outras tecnologias da época, processos Solvay, R-2 e Mathieson, essa metodologia não foi muito adotada devido a seu alto investimento inicial. Apesar de obter um menor custo operacional, o tempo para recuperar o investimento era maior do que muitas empresas de celulose esperavam para a época (RAPSON, 1958).

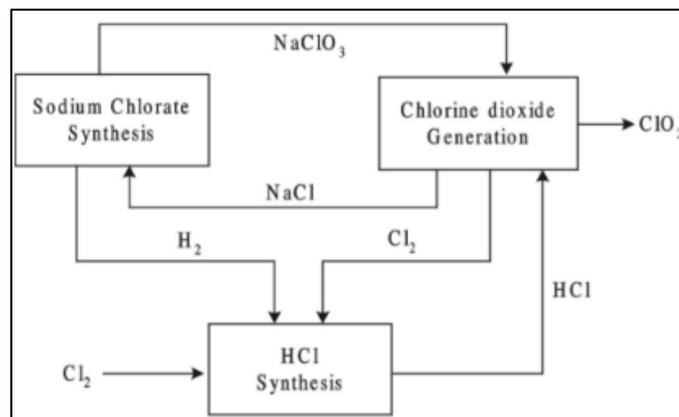
No entanto, o processo Day–Kesting passou por uma série de modificações, e devido à possibilidade de tornar-se um processo integrado, diversas empresas atualmente comercializam essa planta. Nos fornecedores atuais, o cloro produzido no reator reage com o hidrogênio produzido durante a eletrólise, formando o cloreto de hidrogênio, conforme a Equação (2.7), e após é absorvido em água e atinge uma concentração de 32% em peso de HCl. Esse ácido é utilizado no reator de dióxido de cloro. É necessário um *make-up* de cloro para atingir a concentração de ácido necessária.



Um esquema geral do processo pode ser observado na Figura 5, e a metodologia integrada possui três etapas importantes:

- Produção de clorato de sódio: a solução advinda do reator de dióxido de cloro, rica em cloreto de sódio e com baixas concentrações de clorato de sódio (denominado clorato fraco), é encaminhada para a eletrólise, onde parte do cloreto é convertido em clorato, conforme a Equação (2.6). Essa solução, agora denominada clorato forte, é encaminhada novamente ao reator, e o hidrogênio segue para a unidade de síntese de HCl;
- Síntese do ácido clorídrico: o hidrogênio produzido durante a eletrólise da solução de clorato fraco reage com o cloro advindo do reator de dióxido e com cloro externo (advindo de uma planta de cloro-soda ou adquirido) conforme a Equação (2.7), e após o gás HCl é absorvido em água;
- Reator de dióxido de cloro: a solução de clorato forte (rica em clorato de sódio e com concentrações menores de NaCl) é encaminhada ao reator para reagir com o ácido clorídrico, produzindo dióxido de cloro, água, cloro e cloreto de sódio, conforme Equação (2.5).

Figura 5: Processo HCl - integrado



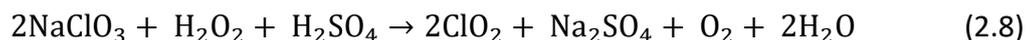
Fonte: (DESHWAL; LEE, 2005a)

A geração de dióxido de cloro pode ocorrer em pressão atmosférica, sendo empregado ar para diluição do gás, ou sob pressões reduzidas (vácuo). Processos operando em pressões reduzidas são mais seguros e exigem apenas um reator (SUESS, 2010).

O processo integrado é comercializado por diversas empresas. A ERCO oferece a tecnologia R-6, a Nouryon oferece a planta SVP Total HCl, e ainda há empresas como Chemetics, Lurgi e AkerSolutions. Devido à similaridade entre os processos HCl e NaCl, nos quais é alterado apenas o ácido empregado, algumas empresas também comercializam plantas com características inerentes aos dois processos. A ERCO fornece projetos como o R3H e R2H, nos quais substitui metade da quantidade de H_2SO_4 e NaCl pelo HCl. Operando com o mesmo princípio da tecnologia R-3, a tecnologia R-5 substitui todo o H_2SO_4 e NaCl por HCl, gerando como subproduto NaCl (ROENSCH; TRIBBLE; HILLIARD, 2004; ERCOWORLDWIDE, 2022). A Nouryon também oferece a tecnologia SVP-Partial HCl, na qual está presente HCl e H_2SO_2 , reduzindo significativamente a formação de sulfato de sódio (NOURYON, 2022).

Processo H_2O_2 :

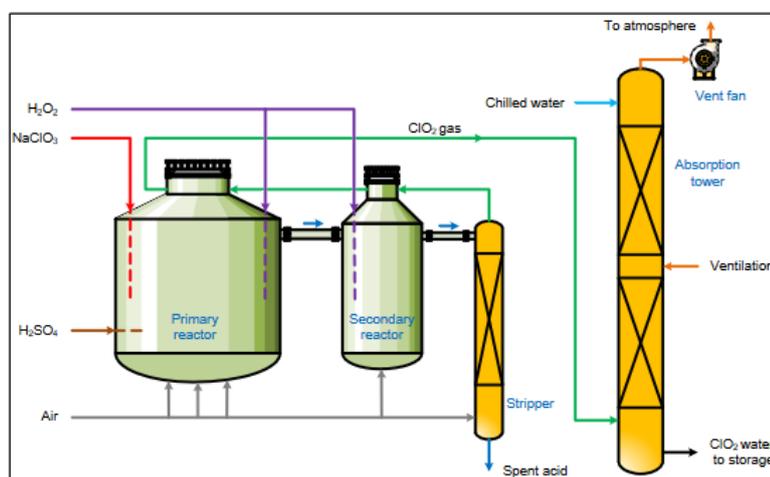
O processo peróxido de hidrogênio é uma tecnologia relativamente nova, que foi patenteada em 1988 pela Eka Engineering, atual Nouryon (YIN, 1999). Há algumas vantagens em utilizar H_2O_2 como agente redutor: menor produção de Na_2SO_4 , não são produzidos subprodutos orgânicos nem clorados, alta taxa reacional, alta eficiência na conversão de clorato de sódio em dióxido de cloro (> 95%), planta compacta e de fácil operação (DESHWAL; LEE, 2005a; QUINTERO; NOMURA, 2020). A equação reacional pode ser vista em (2.8).



Apesar de suas vantagens, o processo não conquistou muita atenção comercial devido à natureza instável do peróxido de hidrogênio, que pode se decompor na presença de íons de ferro (tipicamente presentes no reator devido ao manuseio dos insumos), especialmente em altas temperaturas. A decomposição acaba formando muita espuma no reator, o que afeta negativamente as condições operacionais (DESHWAL; LEE, 2005a).

O processo HP-A, comercializado pela Nouryon, é demonstrado na Figura 6. A tecnologia opera em pressão atmosférica e produz uma corrente de *spent acid* como subproduto. Para Quintero e Nomura (2020), essa é uma das melhores tecnologias de produção da empresa Nouryon, juntamente com o processo metanol (SVP-Lite e SVP-SCW). A Erco comercializa a tecnologia R-11, baseada nos mesmos princípios (ERCOWORLDWIDE, 2022).

Figura 6: Processo H_2O_2 – HP-A



Fonte: (QUINTERO; NOMURA, 2020)

2.3.2 Comparação entre o processo integrado e não integrado

O aspecto econômico associado à escolha da rota de produção de dióxido de cloro depende essencialmente da utilização eficiente dos subprodutos gerados juntamente com o ClO_2 . Quando o dióxido de cloro é utilizado em uma fábrica de celulose que emprega o método Kraft, o sulfato de sódio advindo dos processos não integrados pode ser utilizado como uma fonte de *make-up* no ciclo do licor, sendo a demanda por sulfato proporcional à sua perda ao longo do ciclo de recuperação química do licor. As fábricas atuais não requerem uma grande quantidade de *make-up* devido à modernização dos processos. Além disso, há

um excesso na oferta de sulfato devido à substituição do cloro pelo dióxido de cloro no processo de branqueamento, o que fez com que esse subproduto fosse considerado algo indesejado (GULLICHSEN *et al.*, 1992 *apud* OTHMER; KIRK, 2004).

Caso a planta de dióxido de cloro seja combinada com uma planta de cloro-soda, o processo integrado opera de maneira eficaz, e os subprodutos de uma planta podem ser utilizados na outra e vice-versa. Nesse caso, o investimento do capital inicial é recuperado mais rapidamente devido ao menor custo operacional (HUGHES, 1979a, 1979b; LOHRBERG; KLAMP, 1982 *apud* ULLMANN, 2003).

A decisão de realizar um alto investimento em uma planta integrada depende do custo da energia elétrica, da produção de ClO_2 desejada, dos preços e da disponibilidade dos insumos, dos custos operacionais e da segurança do processo desejável. Para Barr *et al.* (2009), algumas vantagens do processo integrado são:

- Dependendo do local de instalação da planta e dos fornecedores de insumos, o custo operacional de plantas integradas pode ser de até 50% do custo de processos não integrados;
- Fornece condições operacionais mais seguras, uma vez que não há entrada de insumos que porventura possam estar contaminados e causar interrupções de produção devido às decomposições do dióxido de cloro;
- São manuseadas apenas soluções líquidas, enquanto os processos não integrados operam com frações de sólidos no reator, sendo necessário parar a produção periodicamente para realizar limpeza do reator e dos permutadores de calor;
- Necessita apenas como insumos a energia elétrica, utilizada durante a eletrólise da solução de clorato fraco, e cloro para produção de HCl, enquanto os processos não integrados devem comprar, descarregar, estocar e manusear seus insumos na forma líquida e/ou sólida, sendo fortemente dependentes de fornecedores e da disponibilidade de químicos no mercado.

2.4 Modelagem da produção de dióxido de cloro

A respeito da modelagem de reatores de dióxido de cloro, Dias (2014) abordou uma coluna reacional de dióxido de cloro baseado em uma reação de equilíbrio no software *AspenPlus*, e Ferreira *et al.* (2019) simulou um reator contínuo agitado, em pequena escala, no software *SuperPro*. Não foram encontrados na literatura artigos sobre a modelagem de um reator contínuo em grande escala.

3 Metodologia

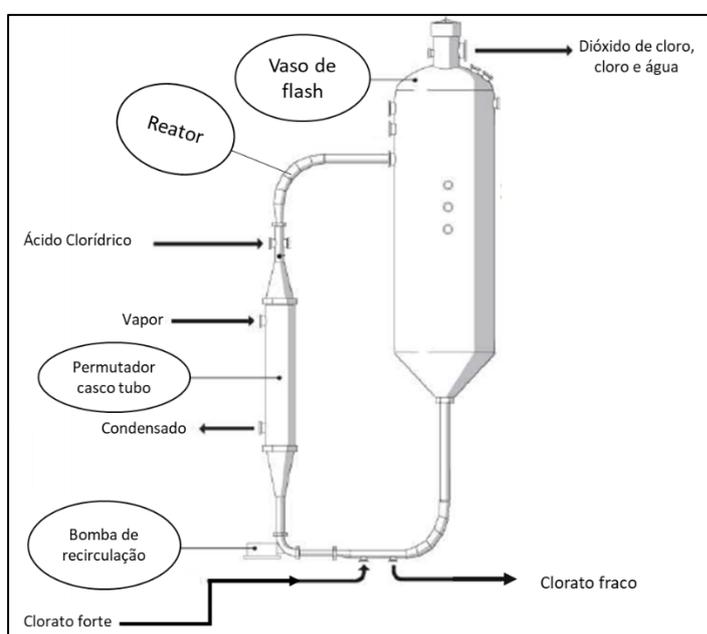
3.1 Descrição do processo

A planta estudada encontra-se em operação em uma empresa de celulose e papel localizada na região metropolitana de Porto Alegre. A tecnologia utilizada é a HCl integrada, operando em pressões reduzidas (processo em vácuo), através da rota química descrita pelas Equações (2.5), (2.6) e (2.7). O reator contínuo de dióxido de cloro é projetado para produção nominal de 2300 kg/h e máxima de 2530 kg/h. Um esquema do processo pode ser visto na Figura 7.

A solução com maior concentração de clorato de sódio, denominada corrente “Clorato forte”, é adicionada próximo à bomba de recirculação, sendo bombeada para um aquecedor de contato indireto tipo casco e tubo. Esse permutador também é responsável pelo controle do volume de líquido do sistema, podendo ajustar-se a vazão de vapor a fim de adequar o nível total de solução, concentrando-se ou diluindo-se a solução em cloreto/clorato de sódio. Após o permutador, é adicionada a solução de ácido clorídrico.

A reação ocorre imediatamente após a adição do ácido. O reator possui um volume próximo a 2,5 m³, com 11 m de comprimento e formato de arco. Após passar pelo reator, a solução segue para um vaso a fim de permitir a separação de fases.

Figura 7: Fluxograma da produção de dióxido de cloro

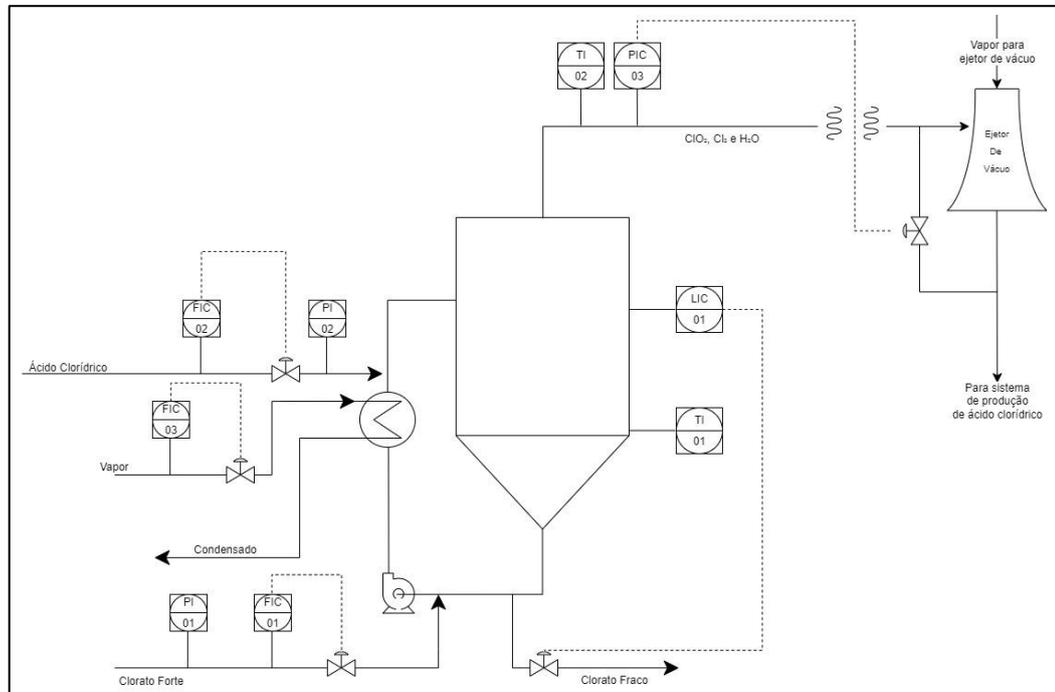


Fonte: O autor

O controle do processo é realizado via SDCD, sendo controladas as vazões volumétricas dos reagentes (clorato forte e ácido clorídrico). A vazão mássica de vapor também é controlada, e o nível de solução no vaso de flash é controlado através da vazão de saída (corrente “Clorato fraco”). A pressão no vaso de flash (PIC-03) é controlada através da válvula de recirculação dos gases com o ejetor de vácuo, sendo seu *setpoint* operacional de -69,00 kPag. Há ainda indicadores de temperatura na fase líquida e na fase vapor, além de uma série

de intertravamentos visando controlar as eventuais decomposições do ClO_2 . Um esquema do controle da produção de dióxido é demonstrado na figura 8, a torre de absorção de dióxido de cloro não foi representada por simplicidade.

Figura 8: Esquema de controle da produção de dióxido de cloro



Fonte: O autor

3.1.1 Dados coletados para a simulação

Para a construção do modelo, foram empregadas as vazões mássicas nominais de projeto para a produção de 2303 kg/h de ClO_2 . A partir dessa modelagem inicial, utilizou-se os dados reais de processo em duas condições distintas de operação para a validação do modelo: 100% (produção teórica de 2300 kg ClO_2 /h) e 110% (produção teórica de 2530,00 kg ClO_2). Todos os dados apresentados são médias de valores médios operacionais obtidos a cada seis horas de operação, coletadas entre 12/08/2022 e 09/09/2022 e estão reportados na Tabela 2.

Tabela 2: Dados de processo

Parâmetro	Unidade	Corrente				
		Clorato Forte	Ácido Clorídrico	Clorato Fraco	ClO_2 , Cl_2 e H_2O	Vapor
Temperatura	°C	45,00	40,00	74,36 (76,50)	69,96 (72,05)	147,00
Pressão	kPag	287,84 (275,90)	298,22 (347,05)	-	-70,06 (-67,51)	337,71
Vazão mássica	kg/h	-	-	-	-	8.685,83 (9.947,61)
Vazão volumétrica	m³/h	36,21 (39,14)	9,28 (10,11)	-	-	-
NaClO_3	g/L	538,68 (538,79)	-	-	-	-
NaCl	g/L	113,13 (112,61)	-	-	-	-
HCl	g/L	-	374,78 (373,18)	-	-	-
Vazão ClO_2	kg/h	-	-	-	2.367,21 (2.536,75)	-

* Valores entre parênteses se referem-se à capacidade de 110%.

A vazão de dióxido de cloro foi determinada através de um analisador de concentração de ClO_2 e de um medidor de vazão volumétrica, que estão situados na tubulação que leva a

solução de dióxido de cloro para a estocagem depois de sua absorção em água. Com base em seu balanço mássico, o fornecedor reporta que cerca de 99,5% do dióxido produzido é absorvido.

3.2 Software utilizado

O software escolhido para modelar o processo foi o DWSIM v8.3.2, pois é um ambiente de simulação gratuito e *open-source*, sendo possível acompanhar cada etapa dos cálculos realizados. Esse simulador de processos químicos permite a inserção de novos componentes (sólidos, eletrólitos ou convencionais) e estudos de regressão de equilíbrio líquido-vapor. Além disso, possui uma vasta biblioteca de operações unitárias, sendo possível ainda definir uma operação unitária customizada, utilizando extensão na linguagem de programação Python ou uma planilha Excel, e até mesmo através do uso de redes neurais.

3.3 Modelagem

3.3.1 Elaboração de novos componentes

O DWSIM v8.3.2 não inclui em sua versão original as espécies: ClO_2 , NaClO_3 e ClO_3^- . O dióxido de cloro foi inserido no software como um componente convencional. As propriedades utilizadas estão indicadas na Tabela 3. As demais propriedades tais como viscosidade, capacidade calorífica e condutividade térmica do líquido foram estimadas internamente através de correlações do próprio DWSIM.

Tabela 3: Propriedades do dióxido de cloro

Propriedades constantes		Propriedades em função da temperatura		
Massa molar	67,452 g/gmol	Temperatura (K)	Capacidade calorífica (Cp)* (kJ/kg/K)	Pressão de vapor (kPa)
Temperatura Crítica (Tc)	465 K	273,15	0,60500	64,42
Pressão Crítica (Pc)	8.621,6 kPa	293,15	0,61822	141,33
Temperatura normal de ebulição (Te)	284,05 K	313,15	0,63008	268,51
Fator acentrico (ω)	0,35638			
Entalpia de formação ($\Delta_f H^\circ$)*	1.519,6 kJ/kg			
Energia Gibbs de formação ($\Delta_f G^\circ$)*	1.786,46 kJ/kg			

* Valores referentes ao estado de gás ideal.

Fonte: Adaptado de Othmer e Kirk (2004)

O sal NaClO_3 e o íon ClO_3^- foram criados como compostos do tipo eletrólito, sendo necessário definir o tipo (íon, sal hidratado ou sal), informar a fórmula química, a carga iônica e as propriedades de formação. Esses dados estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Propriedades do clorato de sódio e clorato (ânion)

Clorato de sódio	
Massa molar	106,44 g/gmol
Temperatura de fusão	521,15 K
Entalpia de fusão ($\Delta_{fus}H$)	22,6 kJ/mol
Temperatura de referência da densidade do sólido	298,15 K
Densidade do sólido (ρ)	2.500 kg/m ³
Energia livre de Gibbs de formação padrão ($\Delta_f G^\circ$)	-262,3 kJ/mol
Entalpia de formação padrão ($\Delta_f H^\circ$)	-365,8 kJ/mol
Clorato (ânion)	
Massa molar	83,452* g/gmol
Entalpia de formação padrão ($\Delta_f H^\circ$)	-104,0 kJ/mol
Energia livre de Gibbs de formação padrão ($\Delta_f G^\circ$)	-8,0 kJ/mol

* Conforme NIST Chemistry Webbook (2023).

Fonte: CRC handbook of chemistry and physics (2016)

3.3.2 Pacote termodinâmico

O DWSIM v8.3.2 não disponibiliza pacotes termodinâmicos específicos para processos envolvendo eletrólitos, tais como o *ELECNRTL*, *Extended UNIQUAC* ou *Pitzer*. No entanto, o DWSIM dispõe de um pacote adicional denominado *reaktoro*, que permite processar componentes eletrólitos no software. Com exceção do vaso flash, utilizou-se a Lei de Raoult com algumas considerações demonstradas a seguir.

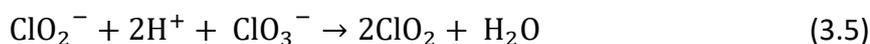
3.4 Mecanismo reacional e modelo cinético

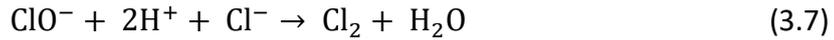
O dióxido de cloro é obtido em diferentes processos através de um mecanismo reacional semelhante, independentemente da rota química escolhida, partindo-se do clorato de sódio. A única diferença entre tais rotas é cinética, com quais esses subprodutos intermediários são produzidos e consumidos. De acordo com Rapson (1956 *apud* 1958), essa hipótese é sustentada por dois fatores: o dióxido de cloro só é produzido em meio ácido e é possível notar a presença de íons cloreto na solução do reator em todos os processos.

As reações de dissociações dos reagentes empregados no processo estão indicadas nas Equações (3.1), (3.2) e (3.3):

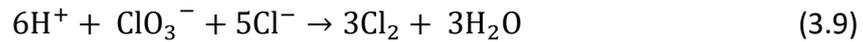
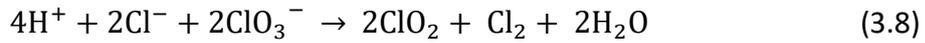


Dadas as similaridades dos processos HCl e NaCl, seu mecanismo reacional está indicado pelo conjunto de equações abaixo (HONG; LENZI; RAPSON, 1967; DESHWAL, B. R.; LEE, 2004a).





Logo, nota-se a presença de duas reações globais, a Equação (3.8) é resultante da combinação das Equações (3.4) e (3.5), enquanto a Equação (3.9) resulta da combinação das etapas (3.4), (3.6) e (3.7) (HONG; LENZI; RAPSON, 1967; LI; JIANG; ZHANG, 2013). A reação (3.9) é indesejável, uma vez que não é produzido dióxido de cloro.



Deshwal e Lee (2004a) propuseram uma expressão para a taxa de formação do ClO_2 , apresentada na equação (3.10). No entanto, esse modelo apresenta três parâmetros cinéticos, e utilizá-la diretamente nessa forma é inconveniente em alguns dos simuladores de processo que são baseados no modelo de potência.

$$\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = \frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot [\text{Cl}^-]^2 \cdot [\text{ClO}_3^-]^2}{k_{-1} \cdot [\text{Cl}_2] + k_2 \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{ClO}_3^-]} \quad (3.10)$$

Li *et al.* (2013) propuseram uma equação cinética mais simples e específica para o sistema $\text{NaClO}_3/\text{HCl}$, indicando que, no início da reação, a cinética é de primeira ordem com relação ao íon ClO_3^- , e após decorrer 120s, é alterada para segunda ordem com relação ao ClO_3^- , partindo de concentrações de 5 mol/L para o ácido clorídrico e de 1 mol/L para o clorato de sódio. Todavia, no processo em estudo, após a adição de ácido ao reator, o tempo de residência no reator é de, no máximo, 3 segundos. A cinética utilizada para a Equação (3.8) está demonstrada na Equação (3.11).

$$\frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} = k \cdot [\text{ClO}_3^-] \quad (3.11)$$

Onde: $k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{R \cdot T}}$, com $A = 106,17 \text{ s}^{-1}$, $Ea = 22,084 \text{ kJ/mol}$, sendo que as concentrações das espécies estão em mol/L.

A cinética proposta em (3.11) assume que a reação secundária (Equação (3.9)) não ocorre, já que tanto a acidez do meio como o agente redutor são determinados pelo HCl. No entanto, a presença dos íons Cl^- provenientes do cloreto de sódio acabam por favorecer a produção de Cl_2 , conforme a Equação (3.9).

A razão $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ impacta significativamente na proporção ClO_2/Cl_2 , conforme reportado por Deshwal e Lee (2004b) em estudos envolvendo a rota via NaCl. Esse mesmo efeito ocorre na rota HCl, uma vez que, entre os dois métodos, só é alterado o ácido empregado. Além disso, os balanços mássicos de projetos não seguem a estequiometria da Equação (3.8), sendo informada a produção adicional de cloro molecular através da Equação (3.9).

Dada essa circunstância, será empregada a lei de velocidade obtida por Von Sand (1905 *apud* HONG; LENZI; RAPSON, 1967) em razões baixas de $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$, menores que 0,05 (DESHWAL, Bal Raj; LEE, 2004b), sem produzir dióxido de cloro, para representar a cinética da Equação (3.9), apresentada na Equação (3.12). O fator pré-exponencial e a energia de ativação foram calculados a fim de obter a razão ClO_2/Cl_2 de projeto.

$$\frac{d[\text{Cl}_2]}{dt} = k \cdot [\text{ClO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{Cl}^-]^2 \quad (3.12)$$

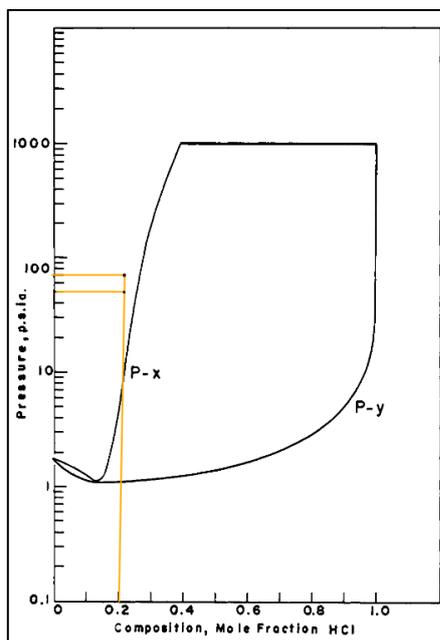
Onde: $k = A \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$, com $A = 1,91755 \text{ [L/mol]}^4 \cdot \text{s}^{-1}$, $Ea = 1,00 \text{ kJ/mol}$.

3.5 Propriedades da solução de ácido clorídrico

Há diversos estudos sobre o equilíbrio de fases de soluções de ácido clorídrico, além de ajustes de parâmetros de modelos termodinâmicos com dados desse equilíbrio (KAO, 1970; BRANDANI; BRANDANI; DI GIACOMO, 1994; SARAVI; HONARPARVAR; CHEN, 2018).

A fim de se determinar as condições de equilíbrio líquido-vapor da solução aquosa de ácido clorídrico ao reator, baseado em Kao (1970), considera-se que a corrente está presente apenas na fase líquida nas condições de alimentação: temperatura em torno de 45°C, fração molar de HCl em torno de 0,20, e pressões entre 58 e 65 PSIA (400 – 450 kPa). Sendo assim, foi necessário utilizar uma ferramenta do software, *force stream phase*, que limita a corrente selecionada apenas aos cálculos das propriedades termodinâmicas na fase desejada (líquido, vapor ou sólido), desconsiderando os resultados obtidos pelo pacote termodinâmico para outras fases. O diagrama pressão – composição, bem como a faixa operacional encontrada no processo, está representado na Figura 9.

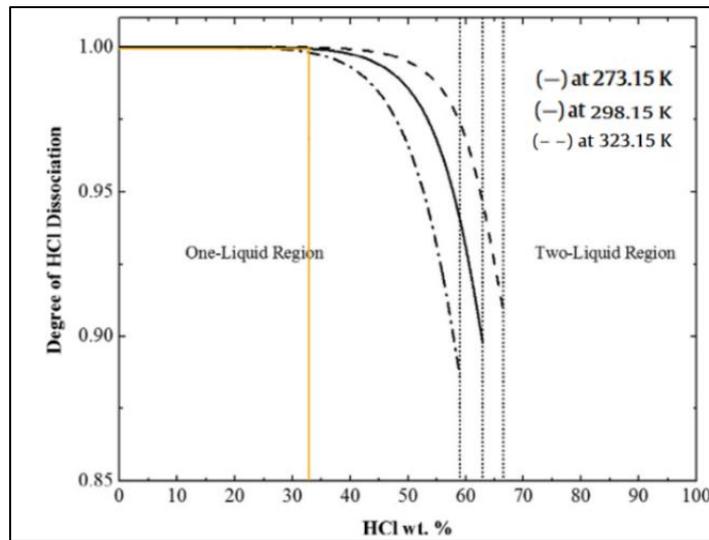
Figura 9: Equilíbrio líquido – vapor H₂O – HCl em 50 °C



Fonte: Adaptado de Kao (1970)

Outro aspecto relevante é o quão dissociado está o cloreto de hidrogênio em solução, uma vez que a cinética é expressa em termos de concentrações iônicas. Um diagrama do grau de dissociação do HCl em íons H^+ e Cl^- é apresentado na Figura 10 (SARAVI; HONARPARVAR; CHEN, 2018). No processo, a solução de ácido possui, em média, temperatura de 313,15 K e concentração de 32% em peso de HCl. Logo, o cloreto de hidrogênio presente em fase líquida foi considerado totalmente dissociado.

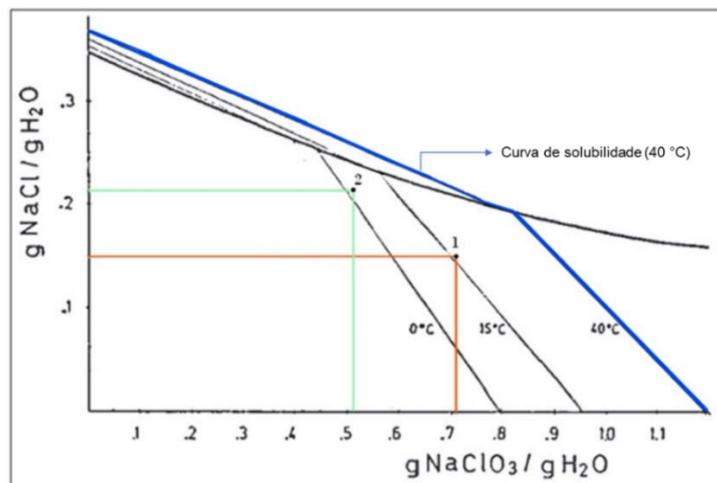
Figura 10: Grau de dissociação do HCl em água



Fonte: Adaptado de Saravi, Honarparvar e Chen (2018)

3.6 Dissociação dos sais NaCl e NaClO₃

Os sais NaCl e NaClO₃ também foram considerados totalmente dissociados, pois o processo em questão trabalha com concentrações de alimentação de cloreto de sódio e clorato de sódio entre 110 ± 5 g/L e 540 ± 15 g/L respectivamente, e temperatura de alimentação de 45°C. O reator opera com temperatura próxima a 73 °C e com concentrações de 160 ± 8 g/L e 405 ± 20 g/L de cloreto de sódio e clorato de sódio, respectivamente. Conforme o histórico de operação, a planta opera apenas com solução homogênea, sem a presença de precipitados. Além disso, a alimentação (ponto 1) e a solução do gerador (ponto 2), representadas na Figura 11, estão abaixo da curva de saturação, indicando não haver precipitação.

Figura 11: Diagrama ternário NaCl – NaClO₃ – H₂O

Fonte: Adaptado de (NALLET, 1956 apud TOMKINS, 2008)

3.7 Densidade das correntes

As densidades das correntes calculadas pelo simulador através da equação de Rackett para misturas estavam distantes dos valores de projeto e dos valores encontrados em referências, tanto para a solução de ácido clorídrico (ÅKERLÖF; TEARE, 1938) quanto para a solução de clorato forte (CUI *et al.*, 2018). O DWSIM possibilita sobrescrever uma propriedade calculada através do pacote termodinâmico mediante um script chamado *property override*, podendo, assim, informar um valor obtido através de fontes externas na propriedade desejada.

Para a mistura HCl – H₂O, Åkerlöf e Teare (1938) elaboraram, através de estudos experimentais, uma equação para calcular a densidade, e uma tabela foi estruturada em diversas concentrações (0 a 38% em peso de HCl) e temperaturas (0 °C a 80 °C), resultando na massa específica de 1.144,69 kg/m³ na temperatura de 40°C (condição da planta). Esse valor é bem próximo da densidade de projeto (1.143,9 kg/m³).

Para a mistura NaCl – NaClO₃ – H₂O, Cui *et al.* (2018) estabeleceram os parâmetros A_i , na temperatura de 60 °C, para a equação empírica deduzida por Deng *et al.* (2008) para soluções eletrolíticas:

$$d = d_0 \cdot e^{A_{NaCl} \cdot W_{NaCl} + A_{NaClO_3} \cdot W_{NaClO_3}} \quad (3.13)$$

Onde: d_0 = densidade da água líquida na temperatura da mistura, $A_{NaCl} = 0,006829578$, $A_{NaClO_3} = 0,007233973$, W_{NaCl} e W_{NaClO_3} são as frações mássicas (em porcentagem) de cada sal.

A massa específica da água a 45 °C é de 990,223 kg/m³, de acordo com o pacote *Steam Tables* (IAPWS-IF97), disponível no DWSIM. A massa específica da corrente “Clorato forte” é 1380,42 kg/m³, segundo a Equação (3.13), sendo seu valor de projeto 1.384,10 kg/m³.

Uma vez que os erros relativos nessas propriedades foram baixos, optou-se por trabalhar com valores de projeto. Além disso, vale ressaltar que a análise de sensibilidade deve atender às limitações do processo integrado, e a composição das correntes não irá distanciar-se dos valores de projeto.

3.8 Equilíbrio líquido-vapor

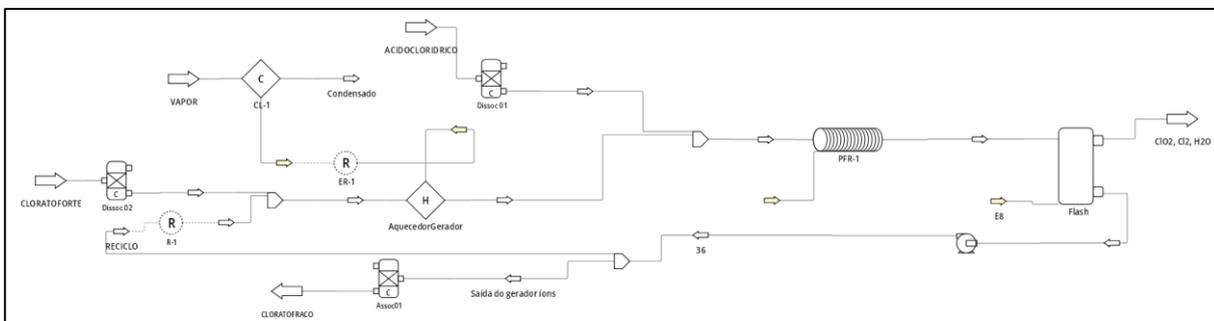
Os cálculos do equilíbrio líquido-vapor do vaso de flash foram feitos com a equação de estado *Soave-Redlich-Kwong* (SRK) devido à falta de modelos específicos para eletrólitos e sistemas não-ideais. Os quatro parâmetros de iteração k_{ij} da água com os íons (Na⁺, H⁺, Cl⁻, ClO₃⁻) presentes na solução, foram manualmente ajustados a fim de obter resultados na corrente “ClO₂, Cl₂ e H₂O” similares aos do projeto. O método numérico para calcular o equilíbrio de fases escolhido foi o *Inside-Out* devido a maior estabilidade dos resultados frente às variações de pressão.

3.9 Validação do modelo

O fluxograma elaborado no DWSIM para representar o processo em estudo está mostrado na Figura 12. Os reatores de conversão “Dissoc_01” e “Dissoc_02” representam as reações de dissociação total dos íons advindos dos componentes NaCl, NaClO₃ e HCl, conforme as Equações (3.1), (3.2) e (3.3) presentes nas correntes “Clorato forte” e “Ácido clorídrico”,

enquanto o reator “Assoc_01” é utilizado apenas com a finalidade de comparar as vazões mássicas dos componentes aparentes ($\text{NaCl}_{(aq)}$, $\text{NaClO}_{3(aq)}$ e $\text{HCl}_{(aq)}$) com os valores de projeto. A fração de vapor presente na corrente “Condensado” foi ajustada manualmente a fim de obter valores de temperaturas coerentes com as de projeto na fase líquida do vaso de flash. O volume do PFR foi obtido através de um *controller block*, resultando em $0,041 \text{ m}^3$ para dados mássicos de projeto para a produção de dióxido de cloro (3203 kg/h). O volume real do reator é de $2,5 \text{ m}^3$, e esta discrepância se dá, provavelmente, pois além do mesmo não permanecer totalmente preenchido em função do seu formato circular e da alta vazão de recirculação, não há um misturador durante a adição da corrente “Ácido clorídrico”, assim como um tempo adequado para a homogeneização desses reagentes, além das considerações realizadas para se obter os parâmetros cinéticos da reação desejável, representada pela Equação (3.11).

Figura 12: Esquema da produção de dióxido de cloro no DWSIM



Fonte: O autor

Utilizou-se os dados das correntes “Clorato forte” e “Ácido clorídrico” da Tabela 2, e os resultados da simulação estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados do modelo em capacidades distintas de produção

		Produção em 100% de capacidade					Produção em 110% de capacidade				
		CloratoForte	ÁcidoClorídrico	Vapor	CloratoFraco	ClO ₂ , Cl ₂ , H ₂ O	CloratoForte	ÁcidoClorídrico	Vapor	CloratoFraco	ClO ₂ , Cl ₂ , H ₂ O
Propriedades gerais	Temperatura (°C)	45,00	40,00	147,00	74,61	74,37	45,00	40,00	147,00	76,83	76,56
	Pressão (kPag)	287,84	298,22	337,71	134,00	-68,84	368,35	326,54	337,71	134,00	-67,51
	Fluxo mássico (kg/h)	50.118,30	10.615,40	8.685,83	49.890,60	10.843,00	54.173,70	11.564,80	9.947,61	50.255,10	15.483,40
	Vazão volumétrica (m³/h)	36,21	9,28	3.679,52	38,12	37.615,40	39,14	10,11	4.214,04	38,39	57.749,40
Fluxo mássico (kg/h)	Cloro (Cl ₂)	0,00	0,00	0,00	0,00	1.996,27	0,00	0,00	0,00	0,00	2.088,54
	Dióxido de cloro (ClO ₂)	0,00	0,00	0,00	0,00	2.373,03	0,00	0,00	0,00	0,00	2.497,17
	Ácido Clorídrico (HCl)	0,00	3.477,96	0,00	167,79	0,00	0,00	3.772,85	0,00	170,96	0,00
	Clorato de sódio (NaClO ₃)	19.505,60	0,00	0,00	14.604,30	0,00	21.088,20	0,00	0,00	14.800,60	0,00
	Cloreto de sódio (NaCl)	4.096,44	0,00	0,00	6.040,20	0,00	4.407,56	0,00	0,00	6.120,22	0,00
	Água (H ₂ O)	26.516,20	7.137,43	8.685,83	29.078,30	6.473,72	28.677,90	7.791,98	9.947,61	29.163,30	10.897,70
Concentração (g/L)	Ácido Clorídrico (HCl)	0,00	374,77	0,00	4,40	0,00	0,00	373,17	0,00	4,45	0,00
	Clorato de sódio (NaClO ₃)	538,68	0,00	0,00	383,15	0,00	538,79	0,00	0,00	385,48	0,00
	Cloreto de sódio (NaCl)	113,13	0,00	0,00	158,47	0,00	112,61	0,00	0,00	159,40	0,00

Comparando-se o modelo com a produção real, obtida da Tabela 2, a produção de ClO_2 é, em média, de $2.367,21 \text{ kg/h}$ para 100% de capacidade e de $2.536,75 \text{ kg/h}$ para 110% de capacidade; percebe-se um erro relativo de 0,24% e 1,56% para as produções em 100% e 110%, respectivamente.

Cabe também analisar a quantidade de água presente na corrente “ClO₂, Cl₂ e H₂O” em 100% de produção. Como o fluxo de vapor é de 8.685 kg/h, de acordo com a Tabela 2, estando acima do valor nominal (8.175 kg/h) para essa capacidade, resulta em uma maior quantidade de água presente na fase vapor, cerca de 1.770 kg/h a mais, aumentando assim a pressão no reator de -69,00 kPag para -68,84 kPag. Significando que, com excesso de vapor, não há mais recursos na válvula controladora de pressão do vaso de flash, uma vez que o *setpoint* operacional (-69,00 kPag) não é atingido.

Com relação aos demais resultados da simulação, as concentrações aparentes dos compostos na corrente “Clorato fraco” são condizentes com os valores reportados pelo fornecedor. A temperatura da corrente “ClO₂, Cl₂ e H₂O” apresentou erros de 4,4 °C e 4,5°C, para as produções de 100% e 110% de capacidade, respectivamente, uma vez que o equilíbrio de fases no DWSIM foi calculado de forma adiabática. Contudo, os dados operacionais revelam uma diferença de temperatura de cerca de 4 °C entre o topo do vaso de flash (fase vapor) e o fundo (fase líquida), muito provavelmente causada pelos efeitos de transferência de calor com meio externo, devido à alta condutividade térmica do titânio (material de composição do vaso de flash).

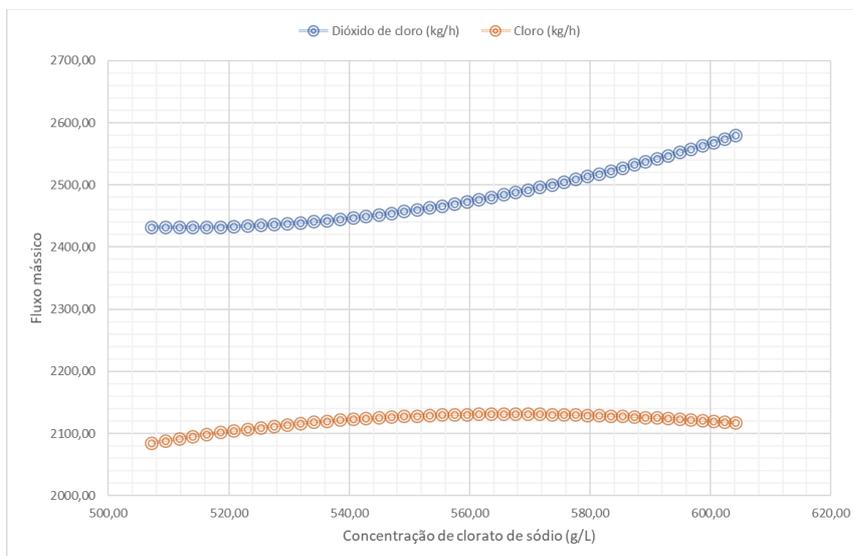
4 Resultados

Diante da representatividade adequada do modelo, uma análise de sensibilidade foi feita para melhor compreender como os efeitos dos principais distúrbios (temperatura das correntes e concentração dos reagentes) e da vazão volumétrica de ácido clorídrico e de vapor impactam na produção de dióxido de cloro e cloro, bem como seu efeito na corrente de “Clorato fraco”, de saída do reator.

A análise de sensibilidade foi conduzida na condição de capacidade máxima de produção (110%), mas em equilíbrio operacional, o qual é atingido quando as três plantas do processo integrado (produção de dióxido de cloro, produção de clorato e produção de ácido clorídrico) operam com os *setpoints* indicados pelo fornecedor, fazendo com que o modelo represente a condição padrão de processo. No caso da produção de dióxido de cloro, a única variável que não segue o *setpoint* recomendando de processo é o fluxo de vapor (9.947,61 kg/h, conforme a Tabela 2), que está acima do valor de projeto (8.993 kg/h), muito provavelmente para concentrar a solução do sistema em clorato e cloreto de sódio. Dessa forma, o fluxo de vapor foi ajustado para 8.993 kg/h, o que causou uma queda na temperatura da corrente “Clorato fraco” e da solução de reciclo do reator de 76,50 °C para 75,4 °C.

4.1 Concentração de Clorato de Sódio

A concentração de clorato de sódio na corrente “Clorato forte”, de alimentação do gerador, impacta significativamente na quantidade de dióxido de cloro produzida. A tendência na produção de dióxido de cloro e cloro em função dessa concentração pode ser observada na Figura 13.

Figura 13: Efeito da concentração de NaClO₃ na corrente Clorato Forte

Fonte: O autor

Observa-se que, quanto maior a concentração de clorato de sódio, maior a produção de dióxido de cloro, em função do aumento da razão $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$. No entanto, concentrações superiores a 570 g/L são inviáveis na planta em questão, pois levaria a solução a encontrar-se no limite da zona de saturação, e o processo não foi projetado para operar com a presença de sólidos. Quando as concentrações estão baixas, é de se esperar uma menor produção de dióxido de cloro, decorrente da diluição do reagente. Assim, a concentração de clorato de sódio pode causar uma variação na produção de dióxido de cloro de até 147 kg/h no *range* abordado, ao contrário da produção de cloro, que sofre uma variação total de 32 kg/h. Nota-se também, uma pequena queda na produção de Cl₂ em concentrações de clorato superiores a 575 g/L, o que é decorrente do aumento da razão $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$, favorecendo assim a Equação (3.8).

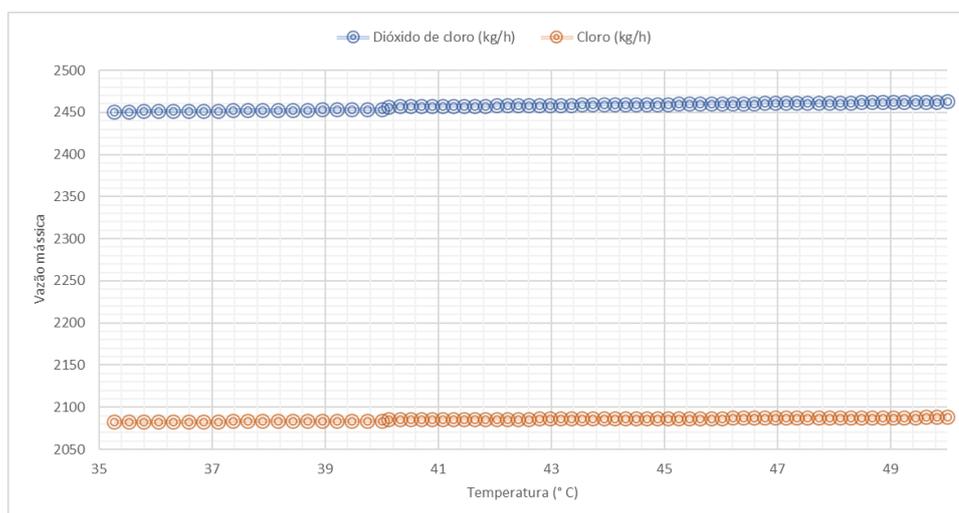
Analisando-se a corrente “Clorato fraco” na Tabela A.1 do apêndice A, percebe-se um aumento na concentração de clorato de sódio conforme aumenta-se a concentração desse reagente na alimentação ao reator, indicando que o tempo de residência no reator acaba por limitar o avanço da reação.

Em suma, uma margem operacional adequada é a de concentrações de clorato de sódio entre 530 g/L e 570 g/L na corrente de clorato forte, mantendo a solução homogênea e o limite operacional da planta de produção de clorato. A corrente “Clorato forte” não pode trabalhar com concentrações inferiores de clorato de sódio a 100 g/L, o que reduz drasticamente o tempo de vida do revestimento anódico nas células eletrolíticas.

4.2 Temperatura das correntes de alimentação

Um possível distúrbio a ser avaliado é a temperatura de alimentação do clorato forte, que permanece na faixa dos 35°C a 45°C, conforme sensor de temperatura presente na tubulação dessa corrente. Seu impacto na produção de ClO_2 e Cl_2 é demonstrado na Figura 14.

Figura 14: Efeito da temperatura de alimentação de clorato forte na produção de ClO_2



Fonte: O autor

Como era esperado, a temperatura de alimentação não interfere nas condições operacionais do reator, uma vez que a vazão volumétrica de reciclo é cerca de 80 vezes maior do que a vazão de alimentação dessa corrente. Em todo o intervalo analisado, a produção de dióxido sofreu uma variação de 12 kg/h, e a de cloro uma variação de 6 kg/h, devido à baixa variação da temperatura de reação, que foi de 0,2 °C.

O efeito da temperatura de alimentação da solução de ácido clorídrico não foi estudado, pois, dada a menor vazão do ácido, sua influência nas condições operacionais será ainda menos relevante.

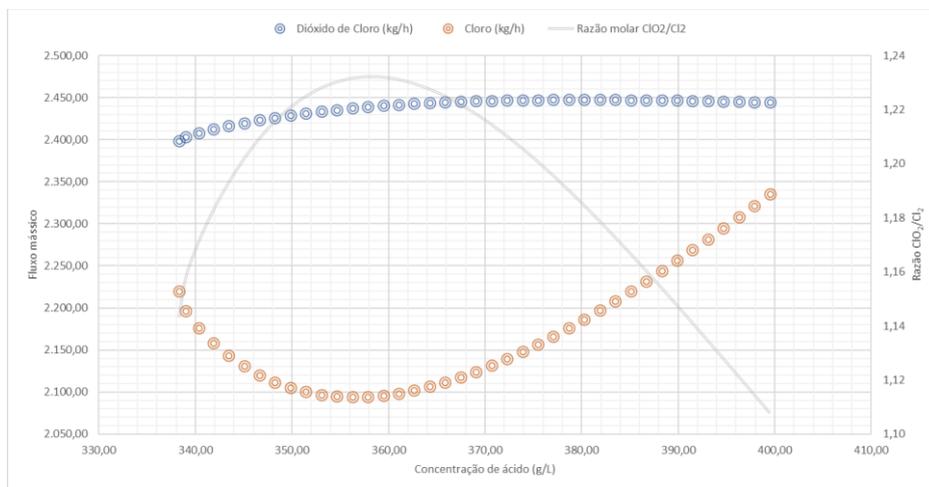
4.3 Corrente de ácido clorídrico

A corrente de ácido clorídrico possui uma grande influência na razão ClO_2/Cl_2 , uma vez que representa a maior taxa de alimentação de íons Cl^- ao reator. Nesse sentido, avaliou-se tanto a variação de sua concentração quanto da vazão.

4.3.1 Concentração de ácido clorídrico

Com a vazão de ácido em 10,11 m³/h, verificou-se a influência da concentração dessa corrente frente às produções de dióxido de cloro e de cloro. Uma tabela demonstrando o efeito desse distúrbio na corrente “Clorato fraco” é apresentada na Tabela B.1 do apêndice B, e o comportamento da resposta pode ser observado na Figura 15.

Figura 15: Efeito da concentração de HCl na produção de dióxido de cloro



Fonte: O autor

Uma vez que é aumentada a concentração de ácido, espera-se que isso resulte em uma maior produção de dióxido de cloro. Contudo, o resultado está de acordo com as observações de Deshwal e Lee (2004b), sugerindo uma forte dependência entre a razão ClO_2/Cl_2 com a concentração de íons cloreto e clorato no meio reacional. Essa razão possui um máximo para uma concentração de HCl de aproximadamente 358 g/L; acima dessa concentração, a reação dada na Equação (3.9) passa a ser favorecida, sendo produzida uma maior quantidade de cloro molecular.

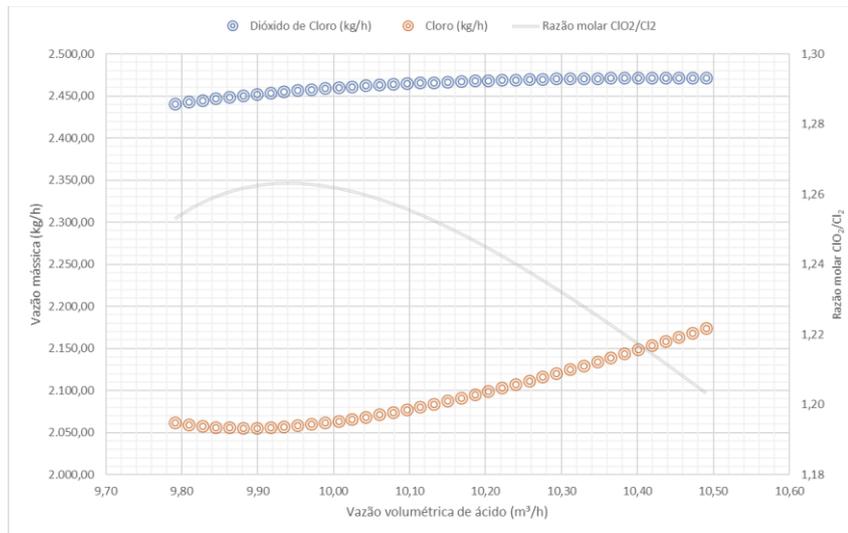
Conforme o modelo, operar-se com concentrações de ácido entre 354 e 368 g/L acarreta em uma razão ClO_2/Cl_2 ótima. Acima dessa faixa, o ganho de dióxido de cloro é insignificante se comparado à produção de cloro. A produção excessiva de cloro é indesejável, pois aumenta a pressão no reator, dificultando o controle operacional da planta integrada, não sendo mais possível aumentar o fluxo de vapor visando concentrar a mistura reacional dado que em pressões maiores que -69 kPag não há mais recurso na válvula controladora de pressão do reator.

Assim, fora da faixa de concentração de 354 a 368 g/L do ácido clorídrico faz com que a cinética da Equação (3.9) seja favorecida. Além disso, conforme reportado na Tabela B.1 do Apêndice B, a solução da corrente “Clorato fraco” deixa o reator com uma concentração maior de ácido residual, favorecendo reações indesejáveis durante a eletrólise, reduzindo a eficiência de corrente.

4.3.2 Variação da vazão

A variação na alimentação volumétrica de ácido ao reator foi analisada, de forma análoga à concentração, e observa-se a mesma tendência entre a razão ClO_2/Cl_2 . A Figura 16 apresenta a produção de dióxido de cloro e cloro em função da vazão volumétrica de ácido ao reator.

Figura 16: Efeito da variação de alimentação de ácido na produção de dióxido de cloro

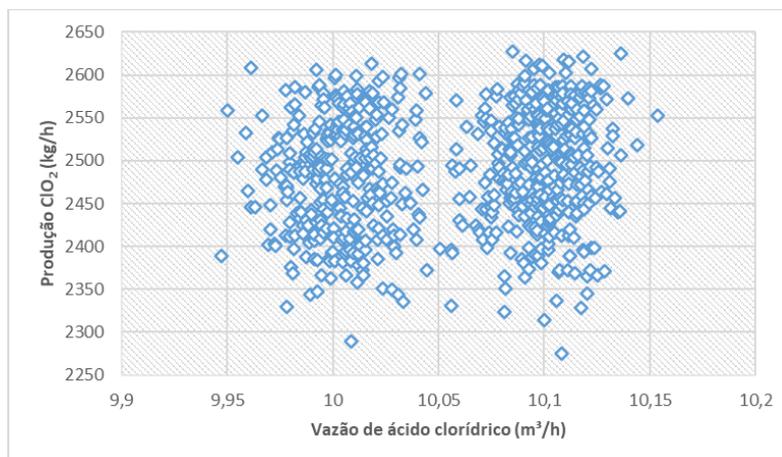


Fonte: O autor

A máxima razão ClO_2/Cl_2 é obtida quando a vazão volumétrica é de $9,93 \text{ m}^3/\text{h}$, para uma concentração de ácido de 32% em peso (365 g/L), que é o valor normal de processo. Vazões que excedem $10,10 \text{ m}^3/\text{h}$ não proporcionam um aumento significativo de dióxido de cloro, mas sim de cloro, dado o aumento da concentração de Cl^- no meio reacional. Os mesmos efeitos da alta concentração de ácido são observados na corrente “Clorato fraco” e nas condições operacionais do reator.

4.3.3 Comparação com dados operacionais

Para a verificação dos resultados anteriores, foram coletados mais de 700 pontos de operação no período de 15 a 20 de janeiro de 2023. Nesse intervalo, a planta operou em equilíbrio operacional na capacidade de 110%, com o fluxo de vapor em capacidade nominal, vazão de clorato estável de $38,82 \pm 0,23 \text{ m}^3/\text{h}$, temperatura da solução de $74,70 \pm 0,20 \text{ }^\circ\text{C}$ e concentração de ácido clorídrico de $372,64 \pm 6,1 \text{ g/L}$. A Figura 17 demonstra a produção instantânea de dióxido de cloro, obtido através do analisador em linha da solução de ClO_2 e de sua vazão volumétrica, de forma análoga aos dados obtidos na Tabela 2, em função da vazão de ácido clorídrico para o reator, cujo *setpoint* esteve em duas condições distintas: $10,00 \text{ m}^3/\text{h}$ e $10,10 \text{ m}^3/\text{h}$.

Figura 17: Produção de ClO_2 conforme a vazão de ácido ao reator

Fonte: O autor

Pode-se constatar que não há uma diferença relevante na produção de dióxido ao trabalhar com vazões maiores de ácido. Vazões menores que $10,05 \text{ m}^3/\text{h}$ resultam em uma produção média de $2.481,0 \pm 67,1 \text{ kg/h}$, ao passo que vazões superiores resultam em uma produção de $2.495 \pm 66,6 \text{ kg/h}$. Isso demonstra que vazões maiores não afetam significativamente a produção de dióxido de cloro. Pode-se concluir que uma maior quantidade de cloro é produzida, pois percebe-se que em vazões de ácido inferiores a $10,05 \text{ m}^3/\text{h}$, a pressão no vaso de flash permanece entre $-69,1 \pm 0,2 \text{ kPag}$, enquanto vazões superiores resultam em uma pressão operacional de $-68,4 \pm 0,5 \text{ kPag}$. É inconveniente operar em condições que levem a pressões maiores do que -69 kPag no vaso de flash devido à saturação da válvula de controle de pressão.

Por fim, operar com vazão de ácido menor do que $10,05 \text{ m}^3/\text{h}$ possibilita uma economia de $2,3 \text{ m}^3$ de solução por dia, correspondendo a cerca de $2.630,97 \text{ kg HCl/dia}$. Além disso, verifica-se uma melhora na pressão do vaso de flash, devido à redução na produção de cloro, o que faz com que o reator opere em condições mais seguras.

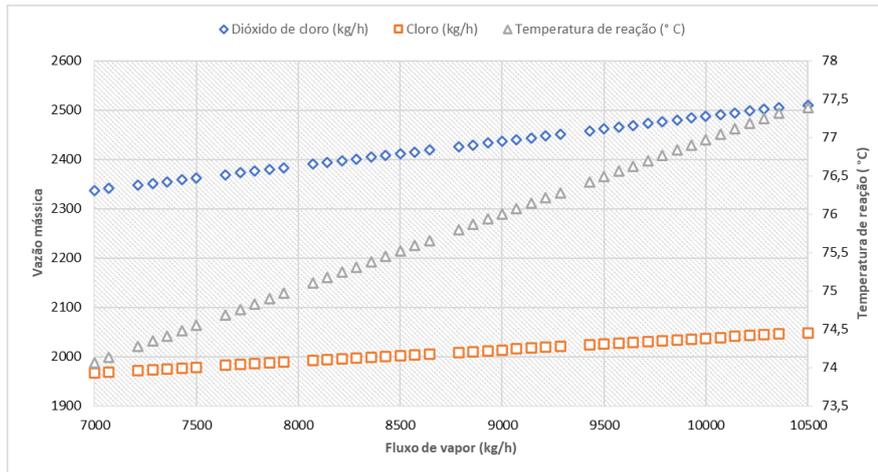
4.4 Vazão de vapor ao permutador

O fluxo de vapor para o reator é fundamental para o processo, pois não só regula as condições reacionais do meio, como também ajusta as concentrações de cloreto e clorato de sódio. Para facilitar a convergência do *flowsheet*, utilizou-se uma estratégia com estimativas iniciais baseadas em dados reais da planta para a temperatura da corrente do reciclo. Além disso, a composição dessa corrente de reciclo foi fixada para facilitar-se a convergência, tendo em vista que, no presente caso, o objetivo é investigar os efeitos da temperatura no reator.

4.4.1 Efeito na produção de dióxido de cloro e cloro

A vazão de vapor ao permutador influencia na produção de dióxido e cloro, pois altera a temperatura de reação. A Figura 18 apresenta a produção de ClO_2 e Cl_2 de acordo com a vazão de vapor.

Figura 18: Variação da produção de ClO_2 e Cl_2 conforme a vazão de vapor



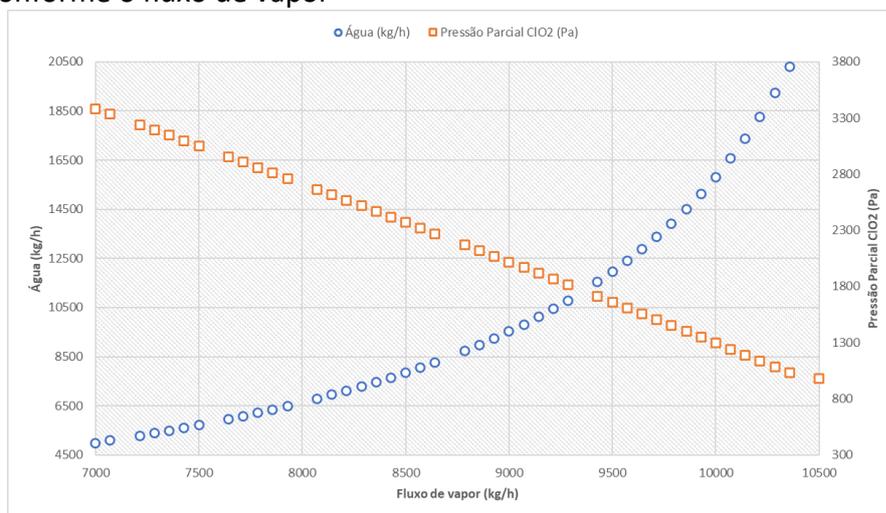
Fonte: O autor

Observa-se que as produções de dióxido de cloro e de cloro são influenciadas pelo fluxo de vapor, com variações de cerca de 170 kg/h e 80 kg/h no intervalo abordado, respectivamente. Tal comportamento é esperado e típico de reações cinéticas que possuem uma energia de ativação positiva, sendo favorecidas em temperaturas maiores.

4.4.2 Efeito na quantidade de água presente na corrente “ClO₂, Cl₂ e H₂O” e na pressão parcial de ClO₂

Quanto maior a temperatura, maior a quantidade de água presente na fase vapor, o que diminui a pressão parcial do ClO₂. Tal comportamento está ilustrado na Figura 19.

Figura 19: Quantidade de água e pressão parcial de ClO₂ na corrente “ClO₂, Cl₂ e H₂O” conforme o fluxo de vapor

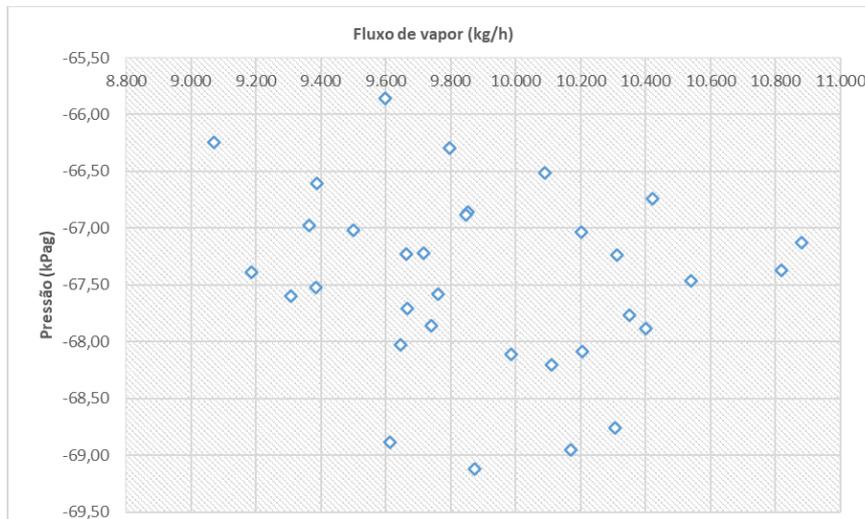


Fonte: O autor

Observa-se, pelo gráfico, que, ao extrapolar a curva de pressão parcial, o ClO₂ não atinge a pressão parcial de decomposição, 40.000 Pa (SUESS, 2010) ou ainda valores menores caso aquecido ou exposto à luz, como 10.132 Pa (DESHWAL; LEE, 2005a). Ou seja, as eventuais decomposições que ocorrem na planta real não estão relacionadas à pressão parcial, mas sim à presença de contaminantes, como matéria orgânica ou íons de ferro.

Para vazões superiores a 9.500 kg/h, a quantidade de água na corrente “ClO₂, Cl₂ e H₂O” aumenta exponencialmente, o que é altamente improvável. Caso fosse verídico, a pressão no reator subiria significativamente, e tal comportamento não é comprovado pela análise dos dados reais. Uma tendência da pressão em função do fluxo de vapor na planta está representada na Figura 20.

Figura 20: Dados operacionais da pressão no reator em função do fluxo de vapor



Fonte: O autor

Isso significa que, em temperaturas reacionais superiores a 76,5 °C, alcançadas com vazão de vapor maior do que 9.500 kg/h, os modelos termodinâmicos empregados para representar a mistura não são mais válidos. É impraticável utilizar-se fluxos abaixo de 8.000 kg/h, pois isso pode provocar a decomposição do dióxido de cloro em um trocador de calor situado na entrada na torre de absorção de ClO_2 . Nesse equipamento, ocorre a condensação parcial da água presente, diminuindo assim a temperatura.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Apesar da complexidade envolvendo sistemas não ideais e eletrólitos, e dada as simplificações necessárias (fase líquida representada por um modelo ideal, fase vapor considerada gás ideal, parâmetros cinéticos para a Equação (3.9) calculados nas condições de projeto e densidade das correntes “Clorato forte” e “Ácido clorídrico” constantes) o modelo elaborado no software DWSIM v8.3.2 apresentou baixo erro relativo com relação à quantidade de ClO_2 produzida, obtida em duas capacidades distintas de produção, estando assim válido para a análise de sensibilidade dos principais distúrbios e das variáveis controladas que afetam a planta.

A variação da concentração da corrente de clorato de sódio, em relação às demais análises, é a responsável pelo maior impacto na produção de dióxido de cloro. Com o aumento da concentração de clorato de sódio na corrente “Clorato forte”, observa-se um ganho na produção de ClO_2 , uma vez que a razão $\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$ também aumenta, o que favorece a cinética da equação desejável. Dessa forma, é preciso um controle laboratorial rígido da concentração desse reagente, permitindo assim atuações mais frequentes e brandas na corrente elétrica da eletrólise e na vazão de vapor no reator de ClO_2 , uma vez que essas ações levam um tempo para surtir efeito devido ao grande nível de solução presente no sistema.

A variação de temperatura da corrente “Clorato forte”, dentro do seu *range* operacional, pouco impacta nas condições operacionais do reator devido à alta vazão da corrente de reciclo, que é cerca de 80 vezes maior.

A vazão e concentração da corrente “Ácido clorídrico” afetam a razão ClO_2/Cl_2 , já que essa corrente fornece o maior fluxo molar de íons Cl^- ao reator. Não é observado ganho significativo na produção de dióxido de cloro com o aumento da concentração e/ou vazão de ácido. Para uma concentração de ácido de 365 g/L, o melhor *range* de vazão é entre 9,90 e 10,05 m^3/h , sendo a maior razão ClO_2/Cl_2 obtida em 9,93 m^3/h . Operar-se nessa faixa permite uma economia de aproximadamente 2.600 kgHCl/dia, demonstrando assim a importância da implementação de estratégia de controle *ratio control* na adição dos reagentes. Nesta estratégia, a vazão de “Ácido clorídrico” seria regulada proporcionalmente à vazão de “Clorato forte”. O controle das concentrações de íons cloreto e clorato no meio reacional se faz necessário uma vez que afeta diretamente a razão ClO_2/Cl_2 . Além disso, fora dessa faixa, observa-se que a corrente “Clorato fraco” deixa o reator com uma concentração maior de ácido residual, diminuindo a eficiência de corrente durante a eletrólise.

Ao se aumentar a vazão de vapor de aquecimento para o permutador de calor, a temperatura de reação aumenta. Em temperaturas mais altas, nota-se um aumento da produção de ClO_2 e Cl_2 , devido ao favorecimento das cinéticas reacionais. Verificou-se, ainda, que não ocorre decomposição do dióxido de cloro no reator por pressão parcial. No entanto, o modelo não foi preciso ao reproduzir o equilíbrio líquido-vapor para a água em vazões acima de 9.500 kg/h, indicando que o modelo termodinâmico empregado, ajustado para valores de projeto, não é mais adequado nesta faixa.

Por fim, não existe uma faixa ideal de vapor de aquecimento para o permutador de calor, pois o mesmo é regulado a fim de concentrar ou diluir a solução em clorato e cloreto de sódio. Contudo, o fluxo de vapor deve ser superior a 8.000 kg/h, evitando uma possível decomposição do ClO_2 após um trocador de calor situado na entrada da torre de absorção.

O modelo permitiu determinar faixas de concentrações e vazões ideais de reagentes, compreender o efeito da vazão de vapor sobre a cinética reacional, além de confirmar que o dióxido de cloro não se decompõe por pressão parcial. Dessa forma, o modelo atingiu os objetivos pretendidos nesse estudo.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

A seguir, apresentam-se algumas recomendações para estudos futuros, com o objetivo de prosseguir com a modelagem, simulação e otimização da produção de dióxido de cloro, especificamente no processo HCl:

- Determinar os parâmetros cinéticos que regem a rota química HCl, contemplando a produção adicional de cloro molecular como subproduto, conforme a Equação (3.9);
- Estudar a influência da razão $[\text{ClO}_3^-]/[\text{Cl}^-]$ sobre a razão ClO_2/Cl_2 via rota HCl, de forma similar ao trabalho de Deshwal e Lee (2004b), que realizou esse estudo via rota NaCl;
- Simular o presente trabalho com um pacote termodinâmico apropriado para eletrólitos e sistemas não-ideais, provendo assim condições de equilíbrio líquido-vapor apropriadas e a saturação da solução, contemplando o processo de cristalização dos sais.

REFERÊNCIAS

ÅKERLÖF, G.; TEARE, J. A note on the density of aqueous solutions of hydrochloric acid. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v. 60, n. 5, p. 1226–1228, 1938.

BAJPAI, P. ECF and TCF Bleaching. In: BAJPAI, P. (org.). **Environmentally Benign Approaches for Pulp Bleaching**. Boston: Elsevier, 2012. p. 263–286. *E-book*. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444594211000119>. Acesso em: 5 out. 2022.

BARR, A.; GOPALAKRISHNAN, R.; SAHA, M. Adopting The Integrated Chlorine Dioxide Process For Pulp Bleaching, To Comply With CREP Regulations. **IPPTA Journal**, Himmat Nagar Saharanpur, v. 21, n. 1, p. 121–127, 2009.

BARRY BILLET, J.; NOURYON. Pulp Bleaching, ClO₂ Technology and Related Challenges. **Tappi Peers**, Peachtree Corners, v. 18, n. Session 18: Effective Bleaching Strategies, 2020. Disponível em: <https://imisrise.tappi.org/TAPPI/Products/20/PEE/20PEE37.aspx>. Acesso em: 18 nov. 2022.

BIAZUS, A.; HORA, A. B. da; LEITE, B. G. P. Panorama de mercado: celulose. [s. l.], 2010. Disponível em: <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1763>. Acesso em: 17 fev. 2023.

BRANDANI, S.; BRANDANI, V.; DI GIACOMO, G. Vapor-liquid equilibrium calculation of the system water-hydrogen chloride. **Fluid phase equilibria**, New York, v. 92, n. 15, p. 67–74, 1994.

CRC HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. Boca Raton: CRC Press, 2016. *E-book*. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781315380476/crc-handbook-chemistry-physics-william-haynes>. Acesso em: 31 dez. 2022.

CUI, W. *et al.* Experimental and thermodynamic modeling study of the solid-liquid equilibrium in the ternary system (NaCl + NaClO₃ + H₂O) at 293.15 and 333.15 K and 0.1 MPa. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Amsterdã, v. 126, p. 99–104, 2018.

DENG, T.; MENG, L.; SUN, B. Metastable Phase Equilibria of the Reciprocal Quaternary System Containing Sodium, Potassium, Chloride, and Borate Ions at 308.15 K. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 53, n. 3, p. 704–709, 2008.

DESHWAL, B. R.; LEE, H.-K. Kinetics and mechanism of chloride based chlorine dioxide generation process from acidic sodium chlorate. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v. 108, n. 3, p. 173–182, 2004a.

DESHWAL, B. R.; LEE, H. K. Manufacture of Chlorine Dioxide from Sodium Chlorate: State of the Art. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Amsterdã, v. 11, n. 3, p. 330–346, 2005a.

DESHWAL, B. R.; LEE, H. K. Manufacture of Chlorine Dioxide from Sodium Chlorite: Process Chemistry. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Amsterdã, v. 11, n. 1, p. 125–136, 2005b.

DESHWAL, B. R.; LEE, H. K. Variation in ClO_2/Cl_2 Ratio in the Chloride-Chlorate Process under Different Conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Amsterdã, v. 10, n. 4, p. 667–673, 2004b.

DIAS, R. O. **Modelagem e estudo de caso de uma coluna de destilação reacional de dióxido de cloro**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/109716>. Acesso em: 4 jan. 2023.

ERCO WORLDWIDE. ClO_2 Pulp Bleaching Technologies. In: ERCO WORLDWIDE, 2022. Disponível em: <https://www.ercoworldwide.com/our-products/technical-services/clo2-technologies/?locale=en>. Acesso em: 24 nov. 2022.

FERREIRA, S. C. *et al.* Simulação do processo de geração do ClO_2 em uma indústria de fabricação de papel. **Brazilian Journal of Production Engineering**, São Mateus, Espírito Santo, v. 5, n. 2, p. 181–190, 2019.

GULLICHSEN, J. *et al.* **ClO_2 Generators and Kraft Mill Chemical Balance, Bleach Plant Operations Short Course**. Atlanta: Tappi Press, 1992.

HONG, C. C.; LENZI, F.; RAPSON, W. H. The kinetics and mechanism of the chloride-chlorate reaction. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 45, n. 6, p. 349–355, 1967.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **NIST Livro de Química na Web, SRD 69**. Gaithersburg, Estados Unidos, 2023. Disponível em: <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B103&Units=SI>. Acesso em: 1 jan. 2023.

KAO, J. T. F. Vapor-liquid equilibrium of water-hydrogen chloride system. **Journal of Chemical & Engineering Data**, Washington, v. 15, n. 3, p. 362–367, 1970.

LI, X. J.; JIANG, D. D.; ZHANG, Y. J. Kinetics of the Reaction for Generation of Chlorine Dioxide from Sodium Chlorate and Hydrochloric Acid. **Advanced Materials Research**, Birmingham, v. 634–638, p. 546–550, 2013.

NOURYON. **A comparison of the methods for bleaching chemical pulp. ECF versus TCF**. [S. l.], 2012. Disponível em: https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/production-methods-cellulose-pulp-ecf-versus-tcf-global-en_us.pdf. Acesso em: 18 nov. 2022.

NOURYON. **Eka chlorine dioxide generation systems**. [S. l.], 2022. Disponível em: <https://www.nouryon.com/globalassets/inriver/resources/brochure-eka-chlorine-dioxide-generation-systems.pdf>. Acesso em: 26 nov. 2022.

OTHMER, D. F.; KIRK, R. E. **Encyclopedia of chemical technology**. 5ª edição. Nova York: John Wiley & Sons, 2004.

QUINTERO, A.; NOMURA, M. Best Available ClO₂ Technologies for the Pulp Industry. **Japan Tappi Journal**, Peachtree Corners, Estados Unidos, v. 74, n. 8, p. 802–807, 2020.

RAPSON, W. H. Recent developments in the manufacture of chlorine dioxide. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Ottawa, v. 36, n. 6, p. 262–266, 1958.

ROENSCH, F.; TRIBBLE, R.; HILLIARD, D. **Method for generating chlorine dioxide**. United Stated Patent, n. 6, 761, 872, p. B2, 2004.

SARAVI, S. H.; HONARPARVAR, S.; CHEN, C. C. Thermodynamic modeling of HCl-H₂O binary system with symmetric electrolyte NRTL model. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, Amsterdã, v. 125, p. 159–171, 2018.

SUESS, H. U. **Pulp Bleaching Today**. Berlim: Walter de Gruyter, 2010.

TOMKINS, R. P. T. Applications of Solubility Data. **Journal of Chemical Education**, Washington, v. 85, n. 2, p. 310, 2008.

ULLMANN, F. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Berlim: Wiley-VCH, 2003.

XU, M.-Y. *et al.* Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification : A review. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdã, v. 436, p. 129195, 2022.

YIN, G. **Fundamental Aspects of Reactions During Chlorine Dioxide Generation and Use**. 1999. 151 f. Doutorado (Engenharia Química) - University of New Brunswick, Fredericton, Canadá, 1999. Disponível em: <https://library-archives.canada.ca/eng/services/services-libraries/theses/Pages/item.aspx?idNumber=1006926664>. Acesso em: 10 nov. 2022.

APÊNDICE A

Tabela A.1 – Variação da concentração da corrente “Clorato forte”

Corrente Clorato Forte		Corrente ClO ₂ , Cl ₂ , H ₂ O			Corrente Clorato Fraco		
NaCl (g/L)	NaClO ₃ (g/L)	Dióxido de cloro (kg/h)	Cloro (kg/h)	Razão molar ClO ₂ / Cl ₂	HCl (g/L)	NaCl (g/L)	NaClO ₃ (g/L)
111,53	507,09	2432,51	2084,90	1,235	4,54	159,91	385,86
111,23	509,40	2432,14	2088,71	1,232	4,55	159,98	385,87
110,94	511,71	2431,98	2092,31	1,230	4,56	160,04	385,91
110,65	514,00	2432,04	2095,72	1,228	4,57	160,10	385,97
110,36	516,28	2432,30	2098,94	1,226	4,58	160,15	386,06
110,07	518,55	2432,76	2101,98	1,225	4,58	160,20	386,18
109,78	520,80	2433,42	2104,84	1,224	4,59	160,25	386,32
109,50	523,05	2434,27	2107,52	1,222	4,59	160,29	386,48
109,21	525,28	2435,30	2110,04	1,221	4,60	160,33	386,67
108,93	527,50	2436,51	2112,40	1,221	4,60	160,36	386,88
108,65	529,71	2437,90	2114,59	1,220	4,60	160,40	387,12
108,37	531,91	2439,46	2116,64	1,220	4,60	160,43	387,38
108,09	534,09	2441,19	2118,53	1,219	4,60	160,45	387,65
107,82	536,27	2443,08	2120,27	1,219	4,60	160,47	387,95
107,54	538,44	2445,12	2121,88	1,220	4,60	160,49	388,27
107,27	540,59	2447,32	2123,35	1,220	4,60	160,51	388,61
106,99	542,73	2449,68	2124,68	1,220	4,60	160,52	388,97
106,72	544,86	2452,17	2125,89	1,221	4,59	160,53	389,35
106,45	546,98	2454,81	2126,97	1,221	4,59	160,54	389,75
106,18	549,09	2457,59	2127,93	1,222	4,58	160,54	390,16
105,92	551,19	2460,51	2128,77	1,223	4,58	160,54	390,59
105,65	553,28	2463,56	2129,49	1,224	4,57	160,54	391,04
105,39	555,36	2466,73	2130,11	1,226	4,56	160,54	391,51
105,12	557,43	2470,03	2130,62	1,227	4,55	160,53	391,99
104,86	559,49	2473,46	2131,02	1,228	4,54	160,52	392,49
104,60	561,54	2477,00	2131,32	1,230	4,53	160,50	393,00
104,34	563,57	2480,66	2131,52	1,232	4,52	160,49	393,53
104,09	565,60	2484,43	2131,63	1,233	4,51	160,47	394,08
103,83	567,62	2488,31	2131,64	1,235	4,50	160,45	394,63
103,57	569,63	2492,30	2131,56	1,237	4,49	160,42	395,20
103,32	571,62	2496,39	2131,40	1,240	4,48	160,40	395,79
103,07	573,61	2500,58	2131,15	1,242	4,47	160,37	396,39
102,82	575,59	2504,88	2130,82	1,244	4,45	160,33	397,00
102,56	577,56	2509,27	2130,41	1,247	4,44	160,30	397,62
102,32	579,52	2513,76	2129,93	1,249	4,43	160,26	398,25
102,07	581,47	2518,33	2129,37	1,252	4,41	160,22	398,90
101,82	583,41	2523,00	2128,74	1,254	4,40	160,18	399,56
101,58	585,34	2527,75	2128,03	1,257	4,38	160,14	400,23
101,33	587,26	2532,59	2127,26	1,260	4,37	160,10	400,91
101,09	589,17	2537,51	2126,43	1,263	4,35	160,05	401,60
100,85	591,08	2542,52	2125,53	1,266	4,33	160,00	402,30
100,61	592,97	2547,60	2124,57	1,269	4,32	159,95	403,01
100,36	594,86	2552,76	2123,55	1,272	4,30	159,89	403,73
100,13	596,73	2557,99	2122,47	1,275	4,28	159,84	404,46
99,89	598,60	2563,29	2121,34	1,279	4,27	159,78	405,20
99,65	600,46	2568,67	2120,15	1,282	4,25	159,72	405,94
99,42	602,31	2574,12	2118,91	1,286	4,23	159,66	406,70
99,18	604,15	2579,63	2117,62	1,289	4,21	159,59	407,46

APÊNDICE B

Tabela B.1 – Variação da concentração da corrente “Ácido clorídrico”

Corrente Ácido Clorídrico		Corrente ClO ₂ , Cl ₂ , H ₂ O			Corrente Clorato Fraco		
Fração mássica de Ácido (%)	HCl (g/L)	Dióxido de Cloro (kg/h)	Cloro (kg/h)	Razão molar ClO ₂ /Cl ₂	Clorato Fraco HCl (g/L)	Clorato Fraco NaCl (g/L)	Clorato Fraco NaClO ₃ (g/L)
0,295	338,32	2398,22	2220,16	1,1432	5,29	154,33	384,20
0,297	339,01	2403,34	2196,59	1,1579	5,19	154,44	384,48
0,298	340,34	2408,06	2176,06	1,1711	5,11	154,56	384,77
0,299	341,86	2412,38	2158,40	1,1828	5,03	154,66	385,04
0,301	343,44	2416,32	2143,39	1,1931	4,96	154,77	385,31
0,302	345,04	2419,92	2130,78	1,2019	4,90	154,87	385,57
0,304	346,64	2423,20	2120,36	1,2095	4,85	154,97	385,82
0,305	348,24	2426,19	2111,93	1,2158	4,81	155,06	386,07
0,306	349,84	2428,89	2105,32	1,2210	4,78	155,16	386,32
0,308	351,44	2431,34	2100,37	1,2251	4,75	155,25	386,55
0,309	353,04	2433,55	2096,94	1,2282	4,73	155,34	386,79
0,311	354,65	2435,54	2094,90	1,2304	4,71	155,43	387,02
0,312	356,25	2437,33	2094,16	1,2317	4,70	155,52	387,24
0,313	357,85	2438,93	2094,59	1,2323	4,69	155,61	387,47
0,315	359,45	2440,35	2096,12	1,2321	4,69	155,69	387,68
0,316	361,05	2441,60	2098,67	1,2312	4,69	155,78	387,90
0,318	362,66	2442,71	2102,17	1,2297	4,70	155,86	388,11
0,319	364,26	2443,67	2106,54	1,2277	4,71	155,95	388,32
0,321	365,86	2444,50	2111,71	1,2251	4,72	156,03	388,52
0,322	367,46	2445,21	2117,64	1,2220	4,74	156,12	388,72
0,323	369,06	2445,81	2124,27	1,2185	4,75	156,20	388,92
0,325	370,67	2446,31	2131,55	1,2146	4,77	156,29	389,11
0,326	372,27	2446,71	2139,44	1,2103	4,79	156,37	389,31
0,328	373,87	2447,02	2147,89	1,2057	4,82	156,46	389,49
0,329	375,47	2447,25	2156,86	1,2008	4,85	156,54	389,68
0,330	377,07	2447,41	2166,33	1,1956	4,87	156,63	389,87
0,332	378,67	2447,49	2176,27	1,1902	4,90	156,72	390,05
0,333	380,28	2447,52	2186,63	1,1846	4,93	156,80	390,23
0,335	381,88	2447,48	2197,38	1,1788	4,96	156,89	390,41
0,336	383,48	2447,39	2208,52	1,1728	5,00	156,98	390,58
0,337	385,08	2447,25	2219,99	1,1666	5,03	157,07	390,76
0,339	386,68	2447,06	2231,79	1,1604	5,07	157,16	390,93
0,340	388,28	2446,84	2243,87	1,1540	5,10	157,25	391,10
0,342	389,89	2446,57	2256,25	1,1476	5,14	157,34	391,27
0,343	391,49	2446,27	2268,89	1,1410	5,18	157,43	391,43
0,344	393,09	2445,94	2281,77	1,1344	5,21	157,52	391,60
0,346	394,69	2445,58	2294,88	1,1278	5,25	157,61	391,76
0,347	396,29	2445,20	2308,14	1,1211	5,29	157,71	391,92
0,349	397,90	2444,79	2321,63	1,1144	5,33	157,80	392,08
0,350	399,50	2444,36	2335,30	1,1077	5,37	157,89	392,24