Universidade de São Paulo
Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz"

Simulação de unidade de recuperação química do processo de polpação kraft visando a obtenção de metanol celulósico

Glauco Joubert Stape

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2017

Glauco Joubert Stape
Engenheiro Químico

Simulação de unidade de recuperação química do processo de polpação kraft visando a obtenção de metanol celulósico

versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011

Orientador:
Prof: DR. **FRANCIDES GOMES DA SILVA JÚNIOR**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Ciências, Programa: Recursos Florestais. Opção em: Tecnologia de Produtos Florestais

Piracicaba
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
DIVISÃO DE BIBLIOTECA – DIBD/ESALQ/USP

Stape, Glauco Joubert

Simulação de unidade de recuperação química do processo de polpação kraft visando a obtenção de metanol celulósico / Glauco Joubert Stape. - - versão revisada de acordo com a resolução CoPGr 6018 de 2011. - - Piracicaba, 2017.

145 p.

Dissertação (Mestrado) - - USP / Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz".

1. Licor negro 2. Metanol celulósico 3. Biorrefinaria 4. Destilação. 5. Modelagem 6. Simulação I. Título

AGRADECIMENTOS

À minha esposa Claudia, pelo apoio e pelo companheirismo.

Aos meus pais e ao meu irmão, pelo apoio e pelo incentivo à minha formação superior.

A toda a minha família, pelo carinho e pelo suporte.

Ao Professor Francides Gomes da Silva Júnior, pela confiança e pela orientação.

À Giovana Oliveira, por todo o apoio e pelas orientações gerais.

Ao Professor José Otavio Brito pela amizade.

À Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", ao Departamento de Ciências Florestais, ao Instituto de Pesquisas e Estudos Florestais (IPEF) e ao Laboratório de Química Celulose e Energia da Esalq/USP, pelas oportunidades.

À Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e, em especial, à Professora Rita Maria de Brito Alves e ao Prof. Song Won Park, pelo apoio e disponibilidade.

Ao Professor Marcelo Cardoso e ao Professor Gustavo Almeida à sua equipe, pelo apoio e pela amizade.

À Eldorado Brasil Celulose e a todos os profissionais que me auxiliaram, em especial Roberto, Leonardo, Murilo, João Vitor, Vessia, Isaías, Fábio, Adriano, Janaína e Danilo.

A toda a equipe do Laboratório de Química, Celulose Energia (LQCE), Camila, Laura, José Martins, Tiago, Juliana, Eduardo, Eraldo, Marina, Carol, Regina, Renato, Carlos, Ananias, Artur, Luciana, Francisco, Wesley e Udemilson, pela amizade e pelo apoio.

À Eliana e Silvia pelo suporte.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pelo suporte financeiro.

Aos meus amigos, por sempre estar ao meu lado em todas as horas.

A todos que, direta ou indiretamente, me auxiliaram nesta trajetória, ao longo deste estudo.

EPÍGRAFE

"If you can't model
your process, you
don't understand it.
If you don't understand
it, you can't improve it.
And if you can't improve
it, you won't be competitive
in the 21st century."

Jim Trainham, DuPont - 1994

SUMÁRIO

RESUMO 7
ABSTRACT 8
LISTA DE FIGURAS 9
LISTA DE TABELAS 15
LISTA DE APÊNDICES 16
1. INTRODUÇÃO 17
1.1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 19
1.1.1. Biorrefinarias 19
1.1.2. Polpação kraft 21
1.1.3. Recuperação química do processo kraft 24
1.1.4. Geração de condensado e formação de contaminantes 27
1.1.5. Tratamento de condensado contaminado 30
1.1.6. Formação e purificação de metanol celulósico 32
1.1.7. O metanol e suas aplicações 36
Referências 40
2. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UNIDADE DE EVAPORAÇÃO DE LICOR NEGRO DE POLPAÇÃO KRAFT 45
2.1. INTRODUÇÃO 46
2.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 48
2.2.1. Caracterização e propriedades do licor negro 48
2.2.2. Modelagem e simulação de evaporadores de múltiplos efeitos 53
2.2.3. Balanço de massa e energia da unidade de evaporação 56
2.3. ESTUDO DE CASO 60
2.3.1. Descrição geral 60
2.3.2. Sistema de aquecimentos dos evaporadores 61
2.3.3. Fluxo de licor negro 62
2.3.4. Geração e tratamento de condensado 63
2.4. MATERIAL E MÉTODOS 64
2.4.1. Coleta de dados 64
2.4.2. Tratamento dos dados coletados 65
2.4.3. Construção do modelo 66
2.4.4. Validação do modelo 67

2.5. RESULTADOS E DISCUSSÃO 68
2.5.1. Análise dos dados coletados 68
2.5.2. Descrição do modelo.....72
2.5.3. Validação do modelo 73
2.6. CONCLUSÃO.....86
Referências.....87
3. SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO DE METANOL CELULÓSICO PROVENIENTE DE POLPAÇÃO KRAFT 89
3.1. INTRODUÇÃO 90
3.2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 91
3.2.1. Colunas de destilação.....91
3.2.2. Dimensionamento de colunas de destilação.....94
3.2.3. Simulador Aspen Plus®.....97
3.3. MATERIAL E MÉTODOS.....97
3.3.1. Caracterização do sistema.....98
3.3.2. Metodologia de purificação 98
3.3.3. Seleção dos pacotes termodinâmicos.....100
3.3.4. Simulação de colunas de destilação.....100
3.3.5. Cálculos das colunas de destilação 101
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO 104
3.4.1. Caracterização química do metanol celulósico.....104
3.4.2. Determinação dos pacotes termodinâmicos.....105
3.4.3. Modelagem e simulação.....108
3.4.3.1. Análise do número de pratos.....110
3.4.3.2. Consumo de vapor vivo 111
3.4.3.3. Razão de refluxo 112
3.4.3.4. Avalição econômica das colunas de destilação 113
3.4.3.5. Separação dos componentes leves 115
3.4.4. Separação dos componentes pesados.....116
3.4.5. Descrição do processo de purificação.....118
3.4.5.1. Análise do impacto industrial da unidade de purificação 121
3.5. CONCLUSÃO.....122
REFERÊNCIAS.....122
APÊNDICE.....127

RESUMO

Simulação de unidade de recuperação química de polpação kraft visando a obtenção de metanol celulósico

O aumento da conscientização ecológica, observado nos últimos anos, levou às indústrias investirem em alguns sistemas de produção tecnologicamente menos impactantes ao meio ambiente, como é o caso das biorrefinarias. No setor de celulose e papel as indústrias podem ser consideradas como biorrefinarias pois produzem bioenergia e bioprodutos a partir da utilização da biomassa, tais como energia elétrica e polpa celulósica. No processo de polpação kraft, obtém-se o licor negro o qual contém compostos orgânicos e inorgânicos provenientes da matéria prima e dos reagentes químicos e aditivos utilizados no processo. Com isso, o licor negro contém além da lignina dissolvida da madeira, alguns subprodutos formados em reações específicas e que podem ser recuperados, destacando-se entre esses o metanol, o qual pode chegar a compor 1% do licor negro. O metanol celulósico extraído na etapa de tratamento de condensado contaminado contém diversos compostos noviços ao meio ambiente e por este motivo o metanol celulósico é utilizado como combustível, sendo incinerado para geração de energia e para redução dos contaminantes a formas menos nocivas ao meio ambiente. Assim, obter o metanol celulósico significa purificá-lo para que possa ser aplicado para outros fins mais nobre, como por exemplo, aplicado como reagente nas indústrias químicas. Com isso, o presente estudo teve por objetivo avaliar o potencial de operação de uma unidade de recuperação e de purificação de metanol celulósico acoplado a uma moderna unidade de produção de polpa celulósica. Para isso, foram realizadas visitas técnicas à unidade industrial e efetuada uma ampla revisão bibliográfica do processo de evaporação de licor negro e de formação dos compostos presentes no metanol celulósico de forma a definir as condições e métodos de modelagem e simulação mais apropriados para o desenvolvimento desta dissertação. O estudo foi divido em duas etapas, sendo que a primeira consistiu na utilização do simulador comercial WinGEMS® para construção de um modelo computacional de uma unidade de evaporação de licor negro, o qual mostrou-se adequado para a determinada aplicação através de validações comparativas entre os resultados da simulação com valores reais de operação. Na sequência, desenvolveu-se um modelo computacional para o planejamento de uma unidade de obtenção e purificação de metanol celulósico via software Aspen Plus® sendo acoplado ao modelo anterior. Em síntese, a metodologia aplicada mostrou-se satisfatória para o presente estudo sendo possível simular com propriedade uma unidade de evaporação de licor negro e avaliar o impacto industrial de se acoplar uma unidade de purificação de metanol celulósico a indústria celulósica, no que tange a dimensionamentos de equipamentos, quantificação dos insumos e eficiência de purificação de metanol celulósico.

Palavras-chave: Licor negro; Metanol celulósico; Biorrefinaria; Destilação; Modelagem e simulação

ABSTRACT

Simulation of a chemical recovery unit of kraft pulping to obtain the cellulosic methanol

The increase in ecological awareness observed in recent years has led industries to invest in some production systems technologically less harmful to the environment, such as biorefineries. The industries form the pulp and paper sector, can be considered as biorefineries because they produce bioenergy and bioproducts from the use of biomassa, such as electric power and cellulosic pulp. In the kraft pulping process, the black liquor is obtained, wich contains organic and inorganic compounds from the raw material and from the chemicals reagents and additives used in the process. Black liquor contains, in addition to the dissolved lignin of the wood, some by-products formed in specific reactions and that can be recovered, among them methanol, which can make up 1% of the black liquor. The cellulosic methanol extracted in the treatment stage of contaminated condensate contains several compounds that are harmful to the environment and for this reason the cellulosic methanol is used as fuel, being incinerated for energy generation and for the reduction of contaminants to forms less harmful to the environment. Thus, obtaining the cellulosic methanol means purifying it so that it can be applied to other, more noble purposes, for example, as a reagent in the chemical industry. The aim of this study was to evaluate the potential of a cellulosic methanol recovery and purification unit coupled to a modern cellulosic pulp production unit. Technical visits were made to the industrial unit and a vast bibliographical review of the process of evaporation of black liquor and formation of the compounds present in the cellulosic methanol was carried out in order to define the conditions and the most appropriate modeling and simulation methods for the development of this dissertation. The study was divided in two stages, the first one consisted of the use of the WinGEMS® commercial simulator to construct a computational model of a black liquor evaporation unit, which proved to be suitable for the given application through comparative validations between simulation results with actual operating values. In the sequence, a computational model was developed for the planning of a cellulosic methanol purification and purification unit using Aspen Plus® software being coupled to the previous model. In summary, the applied methodology proved to be satisfactory for the present study, being it possible to properly simulate a black liquor evaporation unit and to evaluate the industrial impact of coupling a cellulosic methanol purification unit to the cellulosic industry, in terms of equipment design, input quantification and cellulosic methanol purification.

Keywords: Black liquor; Cellulosic methanol; Biorefinery; Distillation; Modeling and simulation

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma dos princípios de biorrefinarias 19
Figura 2. Fluxograma do processo de polpação kraft 21
Figura 3. Influência do teor de sólidos no poder calorífico do licor negro 24
Figura 4. Viscosidade do licor negro em função do teor de sólidos e temperatura 25
Figura 5. Unidades fenólicas de lignina: grupos guaiacil e siringil 28
Figura 6. Eficiência de extração de gases (stripper) 32
Figura 7. Perfil de formação de metanol em polpação kraft convencional 33
Figura 8. Sistema de purificação de metanol celulósico 01 34
Figura 9. Sistema de purificação de metanol celulósico 02 35
Figura 10. Sistema de purificação de metanol celulósico 03. 36
Figura 11. Produção e importação brasileira de metanol 38
Figura 12. Reação de transesterificação com metanol 39
Figura 13. Etapas de um estudo de modelagem e simulação de processos 48
Figura 14. Densidade do licor negro em função da concentração de sólidos e temperatura 50
Figura 15. EPE em função da concentração de sólidos do licor negro 52
Figura 16. Comportamento físico do licor negro em altas concentrações de sólidos 53
Figura 17. Modelo simplificado de um corpo de evaporação 57
Figura 18. Representação esquematizada da unidade de evaporadores de múltiplo efeitos. 61
Figura 19. Comparação de capacidade de evaporação, consumo de vapor vivo e vazão de licor negro fraco em função dos pontos sequencialmente coletados no período de 01/09/2015 a 01/08/2016 68
Figura 20. Histograma da vazão mássica do licor negro de entrada 69
Figura 21. Aplicação da metodologia de “3σ edit rule” 70
Figura 22. Aplicação da metodologia Hampel Identifier 70
Figura 23. Histograma após tratamento de dados 71
Figura 24. Histograma do licor negro de entrada após tratamento com a curva distribuição normal 71
Figura 25. Unidade de evaporação de licor negro representado no WinGEMS 72
Figura 26. Teor de sólidos final simulada e real em função dos pontos sequencialmente coletados. 74
Figura 27. Consumo de vapor simulado versus consumo de vapor real 75

Figura 28. Taxa de evaporação simulada versus capacidade de evaporação real. 76
Figura 29. Economia simulada versus economia real da unidade evaporação. 77
Figura 30. Vazão de licor negro fraco simulado versus vazão de licor negro fraco real 78
Figura 31. Consumo de vapor vivo simulado e real em função dos pontos sequencialmente coletados. 79
Figura 32. Taxa de evaporação simulada e real em função dos pontos sequencialmente coletados. 79
Figura 33. Economia simulada e real em função dos pontos sequencialmente coletados. 80
Figura 34. Coeficientes globais de troca térmica da unidade de evaporação. 80
Figura 35. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1A em função do dos pontos sequencialmente coletados. 81
Figura 36. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1B em função do dos pontos sequencialmente coletados. 82
Figura 37. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1C em função do tempo. 82
Figura 38. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1D em função dos pontos sequencialmente coletados 82
Figura 39. Comparativo das estimativas de elevação do ponto de ebulição do licor negro em função da temperatura e teor de sólidos segundo três equações distintas 83
Figura 40. Teor de sólidos médio de cada efeito de evaporação 84
Figura 41. Comparativo da temperatura do licor negro real versus temp. simulada para todos os efeitos 84
Figura 42. Pressão do condensador de superfície real e simulada em função dos pontos sequencialmente coletados 85
Figura 43. Comparativo da vazão de condensado A e B simulada versus a real, respectivamente. 86
Figura 44. Comparativo da vazão de condensado C versus a vazão real. 86
Figura 45. Diagrama ELV, para as volatilidades relativas de 1.3, 2 e 5 92
Figura 46. Diagrama EV do sistema etanol – água a 1 atm. 93
Figura 47. Metodologia McCabe-Thiele para separação de um sistema metanol – água 94
Figura 48. Relação de razão de refluxo e número de pratos 95
Figura 49. Custos associados a uma coluna de destilação em função da razão de refluxo 95
Figura 50. Eficiência de pratos em diferentes aplicações. 96
Figura 51. Metodologia de destilação. 99
Figura 52. Metodologia proposta para purificação de metanol celulósico 99

Figura 53. Sequência de simulação proposta.....101
Figura 54. Curva de dissociação da amônia gerada no Aspen Plus® 106
Figura 55. Curva de dissociação do sulfeto de hidrogênio gerada no Aspen Plus®.....106
Figura 56. Curva de dissociação do metil mercaptana gerada no Aspen Plus® 106
Figura 57. Diagrama xy etanol (1) / água (2). 107
Figura 58. Conceito de número de pratos em função da razão de refluxo e os custos anuais referentes ao custo capital, de utilidades e total. 109
Figura 59. Número de pratos em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02).....110
Figura 60. Consumo de vapor em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02).....111
Figura 61. Razão de refluxo em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02).....112
Figura 62. Custo anual capital em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02).....113
Figura 63. Custo anual capital em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02).....114
Figura 64. Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de purificação com 1% de perda de produto de interesse (Coluna 01).....115
Figura 65. Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 3% de perda de produto de interesse (Coluna 01).....116
Figura 66. Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 5% de perda de produto de interesse (Coluna 01).....116
Figura 67. Coluna 02 - Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 1% de perda de produto de interesse. 117
Figura 68. Coluna 02 - Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 3% de perda de produto de interesse. 117
Figura 69. Coluna 02 - Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 5% de perda de produto de interesse. 118
Figura 70. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / amônia (2).....129
Figura 71. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / metil mercaptana (2).....129
Figura 72. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / acetaldeido (2). 129
Figura 73. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / dimetil sulfeto (2). 129
Figura 74. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / acetona (2). 130

Figura 75. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / metanol (2). 130
Figura 76. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / etanol (2). 130
Figura 77. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / metil-etil-cetona (2). 130
Figura 78. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / água (2). 130
Figura 79. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / dimetil disulfeto (2).....130
Figura 80. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 131
Figura 81. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / (Metiltio)propanotiol (2).....131
Figura 82. Diagrama xy amônia (1) / metil mercaptana (2). 131
Figura 83. Diagrama xy amônia (1) / acetaldeido (2).....131
Figura 84. Diagrama xy amônia (1) / dimetil sulfeto (2).....131
Figura 85. Diagrama xy amônia (1) / acetona (2).....131
Figura 86. Diagrama xy amônia (1) / metanol (2). 132
Figura 87. Diagrama xy amônia (1) / etanol (2). 132
Figura 88. Diagrama xy amônia (1) / metil-etil-cetona (2).....132
Figura 89. Diagrama xy amônia (1) / água (2).....132
Figura 90. Diagrama xy amônia (1) / dimetil sulfeto (2).....132
Figura 91. Diagrama xy amônia (1) / (Metiltio)etanotiol (2).....132
Figura 92. Diagrama xy amônia (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 133
Figura 93. Diagrama xy metil mercaptana (1) / acetaldeido (2).....133
Figura 94. Diagrama xy metil mercaptana (1) / dimetil sulfeto (2).....133
Figura 95. Diagrama xy metil mercaptana (1) / acetona (2).....133
Figura 96. Diagrama xy metil mercaptana (1) / metanol (2). 133
Figura 97. Diagrama xy metil mercaptana (1) / etanol (2). 133
Figura 98. Diagrama xy metil mercaptana (1) / metil-etil-cetona (2).....134
Figura 99. Diagrama xy metil mercaptana (1) / água (2).....134
Figura 100. Diagrama xy metil mercaptana (1) / dimetil disulfeto (2).....134
Figura 101. Diagrama xy metil mercaptana (1) / (Metiltio)etanotiol (2).....134
Figura 102. Diagrama xy metil mercaptana (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 134
Figura 103. Diagrama xy acetaldeido (1) / dimetil sulfeto (2). 134
Figura 104. Diagrama xy acetaldeido (1) / acetona (2). 135
Figura 105. Diagrama xy acetaldeido (1) / metanol (2).....135
Figura 106. Diagrama xy acetaldeido (1) / etanol (2).....135
Figura 107. Diagrama xy acetaldeido (1) / metil-etil-cetona (2). 135
Figura 108. Diagrama xy acetaldeido (1) / água(2). 135

Figura 109. Diagrama xy acetaldeido (1) / dimetil disulfeto (2). 135
Figura 110. Diagrama xy acetaldeido (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 136
Figura 111. Diagrama xy acetaldeido (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 136
Figura 112. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / acetona (2). 136
Figura 113. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / metanol (2). 136
Figura 114. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / etanol (2). 136
Figura 115. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / etil-metil-cetona (2). 136
Figura 116. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / água (2). 137
Figura 117. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / dimetil disulfeto (2). 137
Figura 118. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 137
Figura 119. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 137
Figura 120. Diagrama xy acetona (1) / metanol (2). 137
Figura 121. Diagrama xy acetona (1) / etanol (2). 137
Figura 122. Diagrama xy acetona (1) / metil-etil-cetona (2). 138
Figura 123. Diagrama xy acetona (1) / água (2). 138
Figura 124. Diagrama xy acetona (1) / dimetil disulfeto (2). 138
Figura 125. Diagrama xy acetona (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 138
Figura 126. Diagrama xy acetona (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 138
Figura 127. Diagrama xy metanol (1) / etanol. 138
Figura 128. Diagrama xy metanol (1) / metil-etil-cetona (2). 139
Figura 129. Diagrama xy metanol (1) / água (2). 139
Figura 130. Diagrama xy metanol (1) / dimetil disulfeto (2). 139
Figura 131. Diagrama xy metanol (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 139
Figura 132. Diagrama xy metanol (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 139
Figura 133. Diagrama xy ethanol (1) / metil-etil-cetona (2). 139
Figura 134. Diagrama xy ethanol (1) / água (2). 140
Figura 135. Diagrama xy ethanol (1) / dimetil disulfeto (2). 140
Figura 136. Diagrama xy ethanol (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 140
Figura 137. Diagrama xy ethanol (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 140
Figura 138. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / água (2). 140
Figura 139. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / dimetil disulfeto (2). 140
Figura 140. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 141
Figura 141. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / ((Metiltio)propanotiol (2). 141
Figura 142. Diagrama xy água (1) / dimetil disulfeto (2). 141

Figura 143. Diagrama xy água (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 141
Figura 144. Diagrama xy água (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 141
Figura 145. Diagrama xy dimetil disufleto (1) / (Metiltio)etanotiol (2). 141
Figura 146. Diagrama xy dimetil disufleto (1) / (Metiltio)propanotiol (2).....142
Figura 147. Diagrama xy (Metiltio)etanotiol (1) / (Metiltio)propanotiol (2). 142

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição típica do licor negro. 49
Tabela 2. Composição elementar de diferentes tipos de matéria-prima. 50
Tabela 3. Relação das categorias de informações e número de parâmetros associados coletados na unidade industrial, num total de 144 parâmetros. 65
Tabela 4. Principais variáveis de entrada e saída do modelo de unidade de evaporação. 66
Tabela 5. Principais unidades modulares utilizadas no modelo. 67
Tabela 6. Dados estatísticos referentes ao consumo de vapor vivo. 75
Tabela 7. Dados estatísticos da capacidade de evaporação. 76
Tabela 8. Dados estatísticos da economia de evaporação. 77
Tabela 9. Dados estatísticos da vazão de licor negro fraco. 78
Tabela 10. Principais compostos presentes no metanol celulósico. 104
Tabela 11. Fonte dos dados de equilíbrio liquido vapor dos das relações binárias. 108
Tabela 12. Formação de azeótropos no sistema. 108
Tabela 13. Parâmetros relacionados a coluna de destilação final. 118
Tabela 14. Fração de separação dos componentes da coluna 01. 119
Tabela 15. Fração de separação dos componentes da coluna 02. 120
Tabela 16. Composição final do metanol purificado. 120

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A. Modelo de unidade de evaporação de licor negro desenvolvido no software WinGEMS® 128
APÊNDICE B. Diagramas binários 129
APÊNDICE C. Simulações da purificação de metanol celulósico – Coluna 01 143
APÊNDICE D. Simulações da purificação de metanol celulósico – Coluna 02 144
APÊNDICE E. Modelo de unidade de evaporação de licor negro (WinGEMS®) acoplada a unidade de purificação de metanol celulósico (Aspen Plus®).....145

1. INTRODUÇÃO

As duas primeiras décadas do século XXI têm sido marcadas pelo aumento da conscientização ecológica, especialmente, em nível industrial, no que se refere às atividades produtivas. O movimento tem mostrado força suficiente para levar os segmentos industriais a investir em sistemas de produção, cuja tecnologia seja menos impactante ao meio ambiente. Dentre esses sistemas, destacam-se as biorrefinarias, as quais integram equipamentos e processos de conversão de biomassa em bioprodutos (por exemplo, produtos químicos combustíveis e energia), associando-se ao movimento de recuperação e de valorização de co-produtos industriais.

Dentre o rol de biorrefinarias, as indústrias de produção de polpa celulósica produzem, a partir da madeira (principal fonte de matéria-prima – biomassa), biomateriais (polpa celulósica e papel), bioprodutos (lignina e derivados, terebintina e *tall oil*) e bioenergia (incineração do licor negro) podendo comercializar, também, energia elétrica. Além disso, outras alternativas sustentáveis têm sido inseridas nas indústrias, acarretando, um aumento do portfólio de produtos, cada vez mais explorados pelo setor de celulose e papel.

O processo de polpação kraft consiste na degradação química orientada dos constituintes da madeira objetivando obter a polpa celulósica. O resíduo aquoso, conhecido como licor negro, contém compostos orgânicos e inorgânicos provenientes da matéria-prima e dos reagentes químicos e aditivos envolvidos no processo. No licor negro encontram-se diversos compostos, formados por reações específicas, de potencial interesse para outros usos, como por exemplo o metanol, subproduto do processo de polpação, o qual pode chegar a compor até 1% do licor negro.

Dados do ALICE WEB (2015) e do IBGE (2013) demonstram que o Brasil é um grande importador de metanol e que, nos últimos sete anos, essa importação equivaleu a cerca de 80% do consumo nacional. A recuperação de metanol oriundo do processo de polpação kraft, o metanol celulósico ou o biometanol, representa uma alternativa sustentável para a produção nacional, em contraste aos atuais métodos de produção (rotas petroquímicas) pode ser obtido de maneira renovável a partir de polpação kraft de madeira de plantios de *Eucalyptus* e de *Pinus.* No Brasil, quarto maior produtor de celulose do mundo, produzindo acima de 17 milhões de toneladas anualmente (IBÁ, 2016), estima-se um potencial de produção de 200 mil toneladas de metanol celulósico por ano.

O metanol celulósico é obtido na etapa de extração de gases de condensado contaminado, originados nos evaporadores de múltiplo efeitos. Dessa forma, o biometanol

possui contaminantes, como, por exemplo, compostos orgânicos voláteis e de derivados de enxofre, limitando sua utilização para outros fins que não seja a geração de energia através da queima em caldeiras de recuperação e em fornos de cal. Entretanto, em virtude do baixo poder calorífico atribuído ao metanol, quando comparado a combustíveis tradicionais, a purificação e a comercialização do metanol celulósico, para fins mais nobres, poderá representar uma alternativa mais interessante, podendo ser utilizado em diversas aplicações, como na forma de reagente e de intermediários químicos.

Vale ressaltar que a matriz brasileira de biocombustíveis prevê um incremento na utilização de biodiesel, o qual utiliza o metanol como principal rota de síntese. Nesse contexto, o biometanol poderá levar à produção do biodiesel efetivamente verde, o que pode trazer muitos benefícios socioambientais. Estimativas realizadas a partir de dados do Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, publicado em 2015, projetam que a demanda de metanol pelas plantas de biodiesel no Brasil deverá ser da ordem de 300.000 toneladas, entre 2015 e 2020.

Além disso, no setor celulósico, o metanol também é aplicado na produção de dióxido de cloro, reagente utilizado nas etapas de branqueamento de polpa celulósica. Assim, pode-se dizer que a exploração do metanol celulósico, com pureza adequada, poderá suprir a necessidade de compra externa deste álcool, permitindo a redução de custos e a otimização de processo.

Obter o biometanol de polpação kraft significa purificá-lo, o que corresponde ao atual desafio do setor de celulose. Diferentes processos de purificação são apresentados em patentes, incluindo-se sistemas de destilação, uso de solventes químicos, filtração por membranas e purificação por carbono ativo, havendo, porém, uma carência de análise de suas eficácias operacionais em indústrias de celulose.

Assim, dado o cenário potencial do uso de metanol celulósico brasileiro, esse trabalho tem, por objetivo, avaliar o impacto industrial de se acoplar uma unidade de recuperação e de purificação de metanol celulósico a uma moderna unidade de produção de celulose kraft com capacidade de produzir 1,5 milhão de toneladas de celulose anuais.

Para isto, o trabalho foi desenvolvido em duas etapas, sendo que a primeira consistiu na modelagem e simulação de uma unidade de evaporação de licor negro, o qual foi construída no simulador comercial WinGEMS®. Em sequência, utilizou-se o software Aspen Plus® para a simulação da unidade de purificação de metanol celulósico.

.

1.1. Revisão bibliográfica

1.1.1. Biorrefinarias

O conceito de biorrefinaria foi estabelecido no início do século XXI, tendo aparecido, pela primeira vez, na legislação agrícola dos Estados Unidos, a *Farm Bill*, de 2002. Naquele momento, definiu-se biorrefinaria como um sistema produtivo fundamentado na biomassa e capaz de produzir diversos produtos, tais como biocombustíveis, energia e produtos químicos (BASTOS, 2012).

Para Martin (2011), as biorrefinarias fortalecem a concepção de desenvolvimento sustentável, integrando unidades e equipamentos de forma a explorar, de maneira eficiente, matérias-primas e subprodutos industriais provenientes de recursos renováveis. Desse modo, a integração de biorrefinarias aos sistemas produtivos tem o propósito de expandir a margem de lucro das unidades industriais, reaproveitando os co-produtos e os resíduos industriais, através do processamento e da conversão da biomassa, a fim, ainda, de obter produtos de maior valor agregado.

A Figura 1 ilustra um fluxograma representativo dos princípios de uma biorrefinaria, a qual utiliza fontes renováveis como matéria-prima.

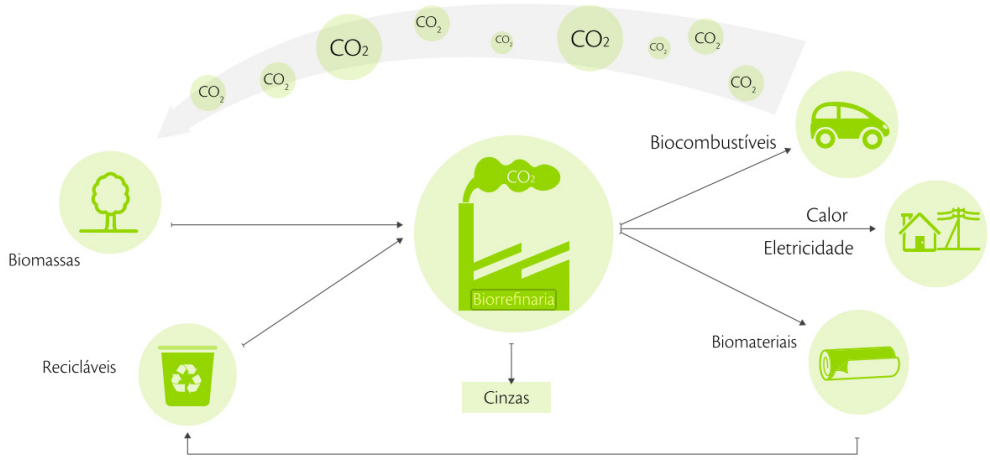


Figura 1. Fluxograma dos princípios de biorrefinarias

Fonte: CGEE (2013)

No contexto de biorrefinaria florestal, Silva Júnior (2008) comenta que o termo é muito associado às fábricas de papel e celulose. O autor faz analogia às refinarias de petróleo, as quais, devido à complexidade das características químicas da madeira (carboidratos, ligninas e

extrativos), viabilizam a geração de energia e de calor, como também a produção de múltiplos produtos químicos, inclusive, biocombustíveis.

De acordo com o Centro de Gestão e Estudos Energéticos – CGEE (2013), as indústrias de papel e celulose constituem excelentes plataformas para implementar biorrefinarias, já que possuem algumas particularidades, dentre as quais se ressaltam: florestas sustentáveis e certificadas; experiência no processamento de biomassa florestal; indústrias de grande porte e preparadas para operar com diversos tipos de processos e equipamentos industriais e interesse na inovação tecnológica de bioprodutos e de bioenergia, a fim de manter e ampliar sua competitividade econômica.

Com isso, diversas fábricas de celulose e papel abrangem biorrefinarias, nas quais produzem biomateriais (papel e celulose), bioprodutos (terebintina e *tall oil*) e bioenergia (queima do licor negro e biomassa, gerando vapor e energia elétrica). A produção de biocombustíveis como o bio-óleo, a lignina e o metanol apontam novos potenciais para o setor. Ainda assim, existem inúmeras possibilidades de ampliar o conceito de biorrefinaria florestal no setor de celulose e papel.

Nessa direção, o CGEE (2013) cita algumas tendências atuais em pesquisas nas linhas de biorrefinarias. No que tange à biomassa e aos resíduos florestais, podem ser reaproveitados para a produção de bio-óleo e gás de síntese; a lignina dissolvida no licor negro pode ser extraída e utilizada como matéria-prima ou como combustível. Além disso, existe a possibilidade de se obter outros tipos de produtos, como, por exemplo, nanocristais de celulose, álcoois, biopolímeros, xilitol e dimetil-éter.

Foelkel (2012) ressalta o fato de o conceito de biorrefinaria ser recente, o que ainda requer novas pesquisas e perspectivas de mercado, a fim de entender as possibilidades de produção e de mercado que se apresentam, tanto dentro das indústrias, quanto fora delas, estabelecendo-se rotas competitivas dentro do setor de celulose e papel.

De acordo com Villaroel (2011), o aumento no preço do petróleo e das exigências ambientais podem acelerar a consolidação das biorrefinarias na área de celulose e papel. Além disso, o autor destaca o potencial de inserção dessas novas tecnologias, especialmente, se forem acopladas às indústrias de celulose sem prejudicar as propriedades finais da polpa celulósica ou provocar mudanças no processo.

1.1.2. Polpação kraft

O termo polpação refere-se a processos que transformam um material lignocelulósico em um estado fibroso, no qual recebe o nome de polpa celulósica (SMOOK, 2013). Os processos de produção dessa polpa se resumem a rotas químicas, térmicas ou mecânicas, as quais dependem da disponibilidade de recursos e das propriedades desejadas para o produto final.

Desenvolvida na Alemanha, por C. F. Dahl, em 1879, a polpação kraft constitui um processo químico, cujo principal atrativo é a produção de uma polpa celulósica de alta resistência mecânica, daí, o nome kraft, que, nos idiomas alemão e sueco, significa "forte" (ASSUMPÇÂO et al., 1988; LINDSTROM, 1997). Além dessa qualidade, o processo kraft possui outras vantagens, tais como a flexibilidade no tipo de matéria-prima processada e a boa eficiência na recuperação de energia e de reagentes químicos consumidos ao longo do processo. A Figura 2 apresenta esquematicamente o ciclo do processo de polpação kraft.,

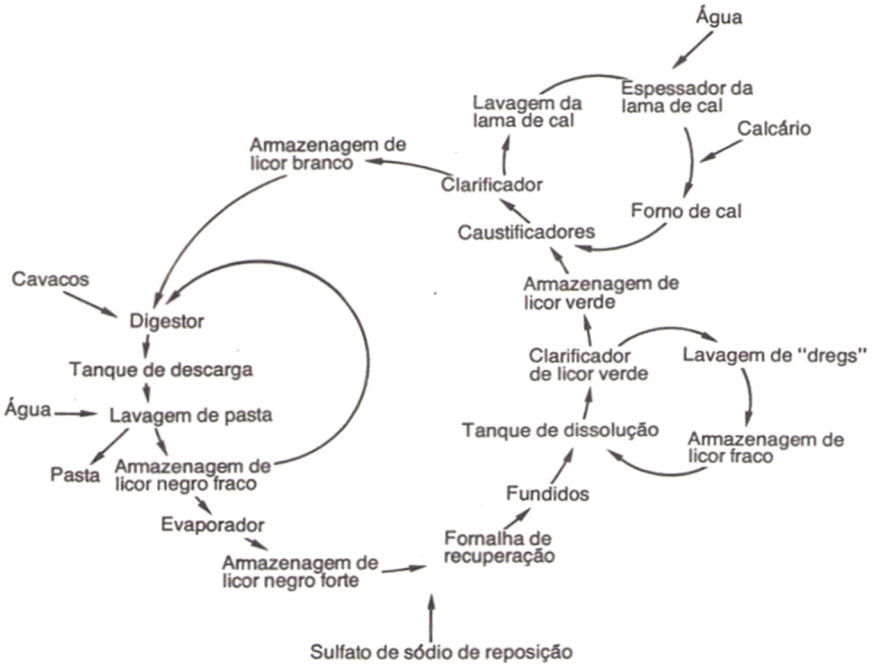


Figura 2. Fluxograma do processo de polpação kraft

Fonte: Assumpção et al. (1988)

Nesse processo de produção de polpa celulósica, a madeira é tratada com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) e de sulfeto de sódio (Na_2S), sob temperatura, pressão e tempo controlados, visando à dissolução da lignina e a consequente individualização das fibras, objetivando preservar ao máximo a fração de carboidratos.

O licor de cozimento é formado principalmente de hidróxido de sódio e de sulfeto de sódio, além de conter sais e Elementos Não-Processáveis (NPEs) em pequenas quantidades, considerados inertes do ponto de vista reacional. Por constituírem eletrólitos fortes, os reagentes químicos dissociam-se completamente em água, de acordo com o que se apresenta nas Reações 1, 2 e 3, listadas a seguir. Assim, formam-se os íons hidróxido (OH^-) e os íons hidrossulfeto (HS^-), os principais agentes de deslignificação (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

$$NaOH + H_2O \leftrightarrow Na^+ + OH^- + H_2O \qquad \text{(Reação 1)}$$

$$Na_2S + H_2O \leftrightarrow S^{2-} + H_2O + 2Na^+ \qquad \text{(Reação 2)}$$

$$S^{-2} + H_2O \leftrightarrow OH^- + HS^- \qquad \text{(Reação 3)}$$

A cinética de deslignificação do processo kraft pode ser dividida em três etapas distintas. A primeira caracteriza-se como um processo de extração, em que são dissolvidos cerca de 15% a 25% da lignina e, aproximadamente, 50% do álcali efetivo é consumido nas reações de neutralização dos extrativos e de carboidratos de baixa massa molar. Consiste em uma fase rápida e ocorre a temperaturas inferiores às de polpação (140ºC), predominantemente, na impregnação dos cavacos com licor de cozimento (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

Na sequência, a temperaturas superiores a 140ºC, inicia-se o estágio principal de remoção de lignina, identificado pelo aumento significativo da taxa de deslignificação, a qual se relaciona diretamente com a concentração de OH^- e HS^- e com a temperatura. Ademais, a taxa de deslignificação diminui à medida que a concentração de lignina dissolvida aumenta. Estima-se que ao final dessa fase, entre 70% e 90% da lignina seja solubilizada (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

A última etapa, denominada de deslignificação residual, caracteriza-se pelo aumento considerável na degradação de carboidratos e no consumo de álcali ativo. Por isso, é comum encerrar o cozimento dentro de um padrão de lignina residual de 2% a 5% do teor original na madeira, evitando-se, assim, perdas significativas de carboidratos. Ao final do processo de polpação, espera-se que sejam degradados cerca de 80% da lignina, 50% de hemicelulose e 10% de celulose (ASSUMPÇÃO et al. 1988; SMOOK, 2013).

Nas indústrias, utilizam-se, em excesso, os reagentes químicos, a fim de manter as condições de polpação uniformes ao longo do cozimento, visto que, por exemplo, o íon hidróxido mantém o pH do meio reacional básico, deslocando o equilíbrio das Reações 1, 2 e 3

para a “direita”, favorecendo a formação das espécies químicas responsáveis pela deslignificação (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

Segundo Smook (2013), ao manter o meio reacional básico e relação licor: madeira adequados, evita-se a redeposição dos fragmentos de lignina nas fibras celulósica. Os fragmentos permanecem solúveis em água e são facilmente removidos na etapa de lavagem da polpa marrom.

Além disso, a aplicação do sulfeto de sódio traz diversos benefícios para a polpação. Rydholm (1965) demonstra os benefícios de utilizar o sulfeto de sódio comparando-o com o processo soda, no qual se utiliza apenas o hidróxido de sódio como reagente químico. Os rendimentos e as resistências da polpa celulósica obtida são elevados, quando se aplicam concentrações acima de 15% de sulfeto, em que, acima de 25%, não foram registrados grandes benefícios.

De acordo com Klock, Andrade e Hernandez (2013) o sulfeto de sódio aprimora a etapa de cozimento em diversos aspectos, como, por exemplo: no aumento da penetração do licor de cozimento no interior dos cavacos promovendo maior uniformidade na etapa de polpação; no fato de atuar diretamente na velocidade e eficácia da deslignificação; na preservação de carboidratos na polpa final; no aumento de rendimento de polpação e no benefício que traz às propriedades mecânicas da polpa final.

Como em todo processo industrial, há sempre a busca por melhorias, a fim de atrelar qualidade a baixos custos. Assim também funciona na indústria de celulose e papel, na qual são comuns modificações no processo kraft, como, por exemplo, no pré-tratamento de cavacos e nas mudanças nas tecnologias de cozimento, como o *Lo-solids*® e o *Compact Cooking*™. Além disso, aditivos também podem ser inseridos no processo de polpação, com o intuito de, entre outras coisas, aumentar a velocidade das reações de deslignificação, elevar os rendimentos de polpação e promover a economia de insumos.

Ao final do processo de polpação, submete-se a massa oriunda do digestor a uma etapa de lavagem, a fim de remover, com eficiência, os compostos degradados da madeira e os reagentes químicos residuais, obtendo-se, assim, a polpa celulósica. Essa polpa possui um teor de lignina residual, o qual é expresso pelo número *kappa* e, em virtude de seu uso final, a polpa celulósica pode ser submetida ao processo de branqueamento, elevando-se sua alvura e obtendo-se uma polpa branqueada sem grandes perdas de carboidratos.

1.1.3. Recuperação química do processo kraft

A etapa de recuperação química do processo kraft é importante para a viabilidade operacional de unidade industrial de produção de polpa celulósica e consiste basicamente no processamento do licor negro buscando atingir os seguintes objetivos:

- Recuperar reagentes químicos utilizados no processo;
- Produzir energia para operar a fábrica, em forma de vapor superaquecido e energia elétrica (caldeira de recuperação e turbogeradores);
- Reduzir os efluentes líquidos e gasosos, ou seja, minimizar a poluição da atmosfera e de cursos de água.

Ao final do processo de polpação, o licor negro coletado encontra-se diluído, apresentando teor de sólidos na faixa de 14% a 17%. O licor negro apresenta baixo poder calorífico, por isso, submete-se a uma série de evaporadores de múltiplo-efeitos, cujo objetivo é concentrar o valor dos teores sólidos acima de 60% (HOUGH; GREEN, 1992). Em virtude dos compostos orgânicos presentes no licor, o poder calorífico da mistura eleva-se à medida que aumenta o teor de sólidos, o que se demonstra na Figura 3. Cardoso (1998) comenta que em concentrações a partir de 60%, o licor negro igniza-se ao ser injetado nas caldeiras de recuperação.

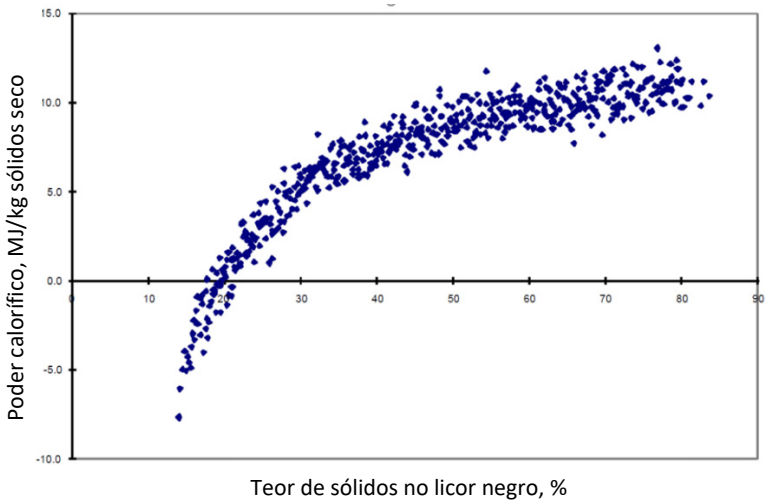


Figura 3. Influência do teor de sólidos no poder calorífico do licor negro

Fonte: Gullichsen, Fogelholm (2000)

Nesse panorama, em fábricas modernas de produção de polpa celulósica, é comum concentrar o licor negro entre 75% e 85%. Neste nível de concentração, em função das característica do licor negro, este deve ser mantido a temperatura elevadas e tanques pressurizados de forma a manter o licor abaixo dos limites de bombeamento (300 cP a 500 cP de viscosidade) (Figura 4) (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

Incrustações são registradas nas placas de troca térmica dos evaporadores de múltiplos efeitos, em concentrações entre 45% e 60%, faixa na qual se atinge o limite de solubilidade dos sais. Desse modo, evaporadores de alta concentração operam em ciclos, de forma a remover com eficiência as precipitações e as incrustações através da lavagem.

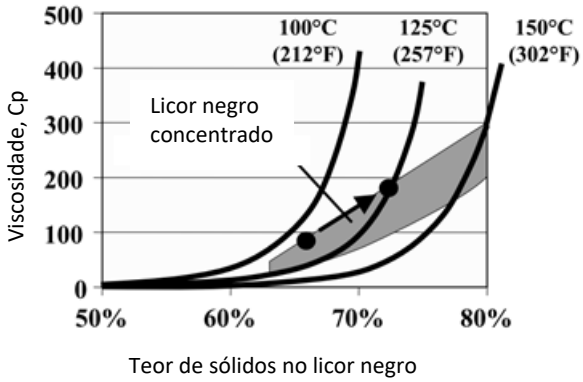


Figura 4. Viscosidade do licor negro em função do teor de sólidos e temperatura
Fonte: Adaptado de Clay (2016)

De acordo com Golike *et al.* 1998 apud Andreuccetti (2010), os principais sais precipitados são a burqueíta, o sulfato de sódio e o carbonato de sódio. As incrustações são diminuídas, quando se misturam as cinzas precipitadas da caldeira de recuperação ao licor negro. Nilsson (2012) comenta que esse procedimento previne, até certo ponto, as incrustações nos corpos de evaporação. Ao misturar as cinzas com o licor negro, formam-se cristais de sais inorgânicos. Esses cristais, uma vez formados, reduz-se, a precipitação e a cristalização nas superfícies das placas de troca térmica dos evaporadores.

Ao final da etapa de evaporação, obtêm-se licor negro concentrado, gases não condensáveis, condensado limpo e contaminado. Os gases são incinerados, a fim de se reduzir os compostos em formas menos nocivas ao meio ambiente; já o condensado limpo é reutilizado, na fábrica, como água para o processo; o contaminado submete-se à etapa de extração de gases, se produz o condensado, que é reutilizado. Os gases extraídos, conhecidos como *stripped-off-gas* (SOG) são incinerados e contêm metanol e compostos reduzidos de enxofre, além de outros contaminantes.

O licor negro concentrado, proveniente dos evaporadores de múltiplo efeito, é alimentado nas caldeiras de recuperação. O propósito das caldeiras de recuperação é incinerar os compostos orgânicos, com o intuito de produzir energia, de formar carbonato de sódio e de reduzir os compostos inorgânicos (basicamente, sulfatos) a sulfetos de sódio.

Nesse panorama, o calor gerado é utilizado para gerar vapor superaquecido, direcionado aos turbo geradores, a fim de produzir energia elétrica e vapor de baixa e média pressão para o próprio processo. Nessa fase, também adiciona-se sulfato de sódio, com o objetivo de repor as perdas geradas durante o procedimento (ASSUMPÇÃO et al., 1988).

O produto que resta no fundo da caldeira de recuperação, conhecido como s*melt*, é composto, basicamente, de carbonato e de sulfeto de sódio (Na_2CO_3, Na_2S), contendo também pequenas proporções de impurezas. Após todo o processo, o *smelt* segue para os tanques de dissolução (etapa de diluição com água) a fim de formar o licor verde (HOUGH; GREEN, 1992). Em sequência, o *smelt* passa pela clarificação que corresponde a uma etapa de decantação para remoção dos "Dregs", composto basicamente por óxido de cálcio, sílica, sulfitos metálicos (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

Basicamente, a caustificação consiste no tratamento do licor verde com óxido de cálcio (CaO), para recuperar o hidróxido de sódio e regenerar o licor branco. O óxido de cálcio, na presença de água (H_2O), forma hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), que reage com o carbonato de sódio formando hidróxido de sódio e carbonato de cálcio ($CaCO_3$). As reações estão apresentadas a seguir (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000):

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad \text{(Reação 4)}$$

$$Ca(OH)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 + 2NaOH \qquad \text{(Reação 5)}$$

Ao final da reação, o carbonato de cálcio precipita-se e separa-se na etapa de clarificação do licor branco, dentro dos tanques de decantação. O carbonato de sódio é queimado nos fornos de cal regenerando-se, assim, o óxido de cálcio, o qual é reutilizado no processo de recuperação, conforme apresentado na Reação 6, a seguir (ASSUMPÇÃO et al., 1988):

$$CaCO_3 \xrightarrow{\Delta} CaO + CO_2 \qquad \text{(Reação 6)}$$

O licor branco regenerado contém o sulfeto de sódio proveniente de reações da caldeira de recuperação e do hidróxido de sódio, resultante das etapas de caustificação, em determinadas concentrações. O licor branco recuperado é reutilizado nas etapas de polpação, nas quais, em determinados casos, adiciona-se o hidróxido de sódio para repor as perdas de processo (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

1.1.4. Geração de condensado e formação de contaminantes

No processo kraft de produção de polpa celulósica, geram-se quantidades expressivas de condensados, provenientes da condensação de gases dos evaporadores de múltiplo efeito e de gases do tanque de descarga do digestor. Esses condensados possuem temperaturas elevadas e possuem baixo teor de sólidos, tornando a sua reutilização, na fábrica, economicamente interessante, em termos de conservação e reuso de água e de energia. No entanto diversos grupos de compostos contaminantes, presentes, inicialmente, na matéria-prima, ou formados como subprodutos, durante o processo de polpação, foram registrados em algumas correntes de condensado, inviabilizando sua reutilização direta nas fábricas (NCASI, 2008).

Na maioria das fábricas de polpa celulósica, segregam-se os condensados no interior dos corpos de evaporação. Segundo *National Coucil for Air and Stream Improvement* - NCASI (2008), separam-se os condensados através da condensação dos gases a diferentes temperaturas, fracionando o condensado de cada efeito, permitindo-se, assim, obter condensado em diferentes teores de contaminação. Os condensados mais limpos, provenientes dos primeiros efeitos podem ser reutilizados diretamente na fábrica, como, por exemplo, nos lavadores de polpa marrom e na caustificação. Em contraste, os condensados mais "sujos", conhecidos por condensados contaminados contêm elevadas concentrações de compostos orgânicos voláteis e compostos reduzidos de enxofre os quais devem ser tratados antes de ser reaproveitados na fábrica (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009).

Os compostos reduzidos de enxofre (TRS, *Total Reduced Sulfur*) consistem em subprodutos formados durante o processo de polpação, resultantes, principalmente, do uso do sulfeto de sódio na polpação alcalina. Além disso, são malcheirosos e, em determinadas concentrações, tóxicos e nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Representados principalmente pelo sulfeto de hidrogênio e pelas mercaptanas, a sua formação está diretamente relacionado ao nível de enxofre do licor de cozimento e à quantidade de grupos metoxílicos

(Figura 5) presentes na lignina da matéria-prima (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013).

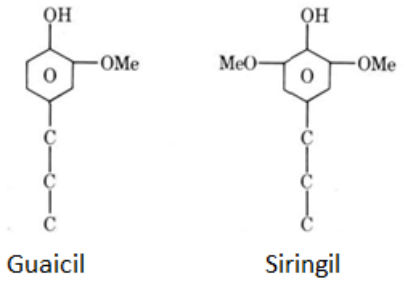
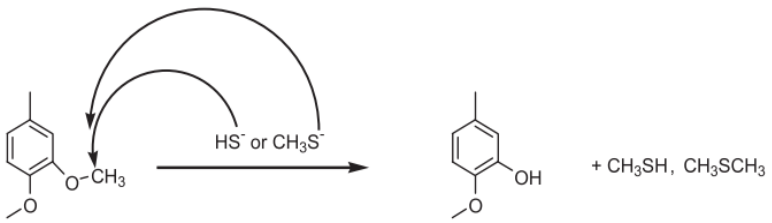


Figura 5. Unidades fenólicas de lignina: grupos guaiacil e siringil
Adaptado de Karnofski (1975).

Os principais TRSs, oriundos do processo kraft de polpação, representam-se a seguir, assim como o limite de percepção de odor (em partes por bilhão, ppb), que indica o nível de concentração de uma substância no ar, a partir do qual ela passa a ser perceptível pelo olfato humano (KARNOFSKI, 1975).

- Sulfeto de hidrogênio (H_2S) – 0.4 a 5 ppb;
- Metil mercaptana (CH_3SH) – 2 a 3 ppb;
- Dimetil sulfeto (CH_3SCH_3) – 7,2 ppb;
- Dimetil dissulfeto (CH_3SSCH_3) – 0,17 ppb.

Ek, Gellerstedt e Henriksson et al. (2009) e Silva et al. (2001) demonstraram a reação primária, a qual forma compostos reduzidos de enxofre, que envolvem a clivagem dos grupos metoxílicos da lignina pelos íons HS^-, formando-se a metil mercaptana e a estrutura catecol correspondente. Na sequência, a metil mercaptana pode reagir novamente, clivando outro grupo metoxílico para formar o dimetil sulfeto (Reação 7, adaptada de Ek, Gellerstedt e Henriksson (2009)).



(Reação 7)

A formação de dimetil sulfeto depende da concentração de metil mercaptana, por isso, a relação metil mercaptana/dimetil sulfeto decresce no correr do cozimento, mas, ainda assim, se mantém acima de 1. Ambos os compostos são voláteis e, quando expostos ao ar (O_2), podem sofrer reações de oxidação, gerando o dimetil dissulfeto (Reação 8) (KARNOFSKI, 1975).

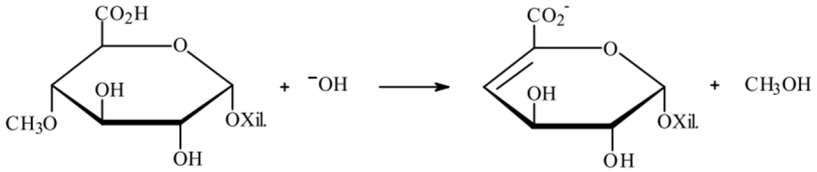
$$2\,CH_3S^- + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \leftrightarrow (CH_3)_2S_2 + 2\,OH^- \qquad \text{(Reação 8)}$$

Já o sulfeto de hidrogênio constitui-se diretamente da reação dos íons HS^- com a água. Apesar de a reação tender a formar íons HS^- (Reação 9), ela é reversível, permanecendo em equilíbrio e produzindo determinada quantia de sulfeto de hidrogênio (KARNOFSKI, 1975).

$$HS^- + H_2O \leftrightarrow H_2S + OH^- \qquad \text{(Reação 9)}$$

No que se refere aos subprodutos do processo kraft, os compostos orgânicos voláteis constituem-se em quantidades mais expressivas do que os compostos reduzidos de enxofre, além de abarcar uma variedade de tipos, tais como álcoois, aldeídos, acetonas, terpenos, e fenólicos (NCASI, 2008).

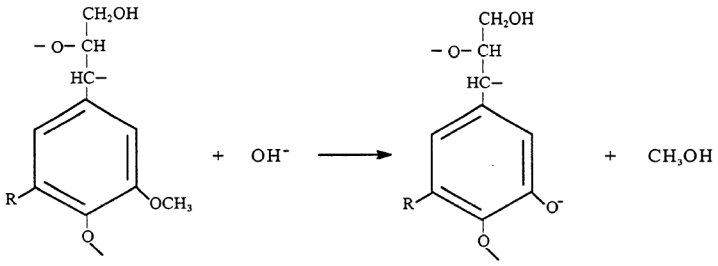
Nesse contexto, o metanol representa a maior fração de compostos orgânicos voláteis e é formado, predominantemente, na etapa de cozimento da madeira, por meio da hidrólise alcalina dos ácidos 4-O-metilglucorônico das xilanas (hemicelulose), conhecida, também, como desmetilação (Reação 10, adaptada de Silva et al. (2001)). Essa reação depende das condições de cozimento (temperatura e pressão), do teor de hidroxilas e da força iônica (SILVA, 2001)



(Reação 10)

Nesse panorama, consumir 100% dos ácidos 4-O-metilglucorônico das xilanas pode resultar na formação de 40% e 75% de todo metanol gerado. O restante adquire-se através da desmetilação da lignina, além de uma fração, que é naturalmente liberada pela madeira. A desmetilação da lignina (Reação 11, adaptada de Zhu et al. (1999)) pode ocorrer também nas

etapas de evaporação e de armazenamento do licor negro, representando de 20% a 35% do metanol formado (ZHU et al., 1999, 2000).



(Reação 11)

Palmeiras, (2010) afirma que a reação de desmetilação da lignina ocorre em menor escala devido à energia de ativação ser maior que aquela usada para produzir compostos de enxofre. Outro fator limitante consiste na baixa quantidade de grupos metoxílicos da lignina que podem sofrer desmetilação (SARKANEN, 1963 apud ZHU et al., 1999).

Os outros compostos orgânicos constituem-se, porém em quantidades menos expressivas, tais como o etanol, formado por reações de glicólise em condições anaeróbicas, durante a estocagem da matéria-prima e as cetonas, predominantemente, acetona e metil-etil-cetona, obtidas pela degradação de hemiceluloses na polpação (KARNOFSKI, 1975).

Dentre os compostos voláteis, os terpenos, derivados dos extrativos da madeira, presentes originalmente nela ou formados ao longo do processo de polpação por outros terpenos, variam de acordo com a matéria-prima. Chegam, também, a representar concentrações mínimas em polpação de folhosas, e até 2,5% do condensado do digestor em polpação de coníferas, segundo Blackwell et al. (1979).

Ressalta-se que a composição química dos condensados não é fixa e depende diretamente das características operacionais do processo de polpação (carga alcalina, sulfidez e temperatura), da matéria-prima (espécie, idade, composição química) e de equipamentos utilizados no processo.

1.1.5. Tratamento de condensado contaminado

Nesse panorama, os condensados contaminados possuem compostos orgânicos voláteis e compostos reduzidos de enxofre que contribuem significativamente para a poluição de efluentes líquidos, na forma de demanda bioquímica de oxigênio e para a poluição atmosférica, devido à toxidade e ao odor. Esses condensados podem conter cerca de 7kg a 10 kg de demanda bioquímica de oxigênio e 1kg a 2 kg de compostos reduzidos de enxofre, por

tonelada de polpa celulósica produzida. Por esse motivo, dentre outros, os condensados são coletados e tratados em uma etapa de extração de gases, a fim de diminuir a fração de contaminantes enviadas às estações de tratamentos de efluentes (BURGESS, 1993).

O tratamento dos condensados contaminados efetua-se em equipamentos conhecidos por *strippers*, os quais operam similarmente a uma coluna de destilação em que se utiliza vapor como fonte de aquecimento. O produto de topo (fração de contaminantes) é incinerado em caldeiras de recuperação ou em fornos de cal e, a água condensada, coletada e reutilizada no processo (SMOOK, 2013).

Essa extração de gases por colunas de *stripper* consiste em um dos tratamentos aceitos pela Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA, *Environmental Protection Agency*). Em geral, as fábricas construídas ou ampliadas, após 1980, possuem esse sistema incorporado ao seu cotidiano de produção. Os gases gerados possuem poder calorífico da ordem de 500 kJ/kg, sendo facilmente incinerados e podendo ser utilizados como combustível alternativo para as caldeiras de recuperação, para incineradores e para fornos de cal (BURGESS, 1993).

De acordo com Burgess (1993), os objetivos da extração de gases são:

- Atender às normas ambientais;
- Reduzir emissões de TRS;
- Produzir gás apropriado para queima;
- Gerar condensado limpo para reutilização na fábrica.

Em geral, os contaminantes possuem ponto de ebulição inferiores ao da água e são obtidos como produto de topo das colunas de *stripper*, denominado de *stripped-off-gas* - SOG. Segundo Wachs (1998), uma composição típica seria: 40% a 55% de metanol; 2% a 8% de álcoois; 2% a 8% de cetonas; 1% a 3% de TRS, 1% a 2% de aminas, 1% a 6% de terpenos e 40% a 50% de água.

No que se refere à extração de gases dos *strippers*, a Figura 6 ilustra a tendência da eficácia da extração de acordo com a relação vapor de aquecimento e condensado, para uma coluna de 10 pratos. Atualmente, a eficiência de separação do *stripper* encontra-se acima de 90% e, os números de pratos, de 15 a 30 (EK; GELLERSTEDT; HENRIKSSON, 2009). Segundo Burgess (1993), é comum aplicar-se uma carga de 20% de vapor para cada tonelada

de condensado. Nessas condições, a remoção de TRS e de metanol pode chegar a valores acima de 98% e 95%, respectivamente.

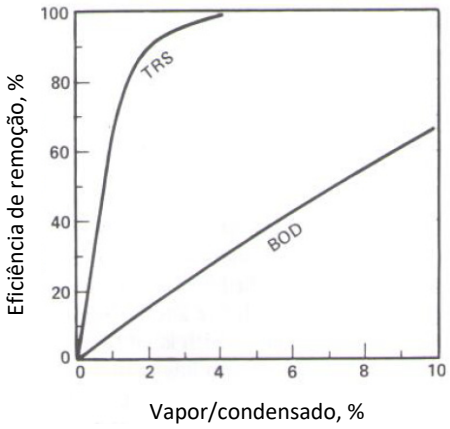


Figura 6. Eficiência de extração de gases (*stripper*)
Adaptado de Green; Hough (1992)

O poder calorífico do SOG relaciona-se, diretamente, ao teor de água, o que faz as indústrias concentrar o metanol a valores tipicamente de 50% a 60%. Porém a alta concentração e variação de água presente nessa corrente, pode acarretar problemas na etapa de incineração do gás. Em função disso, muitas indústrias aderiram a um sistema de condensação de SOG seguido de uma etapa de destilação (coluna de retificação de metanol ou coluna de metanol), reduzindo o teor de água para valores aproximados de 20% (BAJPAI, 2016; NORBERG; TÖRMÄLÄ; LUNDQVIST, 2014).

O produto liquefeito na coluna de metanol denomina-se metanol retificado, sobre o qual, Bajpai (2016), afirma possuir, aproximadamente, 20% a mais de poder calorífico, quando comparado ao SOG, demandando, apenas, de 1% a 2% do consumo de vapor total da coluna de *stripper*. Todavia o autor também discute que esse processo, quando analisado apenas nos benefícios energéticos não é muito atraente, economicamente, porém traz benefícios para a operação, elevando-se a confiabilidade e a segurança do processo, viabilizando também o armazenamento.

1.1.6. Formação e purificação de metanol celulósico

A purificação do metanol celulósico tornou-se uma alternativa interessante, decorrente, tanto da quantidade gerada, como também pelo questionamento se a utilização como combustível é a alternativa mais benéfica ao setor celulósico.

Autores como e Zhu et al. (2000) e Palmeiras (2010) determinaram, experimentalmente, a geração de metanol celulósico utilizando métodos analíticos para determinação e quantificação de metanol celulósico presente no licor negro que se baseiam em técnicas de cromatografia gasosa em sistema *headspace*.

Palmeiras (2010) demonstrou que a formação de metanol celulósico eleva-se conforme o aumento do tempo de polpação estando relacionado com o teor de lignina dissolvida no licor negro. Avaliando-se polpação da espécie do híbrido de *Eucalyptus grandis x Eucalyptus urphylla* e de *Pinus taeda*, a autora conclui que o potencial de geração de metanol foi de 0,93 a 3,95 kg por tonelada de madeira processada, sendo este, em função da capacidade produtiva do digestor.

Zhu et al. (2000) avaliou a formação de metanol celulósico em diversas espécies e em diferentes condições de polpação. Foram registrados valores de 4,3 a 15 kg por tonelada de polpa celulósica. O autor demonstra que a formação de metanol, ao longo do tempo não é uma relação linear sendo a formação influenciada positivamente pelo aumento do tempo de polpação, temperatura e álcali ativo, ou seja, quanto menor o número kappa, maior a geração de metanol. A Figura 7 apresenta a formação de metanol em kg por tonelada absolutamente seca (tsa) de polpa celulósica para uma polpação de *Pinus* (18% de álcali ativo e 30%de sulfidez).

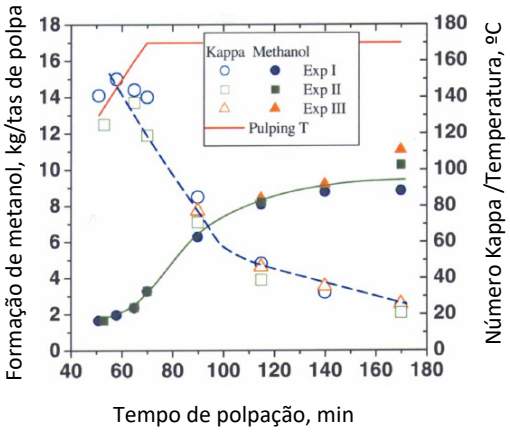


Figura 7. Perfil de formação de metanol em polpação kraft convencional
Adaptado de Zhu et al. (2000)

Niemelä (2004) concluiu, por meio de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa, que o metanol retificado possui mais de 150 compostos, incluindo os orgânicos, os de enxofre e os de nitrogênio. O autor reafirma que essa alta contaminação resulta em uma

baixa qualidade do metanol para outras aplicações industrias, por isso, é utilizado apenas como combustível.

Existem diversos processos desenvolvidos para purificar metanol em operação, porém, em virtude da composição química, o metanol celulósico possui algumas particularidades que inibem a separação direta por destilação, tais como: formação de azeótropos, entre o metanol e o dimetil dissulfeto e a presença de compostos de enxofre e de nitrogênio ionizáveis que, em virtude de seu pH, podem permanecer na forma dissociada. Quando compostos químicos estão dissociados, não exercem pressão de vapor, dificultando a sua remoção por técnicas de destilação (A.H LUNDBERG SYSTEMS LIMITED, 2010).

Nesse sentido, A.H. Lundberg Systems Limited (2010) propõem um sistema de purificação de metanol celulósico, baseado em duas colunas de destilação, em série, com um sistema de decantação e de acidificação sendo o metanol purificado obtido (Figura 8).

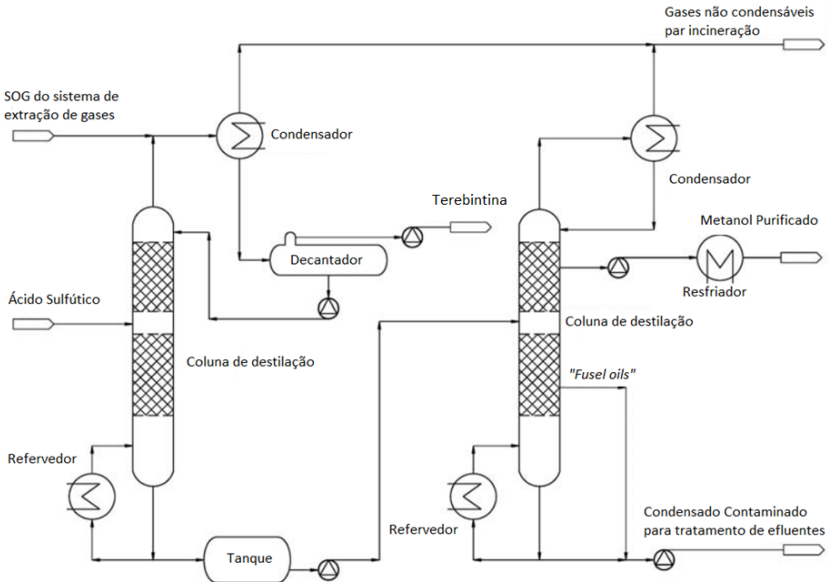


Figura 8. Sistema de purificação de metanol celulósico 01

Adaptado de Jensen, Ip e Percy (2012)

A decantação remove possíveis terpenos, que não foram retirados, anteriormente, no processo de recuperação, em face que os terpenos são quase que totalmente imiscíveis no metanol. A acidificação ilustrada na primeira coluna é utilizada para corrigir o pH da mistura e remover, de forma controlada, os compostos ionizáveis como a sulfeto de hidrogênio, metil mercaptana, amônia. Com isso, a primeira coluna extrai os componentes mais leves e a segunda coluna os compostos mais pesados, sendo que obtém-se o metanol purificado em um ponto intermediário da segunda coluna de destilação, enquanto que o "*fusel oils*", representar por

álcoois e cetonas e condensado contaminado gerado segue para as estações de tratamento de efluentes (JENSEN, IP e PERCY, 2012).

Norberg et al. (2014) comenta que a acidificação, ainda, pode ser implementada t antes da coluna de *stripper*, reduzindo, desse modo, a quantidade de amônia que é arrastada para o SOG. O autor ressalta, também, que a acidificação pode trazer problemas de corrosões e entupimentos nas tubulações, visto que o ácido, quando em contato com os extrativos da madeira, os TRS e outros compostos presentes no condensado, podem resultar em reações de polimerização.

A patente desenvolvida por FPINNOVATIONS (2014) cita que o sistema de purificação de A.H. Lundberg Systems Limited (2010), dificilmente atinge os níveis de purezas de metanol celulósico exigidos nas especificações descritas pelo *International Methanol Producers & Consumers Association* (IMPCA), em função dos contaminantes de enxofre e nitrogênio presentes no modelo.

A patente, apresentada esquematicamente na Figura 9 faz uso de agentes oxidantes (hipoclorito) ou agentes precipitantes (sulfato férrico e óxido de cálcio), após a primeira coluna de destilação, visto que podem auxiliar na eficiência de separação. Contudo, apesar desse dado positivo, ainda foram registradas quantidades significativas de contaminantes no metanol produzido.

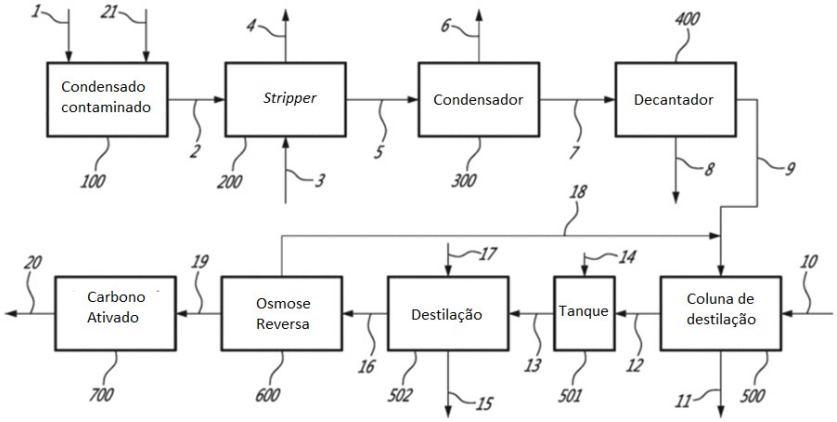


Figura 9. Sistema de purificação de metanol celulósico 02

Adaptado de FPINNOVATIONS (2014)

Visando à purificar o metanol celulósico para padrões comerciais, FPINNOVATIONS (2014) desenvolveu um sistema de purificação adicional, constituído de membranas em processo de osmose reversa e em tratamento com carbono ativado.

De acordo com o autor, a etapa de osmose reversa consegue remover 95% das impurezas e a de carbono ativado, 97% delas. Nessa configuração, o metanol atinge as especificações exigidas pelo IMPAC: pureza mínima de 99,85% em massa seca de metanol, contendo, no máximo, 30 mg/kg de acetona e de 0,5 mg/kg de enxofre.

INVICO METANOL AB (2015) propõe outro sistema de purificação, que envolve, dentre outros processos, colunas de destilação, colunas de extração, acidificação, lavagem com solvente orgânico não polares e tanques de mistura (Figura 10).

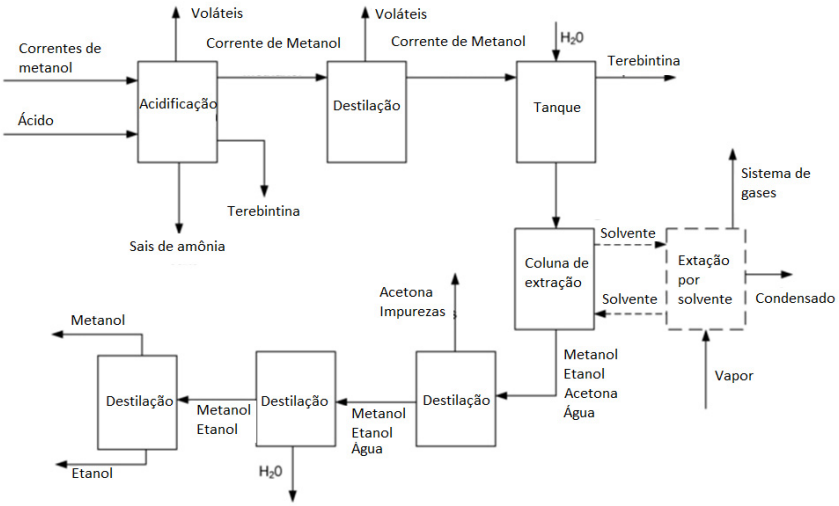


Figura 10. Sistema de purificação de metanol celulósico 03.
Adaptado de INVICO METANOL AB (2015).

Além destes, existem outros usos para o SOG que o metanol celulósico para produção de subprodutos, mesmo com contaminantes. Wachs (1998) cita um método em que o SOG é tratado como um catalisador, na presença de um agente oxidante, por um tempo pré-determinado, de forma a converter o metanol em formaldeído. Ainda outra configuração, descrita por Jemaa et al. (2010), objetiva utilizar o SOG para produzir dióxido de cloro, composto utilizado como agente na etapa de branqueamento da polpa celulósica.

1.1.7. O metanol e suas aplicações

O metanol constitui um álcool de massa molar de 32,04 g/mol, com ponto de ebulição de 64,7ºC a 760 mmHg e encontra-se, em estado líquido, nas condições normais de temperatura e pressão, além de possuir um caráter altamente inflamável devido a sua função orgânica.

Ademais, o metanol é completamente solúvel em água e mantém-se estável, quando estocado e transportado corretamente (ARAUCÁRIA NITROGENADOS S/A, 2013).

Esse álcool é considerado tóxico, quando inalado ou em contato com a pele, devido à reação de metabolização no organismo, a qual produz ácido fórmico e formaldeído, que provocam malefícios à saúde, agindo no sistema nervoso central e podendo levar a cegueira e, até, a morte. Nesse sentido, cuidados são necessários em seu manuseio ressaltando que é um liquido incolor, de chama também incolor e que ainda pode pegar fogo, mesmo quando misturado com altas taxas de água (ARAUCÁRIA NITROGENADOS S/A, 2013).

O metanol (CH_3OH) ou álcool metílico, por muito tempo, foi conhecido como álcool da madeira, no qual se relacionava o nome ao seu método de obtenção: por meio da destilação da madeira, na qual se adquiria o metanol como subproduto da produção de carvão vegetal. Atualmente, esse álcool é produzido, em sua maior parte, a partir da reação de gás de síntese (CO; H_2) oriundo do gás natural, como demonstrado por Clary (2013), através das seguintes reações:

$$\mathrm{CH_4} + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \qquad \text{(Reação 12)}$$

$$\mathrm{CO} + 2H_2 \rightarrow CH_3OH \qquad \text{(Reação 13)}$$

Afora sua utilização na indústria de celulose e papel, o álcool metílico possui diversas aplicações, sendo amplamente utilizado em indústrias químicas, destacando-se seu uso como reagente químico, como intermediário químico, como solvente e como combustível. É utilizado na produção de formaldeído e de ácido acético, empregados em variados segmentos industriais, tais como plásticos, tintas, materiais de construção, adesivos e solventes (CLARY,2013).

Especificamente, nas indústrias de papel e celulose, a produção de dióxido de cloro se dá, principalmente, a partir do metanol. Nelas, existem alguns processos que estão explicitados na Reação 14, uma equação global do *Solvay Process* (SUESS, 2010). Nesse sentido, A.H. Lundberg Systems Limited (2010) comenta que o metanol purificado poderia suprir a necessidade das indústrias de celulose, além de seu uso na produção do dióxido de cloro.

$$2\ \mathrm{NaClO_3} + CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow 2\ ClO_2 + H_2CO + H_2O + Na_2SO_4 \qquad \text{(Reação 14)}$$

No que se refere ao aspecto econômico, o Brasil consiste em um grande importador de metanol. De acordo com ANP (2016), a produção de biodiesel, a partir do metanol, teve uma expansão relevante entre 2006 e 2014 de 0,07 a 3,97 milhões de metros cúbicos de biodiesel. Dessa forma, pode-se dizer que o aumento da importação do metanol é reflexo do crescimento da produção de biodiesel, a qual utiliza o metanol como sua principal rota de síntese.

A Figura 11 compara a produção e importação de metanol no Brasil em toneladas por ano.

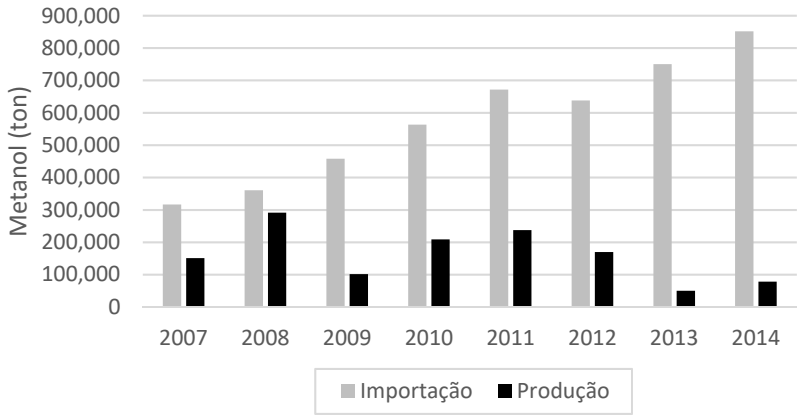


Figura 11. Produção e importação brasileira de metanol

Fonte: Alice Web (2016) e IBGE (2009-2016)

No final da década de 1970, surgiram as primeiras propostas de produção de biodiesel, nomenclatura genérica dada a combustíveis derivados de fontes renováveis, a soja e o girassol. Por isso, torna-se bem menos agressivo ao meio ambiente, se comparado aos combustíveis fósseis, não renováveis, já que possuem a capacidade de eliminar totalmente as emissões de dióxido de enxofre e de reduzir, em torno, de 50% a produção de fuligem, de monóxido de carbono e de hidrocarbonetos (SILVA; FREITAS, 2008).

O biodiesel se fortaleceu no Brasil entre 2002 e 2004, após a criação do Programa Brasileiro de Desenvolvimento Tecnológico do Biodiesel (PROBIODIESEL) e do Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), respectivamente. O primeiro possibilitou o desenvolvimento das tecnologias de produção desse novo combustível, analisando a viabilidade e a possibilidade da inclusão social advinda dele (LIMA, 2005). Já o segundo, concretizou a produção e o uso do biodiesel, visando a gerar, também, emprego e renda (MME, 2015).

A fim de explicitar como se constitui o processo de produção do biodiesel, apresentam-se informações relevantes sobre a transesterificação de óleos vegetais ou de gordura animal, procedimento usado com mais frequência nas indústrias de biodiesel (Figura 12). A reação

ocorre na presença de álcoois (metanol ou etanol) e catalisadores e, após a reação, obtém-se uma mistura de alquil ésteres (biodiesel) e, como subproduto, a glicerina. Os catalizadores dessa reação podem ser os ácidos (HCl; H_2SO_4), os enzimáticos (lipase), os básicos (KOH; NaOH), os óxidos metálicos e, até, os carbonatos, dentre os quais, o hidróxido de sódio é o mais utilizado devido ao seu baixo custo e ao seu alto rendimento (DEMIRBAS, 2008).

A reação de transesterificação apresenta-se a seguir:

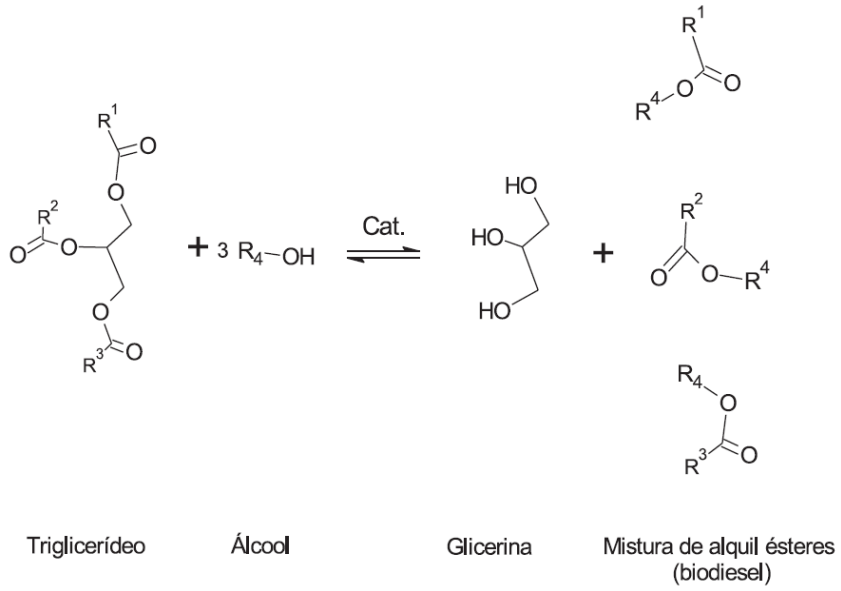


Figura 12. Reação de transesterificação com metanol
Fonte: LÔBO; FERREIRA; CRUZ, 2009)

De acordo com Gerpen et al. (2004) e Parente (2003), a produção do biodiesel, a partir do etanol, pode, eventualmente, ser mais vantajosa do que a partir do metanol, visto que o mercado do etanol já está consolidado no Brasil. Entretanto, do ponto de vista dos processos, a rota metílica apresenta vantagens quando comparada à rota etílica, tais como:

- O consumo de metanol no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que o do etanol anidro;
- Os equipamentos são consideravelmente menores na rota metílica, cerca de um quarto do volume dos usados na rota etílica;
- A estequiometria molar apresentada na rota metílica é 6:1, em vez de 9-12:1, em virtude da maior reatividade;
- Os tempos de reação são menores (cerca de metade do apresentado na rota etílica);
- O etanol forma um azeótropo com a água, elemento que precisa ser removido no reciclo, já que interfere no rendimento, o que aumenta o custo de purificação.

Em síntese, as misturas de etanol e metanol podem ser benéficas à reação de esterificação em virtude das condições de reação, do tipo de matéria-prima e dos catalisadores utilizados. De acordo com Issariyakul et al. (2007), o etanol possui propriedades superiores em termos de solvente; já o metanol, maior conversão visto sua maior reatividade. Outros trabalhos publicados, como os de Joshi et al. (2009), Lam e Lee (2011) e Silva et al. (2010) estudam a influência de misturas de metanol e de etanol na transesterificação e auxiliam nessa compreensão.

Referências

A.H LUNDBERG SYSTEMS LIMITED. *Methanol Purification Method And Apparatus*. Patent: International Publication Number: WO 2010/091492 A1. 19-08-2010.

ALICE WEB. *Sistema de Análise das Informações de Comércio Exterior*. Disponível em: < http://aliceweb.mdic.gov.br/>. Acesso em: 08/10/2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS - ANP. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis - 2016*. Ministério de Minas e Energia, Rio de Janeiro, 2016.

ARAUCÁRIA NITROGENADOS S/A. *Ficha de informações de segurança de produto químico - FISPQ*. 2013.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; PHILIPP, P.; CAHEN, R. *Polpação Química*. *Celulose e Papel - Tecnologia de fabricação de pasta celulósica*. Volume 1, 2ª ed, Capítulo 6. São Paulo:: Instituto de Pesquisas Tecnológicas - SENAI, 1988.

BAJPAI, P. *Pulp and Paper Industry: Energy Conservation*. Elsevier, 2016.

BASTOS, V. D. *Biorrefinarias, biocombustíveis e química renovável: revolução tecnológica e financiamento*. Revista do BNDES, v. 38, p. 85–138, 2012.

BLACKWELL, B. R.; MACKAY, W. B.; MURRAY, F. E.; OLDHAM, W. K. *Review of kraft foul condensates*. Tappi Journal, v. 62, n. 10, p. 31–37, 1979.

BURGESS, T. *The Basics of Foul Condensate Stripping.* Tappi Kraft Recovery Operations Short Course. Atlanta, GA, 1993

CARDOSO, M. *Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo "kraft", avaliando alternativas de processamento.* Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química (UNICAMP). Campinas, 1998.

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos - CGEE. *Eficiência Energética: recomendações de ações de CT&I em segmentos da indústria selecionados*. Série Documentos Técnicos, Setembro, n. 20, 2013.

CLARY, J. J. *The Toxicology of Methanol*. John Wiley & Sons, 2013.

CLAY, D. T. *Evaporation Principles & Black Liquor Properties*. 2016.

DEMIRBAS, A. *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. Springer, 2008.

EK, M.; GELLERSTEDT, G.; HENRIKSSON, G. *Pulping Chemistry and Technology*. Volume 2. Walter de Gruyter, 2009.

FOELKEL, C. *Novas alternativas para as fábricas kraft*. O Papel, p. 10–11, 08-2012.

FPINNOVATIONS. *METHOD FOR PRODUCING BIO-METHANOL AT PULP MILLS*. Patente: International Publication Number: WO 2014/201555 A1 24-12-2014.

GERPEN, J. VAN; SHANKS, B.; PRUSZKO, R.; CLEMENTS, D. *Biodiesel Production Technology Biodiesel Production Technology*. Subcontractor Report, 07-2004.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. *Chemical Recovery in the Alkaline Pulping Processes*. TAPPI, 1992.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.-J. *Papermaking and Technology: Chemical Pulping*. Fapet Oy, 2000.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. Relatório Anual 2016. São Paulo, 2016.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2007*. Produção da Pecuária Municipal, v. 26, n. 2, p. 1–165, 2009.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2008*. Produção da Pecuária Municipal, v. 27, n. 2, p. 1–209, 2010.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2009*. Produção da Pecuária Municipal, v. 28, n. 2, p. 1–208, 2011.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2010*. Produção da Pecuária Municipal, v. 29, n. 2, p. 1–183, 2012.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2011*. Produção da Pecuária Municipal, v. 30, n. 2, p. 1–185, 2013.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2012*. Produção da Pecuária Municipal, v. 31, n. 2, p. 1–188, 2014.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2013*. Produção da Pecuária Municipal, v. 32, n. 2 p. 1–160, 2015.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. *Pesquisa Industrial 2014*. Produção da Pecuária Municipal, v. 33, n. 2, p. 1–169, 2016.

INVICO METANOL AB. *Process for removal of sulphur from raw methanol*. Patent: Internation Publication Number: WO 2015/053704 A1. 16-05-2015.

ISSARIYAKUL, T.; KULKARNI, M. G.; DALAI, A. K.; BAKHSHI, N. N. *Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system*. Fuel Processing Technology, v. 88, n. 5, p. 429–436, 2007.

JEMAA, N.; PALEOGOU, M.; SACCIADIS, G.; BERRY, R. M. *Use of chemical pulp mill steam stripper off gases condensate as reducing agent in chlorine dioxide production*. Patent: US 2010/0263816 A1. 21-08-2010.

JENSEN, A.; IP, T.; PERCY, J. *Methanol purification system*. PEERS Conference, p. 2145–2152. Canada, 2012.

JOSHI, H.; TOLER, J.; MOSER, B. R.; WALKER, T. *Biodiesel from canola oil using a 1 : 1 molar mixture of methanol and ethanol*. European Journal of Lipid Science and Technology, v. 111, n. 5, p. 464–473, 2009.

KARNOFSKI, M. A. *Odor generation in the kraft process. Journal of Chemical Education*, v. 52, n. 8, p. 490, 1975.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S. DE. *Polpa e Papel*. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2013.

LAM, M. K.; LEE, K. T. *Mixed methanol-ethanol technology to produce greener biodiesel from waste cooking oil: A breakthrough for SO4 2-/SnO 2-SiO2 catalyst*. Fuel Processing Technology, v. 92, n. 8, p. 1639–1645, 2011.

LIMA, P. C. R. *BIODIESEL: Um novo combustível para o Brasil*. Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, p. 33, 2005.

LINDSTROM, M. E. *Some factors affecting the amount of residual phase lignin during kraft pulping.* Royal Insitute of Technology. Stockholm, 1997.

LÔBO, I.; FERREIRA, S.; CRUZ, R. *Biodiesel: quality parameters and analytical methods*. Química Nova, v. 32, n. 6, p. 1596–1608, 2009.

MARTIN, C. *Biorrefinaria industrial*. O Papel, v. 72, n. 3, p. 26–32, 2011.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA - MME. *Biodiesel*. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/perguntas.html>. Acesso em: 17/11/2015.

NATIONAL COUNCIL FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT - NCASI. *Additional kraft mill issues. Handbook of environmental regulations and controle*. Volume I, 2008.

NIEMELÄ, K. S*ulfur and nitrogen compounds in rectified methanol from foul condensate stripping*. International Chemical Recovery Conference, 2004.

NILSSON, E. L. *Study of Black Liquor Evaporator Fouling at Södra Cell Värö*, 2012.

NORBERG, A.; TÖRMÄLÄ, J.; LUNDQVIST, F. *Techniques for reducing intake of ammonia-nitrogen in strong gases and methanol to kraft recovery boilers*. Stockholm, 2014.

PALMEIRAS, L. P. S. *Quantificação de metanol celulósico obtido a partir de licor negro de processos kraft de polpação*. Dissertação (Mestrado em Recursos Florestais) - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba, 2010.

PARENTE, E. J. DE S. BIODIESEL : *Uma aventura tecnológica num país engraçado*. Tecbio, 2003.

RYDHOLM, S. A. *Chemical Pulping - Kraft Process*. Pulping Process. Intersicence Publishers, 1965.

SILVA, F. C.; CAVALCANTE, K. S. B.; LOUZEIRO, H. C.; et al. *Production of biodiesel from babassu oil using methanol-ethanol blends*. Eclética Quimica, v. 35, n. 1, p. 47–54, 2010.

SILVA, F. J.; GOMIDE, J. L.; COLODETTE, J. L.; OLIVEIRA FILHO, A. C. DE. *Efeito da redução da sulfidez, com adição de AQ, nas emissões poluentes e na qualidade da polpa kraft de eucalipto*. Assosiação Brasileira Técnica de Celulose e Papel - 34º Congresso Anual de Celulose e Papel. São Paulo 2001.

SILVA, P. R. F. DA; FREITAS, T. F. S. DE. *Biodiesel: o ônus e o bônus de produzir combustível*. Ciência Rural, v. 38, n. 3, p. 843–851, 2008.

SILVA JÚNIOR, F. G. *Biorrefinaria é conceito aplicável ao setor florestal*. Visão Agrícola, , n. 8, p. 45–49, 2008.

Sarkanen, K.V., Chirkin, G., and Hrutfiord, B.F. *Base-Catalyzed Hydrolysis of Aromatic Ether Linkages in Lignin: 1. The Rate of Hydrolysis of Methoxyl Groups by Sodium Hydroxide.* Tappi Journal, v. 46, n. 6, p. 375, 1963.

SMOOK, G. A. *Handbook for pulp & paper technologists*. 3rd ed. B.C.: Angus Wilde Publications Inc., 2013.

SUESS, H. U. *Pulp bleaching today*. De Gruyter, 2010.

VILLAROEL, R. *Energia da Celulose, desafios e oportunidades*. 2011.

WACHS, I. *Treating methanol-containing waste gas streams*. Patente: International Publication Number: WO 98/23360. 04-06-1998

ZHU, J. Y.; LIU, P. H.; YOON, S.-H.; CHAI, X.-S.; THOMAS, J. *Understanding Methanol Formation in Pulp Mills.* Institute of Paper and Science Technology. September, n. 801, 1999.

ZHU, J. Y.; YOON, S.-H.; LIU, P.-H.; CHAI, X.-S. *Methanol formation during alkaline wood pulping*. Tappi Journal, v. 83, n. 7, p. 1–13, 2000.

2. SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE UNIDADE DE EVAPORAÇÃO DE LICOR NEGRO DE POLPAÇÃO KRAFT

Resumo

As modernas indústrias de celulose são unidades de grande porte que possuem capacidade nominal de mais de 1,5 milhões de toneladas anuais de polpa celulósica kraft. No processo kraft, o rendimento médio de polpa celulósica é de cerca de 50 ± 5% da massa de entrada de madeira, estando a outra fração residual dissolvida no licor negro. Em função de suas características, o licor negro passa por uma série de processos químicos visando seu eficiente reaproveitamento. Quando produzido, o licor negro possui baixos teores de sólidos (14 a 17%), sendo concentrado em evaporadores de múltiplos efeitos para posterior incineração. Estes evaporadores de múltiplo efeito são intensivos em questões de energia e representam o maior consumo de vapor vivo de uma fábrica de celulose. Visando a otimização de processos, desenvolveu-se um modelo de evaporação de múltiplo feito para representar com propriedade uma moderna unidade de produção de polpa celulósica. A simulação foi desenvolvida com o simulador comercial WinGEMS®, que demandou a coletada de dados referentes a 144 parâmetros de processo, durante 11 meses de operação de uma unidade moderna de produção no Brasil. O banco de dados foi pré-processado para filtragem de dados considerados *outliers*, notadamente advindos de paradas operacionais. Os resultados da validação do modelo mostraram-se satisfatórios por apresentarem boa aderência aos valores reais e baixos erros relativos médios para os parâmetros analisados. Através da construção e simulação do modelo foi possível analisar parâmetros não mensurados diretamente pelas indústrias de celulose, tais como coeficientes de troca térmica e perfis de sólidos ao longo da evaporação, o que possibilitou ampla análises das unidades de evaporação. Os erros relativos médios ao consumo de vapor, à capacidade de evaporação e à economia de vapor foram variaram de 1 a 3 % apenas. Conclui-se que a modelagem e simulação via *software* WinGEMS® representou satisfatoriamente a unidade estudada permitindo analises e otimizações de processos.

Palavras-chave: Evaporação; Licor negro; Modelagem e simulação; Validação, WinGEMS®

Abstract

Modern pulp mills are large units with a nominal capacity of more than 1.5 million tons per year of kraft pulp. In the kraft process, the average yield of cellulosic pulp is about 50%± 5% of the input mass of wood, the other residual fraction being dissolved in the black liquor. Due to its characteristics, the black liquor goes through a series of chemical processes aiming at its efficient reuse. When obtained, black liquor has low solids contents (14 to 17%), being concentrated in evaporators of multiple effects for later incineration. These multi-effect evaporators are energy intensive and represent the largest live steam consumption of a pulp mill. Aiming at optimizing processes, the study constructed a multiple evaporation model to properly represent a modern cellulosic pulp production unit. The simulation was developed with the WinGEMS® simulator, which demanded the collection of data from 144 parameters during 11 months of operation of a modern production unit in Brazil. The database was preprocessed for filtering data considered outliers, notably from operational stops. The results of the validation of the model were satisfactory because they presented good adherence to the real values and low average relative errors for the analyzed parameters. Through the construction and simulation of the model it was possible to analyze parameters not measured directly by the cellulose industries, such as thermal exchange coefficients and solids profiles along the evaporation, which allowed a wide analysis of the evaporation units. The average relative errors in steam consumption, evaporation capacity and vapor economy were varied from 1 to 3%. It is concluded that the modeling and simulation using WinGEMS® was satisfactorily allowing analysis and optimization of processes.

Keywords: Evaporation; Black liquor; Modeling and simulation; Validation, WinGEMS®

2.1. Introdução

As modernas indústrias de produção de polpa celulósica kraft constituem unidades de grande porte que demandam altos investimentos, bem como requerem grandes quantidades de matéria-prima e de insumos, para torná-las economicamente competitivas. Caracterizado pela produção de polpas celulósicas de alta resistência mecânica, o processo kraft apresenta baixo rendimento de polpação, já que converte, aproximadamente, 50 ± 5% da massa absolutamente seca de madeira em polpa celulósica, enquanto a massa residual se dissolve no licor negro.

A ampla gama de subprodutos do processo kraft de polpação que se encontram dissolvidos no licor negro viabilizam o seu potencial de recuperação, devido aos fragmentos de compostos orgânicos e inorgânicos degradados da madeira, como também, aos resíduos de reagentes químicos aplicados no cozimento. Em síntese, a unidade de recuperação química do processo kraft baseia-se no processamento do licor negro, visando à regeneração de reagentes químicos, à redução de efluentes e à geração de vapor superaquecido e de energia elétrica.

Com a finalidade de melhor aproveitar o licor negro, é necessário submetê-lo a uma série de operações que inclui: a evaporação e a concentração, em valores de 70 a 80% de teor de sólidos; a incineração do licor concentrado, a qual gera energia em forma de vapor superaquecido e a recuperação de reagentes químicos através da caustificação e da oxidação em fornos de cal. A alta eficiência da unidade de recuperação química sugere, não apenas a autossuficiência energética, mas também o potencial de comercializar o excedente gerado de energia elétrica.

Realiza-se a etapa de evaporação do licor negro em evaporadores de múltiplo efeito em contracorrente, nas quais se utiliza, como fonte de aquecimento, predominantemente o vapor de baixa pressão dos turbogeradores. Os corpos de evaporação consistem, basicamente, de uma sequência de trocadores de calor, que transferem, calor proveniente da condensação do vapor de aquecimento para o licor negro. A utilização de evaporadores de múltiplo efeito promove a economia de vapor, uma vez que este é reaproveitado, de um efeito para o seguinte, como vapor de aquecimento.

Diversos segmentos industriais aplicam processos de evaporação, nos quais corresponde a etapas de consumo intensivo de energia. Nas indústrias de papel e celulose, por exemplo, o consumo energético na evaporação pode atingir valores de 24 a 30% da demanda energética total (KHANAM; MOHANTY, 2010). Assim sendo, diversos autores discutem novas alternativas de processamento, nas quais qualquer economia energética, desenvolvida

tanto por modernização de equipamentos, quanto por melhorias no processo, pode representar ganhos econômicos para a unidade industrial como um todo (KHANAM; MOHANTY, 2011).

Costa et al. (2005) afirmam que a complexidade dos balanços a envolver os sistemas de evaporação, tais como os reciclos de condensado e de licor e como a presença de corpos paralelos, dificulta os cálculos manuais e as avaliações quantitativas. Nesse sentido, na avaliação das unidades de evaporação de múltiplo efeito, a modelagem e a simulação de evaporadores tornam-se alternativa interessante, porque ressaltam o controle e a otimização de processos, além de ampliar e promover melhorias as unidades em operação.

A modelagem e a simulação de evaporadores de múltiplo efeito de licor negro são descritas na literatura por autores, tais como Costa et al. (2005), Cardoso (1998), Khanam; Mohanty (2011) e Bhargava et al. (2008a). A aplicação dessa ferramenta permite que se interpretem, detalhadamente, as unidades de evaporação do licor negro que, embora não se limitem a isto, incluem a avaliação de balanços globais de massa e de energia da unidade e de equipamentos isolados; os cálculos de parâmetros específicos de processos, como coeficientes de troca térmica; o consumo, a eficiência energética e os indicadores de processos, como capacidade de evaporação e eficiência globais.

Apesar dos benefícios, Banks et al. (2004) retrata algumas desvantagens atribuídas à aplicação da modelagem e à simulação de processos, tais como: altos custos; demanda de tempo para construir os modelos de simulação; necessidade de treinamentos específicos para o seu desenvolvimento e falta de precisão para interpretar os dados de saída, ou seja, distinguir se determinada observação decorre de inter-relações do sistema ou de um evento aleatório.

Nesse contexto do campo da modelagem e da simulação de processos químicos, o objetivo desta dissertação foi construir um modelo de evaporação de múltiplo efeito dentro de uma moderna unidade de produção de polpa celulósica, cuja capacidade anual é de 1,5 milhões de toneladas. Nesse panorama, utilizou-se o *software* comercial WinGEMS 5.3 para simular os processos, cujos resultados foram validados com dados reais de operação, avaliando-se, assim, a precisão e a eficácia do modelo desenvolvido, tornando-o confiável para o mercado. Nesse sentido, o presente estudo baseou-se nas etapas de simulação descritas por Banks et al. (2004) e Cameron e Hangos (2001), observando-se os procedimentos necessários para desenvolver um trabalho de modelagem e simulação (Figura 13).

Além disso, outro objetivo da construção de um modelo validado de múltiplo efeito, diz respeito à avaliação de alternativas de acoplamento da unidade de recuperação e da purificação de metanol celulósico e seus eventuais impactos no processo industrial de evaporação do licor negro.

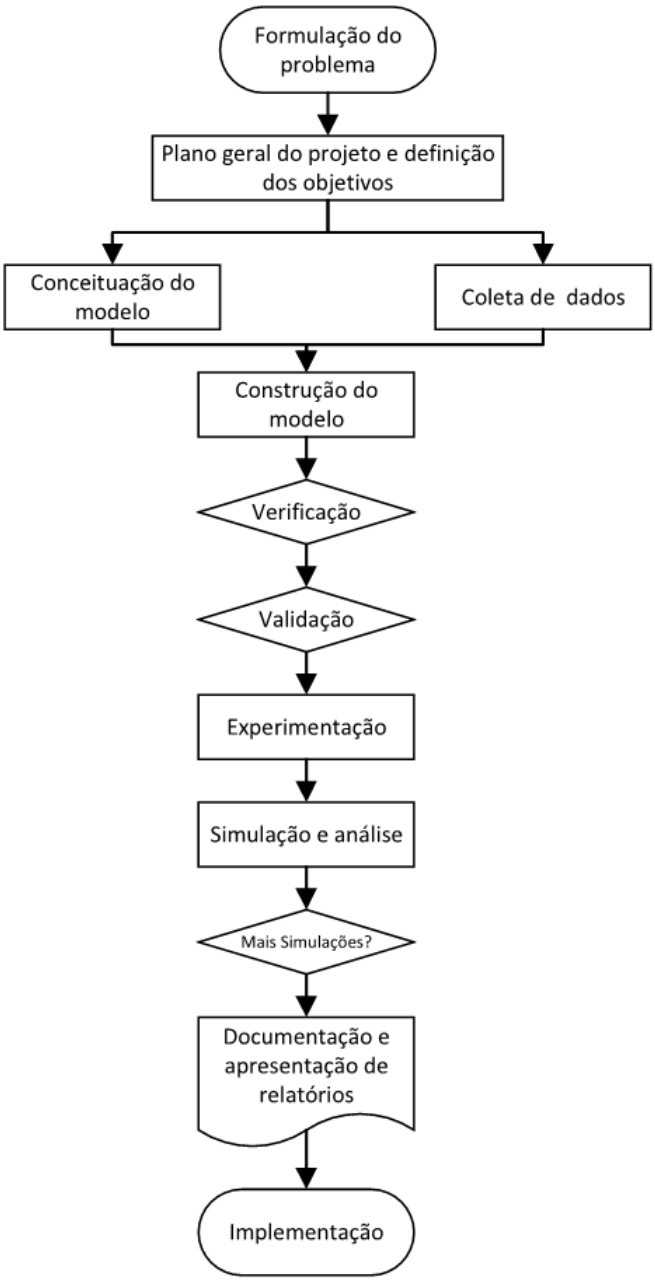


Figura 13. Etapas de um estudo de modelagem e simulação de processos
Adaptado de Banks et al. (2004).

2.2. Revisão bibliográfica

2.2.1. Caracterização e propriedades do licor negro

A fim de modelar as unidades de recuperação do licor negro, é importante conhecer suas propriedades físicas e químicas, as quais variam em função do tipo de matéria-prima, tipo do processo de polpação e dos equipamentos utilizados, como também do tratamento dado ao licor negro após a polpação (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

O licor negro contém componentes orgânicos, como, por exemplo, fragmentos de lignina, polissacarídeos, ácidos carboxílicos e extrativos. A Tabela 1 demonstra a composição típica de licor negro de fábricas de celulose (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

Tabela 1. Composição típica do licor negro.

Orgânicos, % em massa	78.0
Lignina degradada, incluindo Na e S, %	37.5
Ácidos isossacarínicos, incluindo Na, %	22.6
Ácidos alifáticos, incluindo Na, %	14.4
Ácidos graxos e resinas, incluindo Na, %	0.5
Polissacarídeos, %	3.0
Inorgânicos, % em massa	22.0
NaOH, %	2.4
NaHS, %	3.6
Na_2CO_3 and K_2CO_3, %	9.2
Na_2SO_4, %	4.8
$Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3 and Na_2S_x, %	0.5
NaCl, %	0.5
Elementos não processáveis (Si, Ca, Fe, Mn, Mg, etc.), %	0.2

Fonte: Adaptado de Gullichsen; Fogelholm (2000)

Ao observar a tabela 1, é possível avaliar o potencial de queima do licor negro expresso pelos altos teores de compostos orgânicos (78%) nele dissolvidos, dentre eles, destacando-se a lignina degradada. Os ácidos isossacarínicos, expressos em quantidades significativas, são, de acordo com Gomide (1979), provenientes das reações de despolimerização terminal das hemiceluloses e da celulose, as quais podem consumir cerca de 60 a 65% do álcali aplicado durante o processo de polpação.

No que concerne à fração inorgânica, observam-se tanto os residuais de reagentes químicos que não foram consumidos no processo de polpação ($NaOH$; Na_2S), quanto os sais de sódio formados.

No que se refere à composição química do licor, os elementos químicos expressos em quantidades mais significativas constituem: carbono, hidrogênio, oxigênio, sódio, potássio, enxofre e cloro. De acordo com Cardoso (1998), a análise elementar do licor negro não apresenta grande variedade, quando comparada a diferentes espécies de madeira e de processos utilizados no processo de produção kraft. Afirmação que pode ser confirmada através da Tabela 2, a qual retrata a composição química elementar de diferentes tipos de matéria-prima.

Tabela 2. Composição elementar de diferentes tipos de matéria-prima.

	Madeira da Escandinávia		Madeira da América do Norte		Madeira tropical	
	Pinus	**Bétula**	**Pinus**	**Folhosa**	**Eucalipto**	**Mistura**
Carbono, %	35.0	32.5	35.0	34	34.8	35.2
Hidrogênio, %	3.6	3.3	3.5	3.4	3.3	3.6
Nitrogênio, %	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2	0.3
Oxigênio, %	33.9	35.5	35.4	35.0	35.5	35.5
Sódio, %	19.0	19.8	19.4	20.0	19.2	18.8
Potássio, %	2.2	2.0	1.6	2.0	1.8	2.3
Enxofre, %	5.5	6.0	4.2	4.6	4.1	3.0
Cloro, %	0.5	0.5	0.6	0.6	0.7	0.8
Inertes, %	0.2	0.2	0.2	0.5	0.5	0.5
Total, %	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Fonte: Adaptado de Gullichsen; Fogelholm (2000)

Assim como as propriedades químicas do licor negro, suas características físicas são fundamentais para os cálculos de balanço de massa e de energia da unidade industrial, destacando-se as seguintes propriedades: densidade; elevação do ponto de ebulição; capacidade calorífica; e propriedades reológicas (viscosidade).

No que tange à densidade do licor negro, ela varia em função da temperatura e da concentração de sólidos e também da relação, na mistura, entre os compostos inorgânicos e os orgânicos. A Figura 14 demostra parte deste aspecto, ao considerar quatro faixas de temperatura, em que a densidade do licor negro eleva-se com o aumento da concentração do licor negro e diminui levemente com o aumento da temperatura.

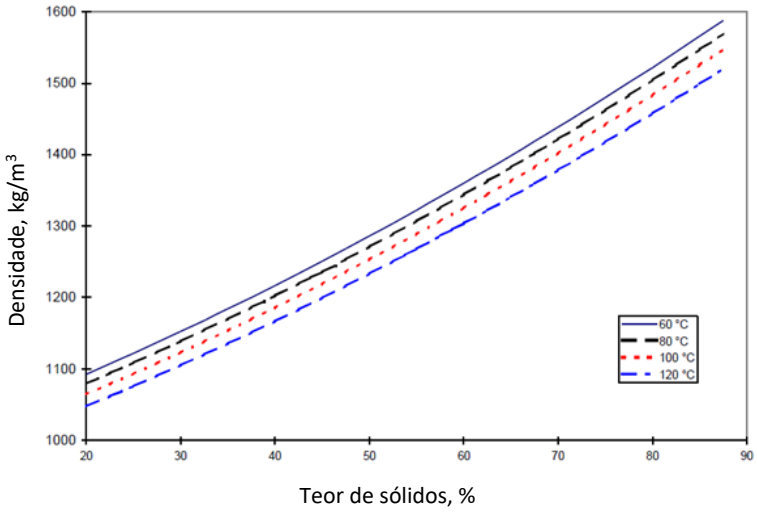


Figura 14. Densidade do licor negro em função da concentração de sólidos e temperatura

Adaptado de Gullichsen; Fogelholm (2000)

Em relação a fração de composto inorgânicos e orgânicos, Green e Hough (1992) afirmam que os compostos inorgânicos exercem maior influência sobre a densidade do licor negro, uma vez que possuem praticamente o dobro da densidade dos compostos orgânicos.

Green e Hough (1985) comentam que densidades de licor negro provenientes de diferentes origens podem ser bem semelhantes e apresentam uma equação do cálculo aproximado da densidade em função da temperatura e da concentração de sólidos do licor, representada pela Equação 1.

$$Densidade\ Licor\ (\frac{kg}{m^3}) = 1007 - 0{,}495T + 6{,}0S \qquad \text{(Equação 1)}$$

Em que,

T = temperatura do licor, ºC;

$S = concentração\ de\ sólidos,\ \%.$

A elevação do ponto de ebulição (EPE) é uma das mais importantes propriedades a considerar ao simular a unidade de evaporação de licor negro. O EPE consiste na diferença entre o ponto de ebulição do licor negro e da água pura nas mesmas condições de pressão, valor que aumenta gradativamente por meio da elevação do teor de sólidos no licor.

Venkatesh e Nguyen (1992) apud Campos (2009) afirmam que qualquer mudança que interfira no teor de sódio dissolvido no licor afeta a EPE, na qual os compostos inorgânicos consistem nos principais responsáveis pelo aumento do ponto de ebulição. Campos (2009) afirma, ainda, que se pode estimar a ampliação da EPE com base na soma das quantidades de sódio e de potássio presentes nos sólidos secos do licor negro.

Existem algumas equações na literatura para estimar a EPE, dentre elas, a de Clay (2016) e Gullichsen; Fogelholm (2000), expressas a seguir pelas Equações 2 e 3, respectivamente e demostradas na Figura 15:

$$EPE = 6{,}173X - 7{,}48(X^{1{,}5}) + 32{,}747X^2 \qquad \text{(Equação 2)}$$

$$EPE = EPE_{50} * \frac{9{,}1 * X}{8{,}1 - 7{,}1 * X} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Em que,

EPE = Elevação do ponto de ebulição, ºC;

X = Teor de sólidos, em fração mássica.

$EPE_{50} = 7{,}5ºC$

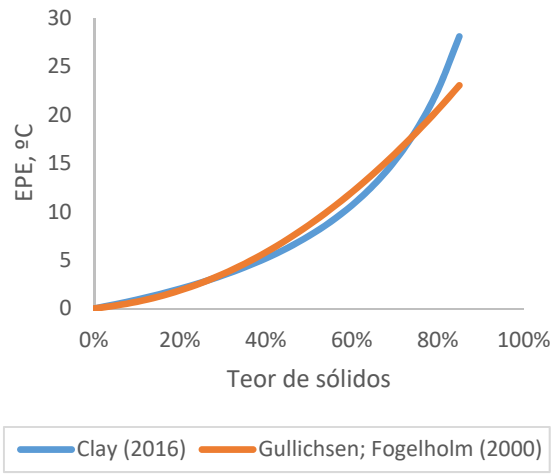


Figura 15. EPE em função da concentração de sólidos do licor negro

Nesse panorama, o calor específico (Cp) do licor negro constitui uma propriedade fundamental para consolidar os cálculos de balanço de massa e de energia do sistema, já que é possível calcular, com precisão, as trocas térmicas no interior dos corpos a evaporar, ou seja, a quantidade de energia transferida entre o vapor e o licor, de acordo com o aumento do ponto de ebulição até a temperatura determinada.

Green; Hough (1992), Gullichsen; Fogelholm (2000) e Costa (2000) apud Campos (2009) apresentam diversas equações para calcular essa propriedade, dentre as quais, apresentam-se alguns exemplos:

$$Cp = 0{,}9886 + 4{,}444 * 10^{-5} - (0{,}6276 - 3{,}557 * 10^{-4}T)X \qquad \text{(Equação 4)}$$

Em que,

Cp = calor especifico do licor na temperatura (TºC), Kcal/(Kg)(ºC);

X = Teor de sólidos do licor negro, em fração mássica;

T = Temperatura, ºC.

Ademais, a viscosidade, específica para cada licor negro, define-se através da concentração de sólidos, à qual é diretamente proporcional, e da temperatura do licor, à qual é inversamente proporcional. Nesse sentido, os comportamentos reológicos dependem das propriedades do licor negro, isto é, da temperatura, da concentração de sólidos e da composição e do tipo de matéria-prima processada (GULLICHSEN; FOGELHOLM, 2000).

Green e Hough (1992) mencionam que a viscosidade está relacionada ao coeficiente de troca térmica nos evaporadores de múltiplo efeitos, no qual conforme o aumento da viscosidade, menor será transferência de calor.

Ademais, Cardoso (1998) comenta que a baixas concentrações, o licor negro comporta-se como fluido newtoniano; já em concentrações altas, como fluido pseudoplástico-tixotrópico, tornando-se pegajoso, desse modo, incrustando-se nas placas de troca térmica no interior dos evaporadores. O autor também menciona que durante a evaporação, o comportamento reológico do licor negro acaba afetando as transferências de calor, o que interfere nas taxas de evaporação dos corpos em troca.

A Figura 16 retrata a mudança nas propriedades reológicas do licor em virtude da temperatura e da concentração.

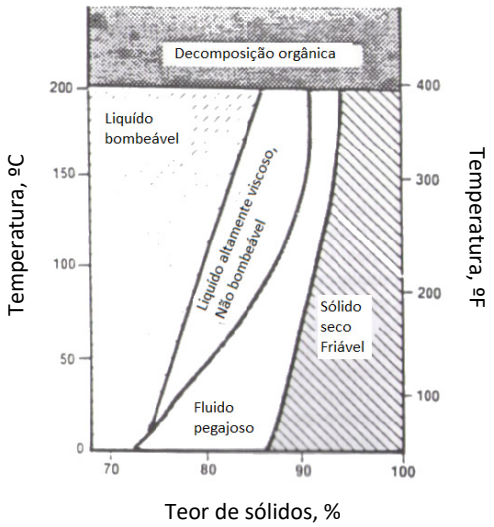


Figura 16. Comportamento físico do licor negro em altas concentrações de sólidos
Adaptado de Green; Hough (1992)

2.2.2. Modelagem e simulação de evaporadores de múltiplos efeitos

Existem diversos *softwares* disponíveis no mercado com capacidade para simular e para analisar o processo de evaporação das fábricas de celulose. Dentre o que se destaca, o GEMS (atual WinGEMS), simulador que se baseia em módulos de operações, os quais, quando vinculados, tornam-se equipamentos e unidades do processo.

O GEMS, *General Energy and Material Balance System*, desenvolvido na década de 1970 pelo professor doutor, Louis Edwards, e seus alunos da Universidade de Idaho, foi comprado, em 1992, pela *Pacific Simulation*, quando se implementou, para a Microsoft

Windows, a primeira versão do *software* sob o nome de WinGEMS. A partir de 2004, entretanto, o WinGEMS passou a ser comercializado pela Metso e, atualmente, pela Valmet (VALMET, 2016).

Ao comparar alguns softwares, Cardoso (1998) concluiu que o WinGEMS é o mais apropriado para simular evaporadores de múltiplo efeito e caldeiras de recuperação, visto que, além de ter sido o primeiro simulador criado, especificamente, para o setor de papel e celulose, possui o método de resolução de cálculos sequenciais modulares. O trabalho ocorreu no WinGEMS 5.3 com complementação do simulador desenvolvido por Cardoso e Ravagnani (1994) para calcular os coeficientes globais de transferência de calor. Os resultados mostraram que o aumento de 75% para 100% de sólidos na concentração do licor negro, alimentado na caldeira de recuperação, acrescenta 10% na produção de vapor, a partir da elevação, em média, de 160ºC nas temperaturas das regiões de combustão do licor.

Já Costa et al. (2005) fez um levantamento de dados em uma unidade de evaporação de licor negro, durante quatro meses, com objetivo de analisar o coeficiente de transferência de calor. Para isso, usou o simulador comercial WinGEMS 5.3, no qual foi possível determinar parâmetros de cada corpo de evaporação que não são, necessariamente, mensurados, a saber: consumo de vapor; concentração de sólidos seco e coeficiente global de transferência de calor. Desse modo, o estudo concluiu que o simulador WinGEMS mostrou-se satisfatório, tendo fornecido erros relativos, em média, 2,4% para os cálculos do consumo de vapor vivo e, 2,5%, para a economia de vapor.

Outro autor que aborda a temática, Almeida (2009), efetuou a modelagem matemática da evaporação de licor negro, por meio de modelos fenomenológicos a partir de balanços materiais e energéticos. Para isso, utilizou-se de um programa simulador desenvolvido em linguagem computacional *FORTRAN* no compilador *Microsoft Visual Studio*. Ele concluiu que as equações diferenciais permitiram simular o comportamento do licor negro, no que tange aos níveis e concentrações de sólidos em cada efeito, permitindo analisar os perfis de temperatura e de pressão na câmara evaporadora, a densidade do licor, a capacidade calorífica e as vazões de licor e de vapor em cada estágio.

Nesse panorama, Bhargava et al. (2008a) desenvolveu um modelo matemático não-linear, a fim de analisar um sistema de evaporação composto de filme descendente, padrão que foi capaz de simular variações no aumento do ponto de ebulição, no coeficiente global de transferência de calor, nas perdas térmicas dos evaporadores, nos fluxos de licor e vapor e nos tanques-flash. A unidade simulada consistia em sete efeitos compostos de evaporadores de filme descendente, que operava sob diferentes configurações, como, por exemplo, a divisão de

vapor vivo e condensados e os tanques flash. Ademais, utilizaram-se correções empíricas, tendo-se obtido erros variando, em média, entre 3,4%, ±10% e -33% a +29%.

Outras pesquisas também relevantes devem ser apresentadas, a fim de divulgar o panorama em que se inserem os cálculos das propriedades do licor negro, como, por exemplo, a de Nilsson e Granfors (1999), a qual descreve, em detalhes, um modelo matemático de um evaporador voltado aos regimes estacionários e dinâmicos, além de apresentar esses cálculos por meio da linguagem *MATLAB*.

Já Algehed e Berntsson (2003) propuseram novos arranjos para o sistema de evaporação, que opera sob vapor de média pressão e libera vapor de baixa pressão. Nessa pesquisa, usou-se o simulador *Optivap*, desenvolvido pela Chalmers University of Technology. O estudo concluiu que os novos projetos possuem um potencial de redução de consumo de vapor vivo de até 70% ou um adicional de capacidade de evaporação de 8 m^3/ADMT (toneladas secas ao ar) sem que haja o aumento de consumo de vapor. Com o mesmo software, Olsson (2009) simulou as unidades de evaporação de uma fábrica de polpa celulósica com o intuito de torná-las mais econômicas no consumo de energia.

Vitorino (2012) desenvolveu um algoritmo em linguagem de programação *Octave*, permitindo o dimensionamento de uma unidade de evaporação de licor negro, com diversas propriedades e sob diferentes condições de operação. O autor comenta que aplicação do algoritmo permitiu analisar a eficiência da evaporação e avaliar a viabilidade econômica para diferentes evaporadores de múltiplo-efeito.

Nesse contexto, ao estudar duas unidades de evaporação em que se aplicaram a análise de dados multivariada (PCA, análise de componentes principais) e a regressão de mínimos quadrados parciais (PLS), Hajiha (2009) desenvolveu o trabalho com o software *CADSIM* o qual possibilitou avaliar o nível de condições em que as unidades de evaporação estavam operando. Por meio dos resultados, observou-se que a performance dos evaporadores é positiva quando correlacionada ao fluxo de licor negro de entrada e, negativa, quando com a pressão de vapor nos primeiros efeitos.

Já o programa *HYSYS* foi utilizado por Luiz (2014), o qual simulou um sistema de evaporação química de licor negro. Contudo o autor ressalta que o simulador não possui, em seu banco de dados, um modelo que represente o licor negro, o que obrigou o pesquisador a criar uma molécula utilizando o método de subgrupos UNIFAC (método de cálculo de coeficiente de atividade do simulador). O modelo foi validado por meio de comparação da concentração de saída dos evaporadores, obtendo-se um erro inferior a 8%, na maioria dos casos.

Silveira et al. (2015) comenta a importância da unidade de recuperação do processo kraft, no qual se desenvolvem modelos que representam os equipamentos envolvidos nessa unidade. No trabalho, coletaram-se dados provenientes de processo industrial e desenvolveram-se modelos de regressão linear múltipla através do software *STATISTICA 9.1*. O autor conclui que os resultados obtidos foram melhores do que os reportados na literatura para redes neurais sem entradas atrasadas.

Campos (2009) estudou os primeiros efeitos da unidade de evaporação de licor negro kraft através do desenvolvimento de modelagem matemática fenomenológica para o processo, focando nos coeficientes globais de troca térmica. O modelo desenvolvido foi capaz de descrever diferentes situações operacionais para os sistemas de evaporação podendo ser empregado como ferramenta de análise e otimização.

Diel (2013) também desenvolveu um modelo matemático fenomenológico representando a planta de evaporação de licor negro de uma unidade de produção de polpa celulósica kraft. No estudo, utilizou-se a plataforma Maple® a fim de construir o modelo, o qual desenvolveu-se baseado nos balanços de massa e energia e equações de equilíbrio de fases.

Kumar et al. (2013) estudou o comportamento dinâmico dos evaporadores de múltiplo efeito da indústria de celulose, a partir de modelo construído com base em variáveis relacionadas aos balanços de massa e de energia dos fluxos de entrada e saída do sistema, tendo sido usado o software MATLAB como ferramenta.

Nota-se, portanto, que a modelagem de processos químicos vem sendo cada vez mais aperfeiçoada em termos de tecnologia, utilizando-se de softwares muito úteis nas unidades fabris, os quais podem ser tanto usados pelos fabricantes, quanto pelas empresas usuárias dos equipamentos.

2.2.3. Balanço de massa e energia da unidade de evaporação

A avaliação dos cálculos realizados pelos simuladores requer alguns conhecimentos, como, por exemplo, sobre os fundamentos da termodinâmica, sobre os equipamentos envolvidos e sobre o licor negro, a fim de verificar, com segurança, se os resultados gerados pelo simulador estão de acordo com a realidade. Nesse sentido, fez-se uma breve revisão dos fundamentos dos equipamentos que compõem a unidade de evaporação de licor negro relacionada aos métodos de cálculos do simulador WinGEMS.

A unidade de evaporação de licor negro compõe-se de diversos tipos de equipamentos, dentre os quais, destacam-se os evaporadores, os tanques flash, os condensadores e os trocadores de calor. O simulador comercial WinGEMS, escolhido para o desenvolvimento dessa dissertação, possui, em seu banco de dados, blocos específicos para cada equipamento, sendo possível editá-los e modelá-los conforme a necessidade, de forma a representar, de maneira mais precisa, os equipamentos reais da unidade industrial.

O WinGEMS baseia-se em cálculos matemáticos, nos quais se apresentam como as equações de balanço de massa e de energia dos equipamentos. A Figura 17 apresenta, esquematicamente, as variáveis de entrada e de saída de um corpo de evaporação. Ademais, apresentam-se as equações que regem o sistema, como, por exemplo, os balanços de massa e de energia, os cálculos dos coeficientes de troca térmica, todos descritos a seguir. Vale ressaltar que as equações foram obtidas dos trabalhos realizados por Cardoso (1998), Geankoplis (2003) e Gullichsen; Fogelholm (2000).

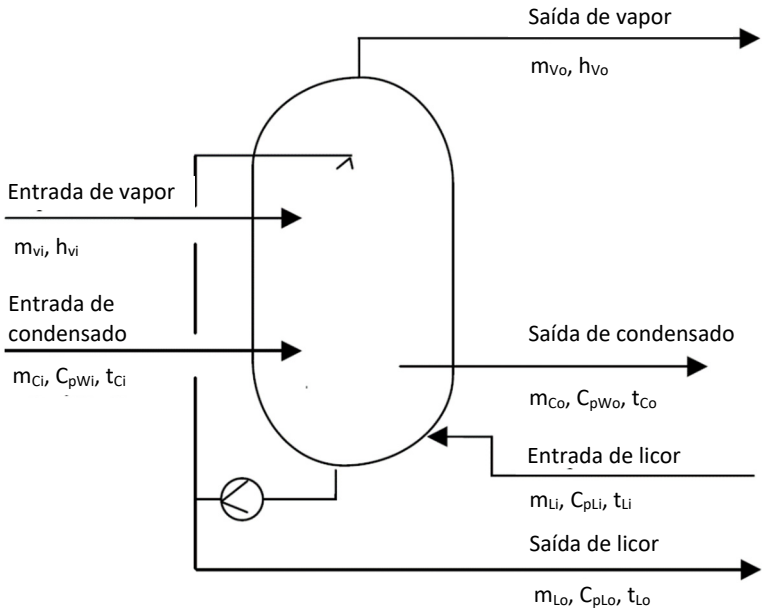


Figura 17. Modelo simplificado de um corpo de evaporação
Adaptado de Gullichsen; Fogelholm (2000).

- Balanço de massa de um corpo de evaporação:

Fluxo de massa de entrada = fluxo de massa de saída

$$m_{Li} = m_{Lo} + m_{Vo} \quad \text{(Equação 5)}$$

$$m_{Vi} = m_{Co} \quad \text{(Equação 6)}$$

$$m_{Li}x_{Li} = m_{Lo}x_{Lo} \quad \text{(Equação 7)}$$

- Balanço de energia de um corpo de evaporação:

Fluxo de energia de entrada = fluxo de energia de saída

$$m_{Vi}h_{Vi} + m_{Ci}C_{pwi}t_{Ci} + m_{Li}C_{pLi}t_{Li} = m_{Vo}h_{Vo} + m_{Co}C_{pwo}t_{Co} + m_{Lo}C_{pLo}t_{Lo} \quad \text{(Equação 8)}$$

- Equações complementares:

$$t_{Co} = t_{Vis} \quad \text{(Equação 9)}$$

$$t_{Lo} = t_{Vo} = t_{Vos} + EPE \quad \text{(Equação 10)}$$

Em que,

m_{Vi} = Vazão mássica do vapor de entrada;

h_{Vi} = Entalpia do vapor de entrada;

m_{Ci} = Vazão de condensado de entrada;

C_{pwi} = Calor específico do condensado de entrada;

t_{Ci} = Temperatura do condensado de entrada;

m_{Li} = Vazão mássica do licor negro de entrada;

C_{pLi} = Calor específico do licor negro de entrada;

t_{Li} = Temperatura do licor negro de entrada;

m_{Vo} = Vazão mássica do vapor de sáida;

h_{Vo} = Entalpia do vapor de saída;

m_{Co} = Vazão Mássica do condensado de saída;

C_{pwo} = Calor específico do condensado de saída;

t_{Co} = Temperatura do condensado de saída;

m_{Lo} = Vazão mássica de licor negro de saída;

C_{pLo} = Calor específico de licor negro de saída;

t_{Lo} = Temperatura do licor negro de saída;

t_{Vis} = Temepartura de saturação do vapor de entrada;

t_{Vos} = Temperatura de saturação do vapor de saída;

EPE = Elevação do ponto de ebulição.

Com base nesses parâmetros, é possível calcular com precisão os balanços de massa e de energia referentes aos corpos de evaporação da unidade de licor negro estudada, o que permite determinar, dentre outros, os seguintes indicadores de processo: coeficientes de transferência de calor de cada efeito; economia de vapor; capacidade de evaporação e concentração de sólidos e pressões de evaporação de cada efeito.

O coeficiente global de transferência de calor consiste na medição da resistência global em relação ao fluxo de calor do vapor de aquecimento e ao licor negro, expressos pelas seguintes equações, em que o coeficiente global de troca térmica (U) é definido como sendo o inverso da soma das resistências de troca de calor que regem os corpos de evaporação,

$$Q = UA(t_{Vis} - t_{Vo}) \qquad \text{(Equação 11)}$$

$$U = \frac{1}{Rc + Rw + Rs + Rl} \qquad \text{(Equação 12)}$$

Em que,

Q = Fluxo de Calor;
U = Coeficiente Global de troca térmica;
A = Área de troca térmica;
Rc = Resistência do filme vapor/condensado;
Rw = Resistência placa de troca térmica;
Rs = Resistência causada por incrustações;
Rl = Resistencia do filme do licor.

Assim, a capacidade de evaporação define-se por meio da quantidade total de água em massa, do licor negro, que evapora durante uma hora no sistema de evaporação. Geankoplis (2003) comenta que, em um corpo de evaporação, espera-se que um quilo de vapor seja capaz de evaporar cerca de um quilo de água. Em evaporadores de múltiplo efeito esse valor é bem superior, o qual pode chegar a cinco toneladas de água por cada tonelada de vapor.

A relação entre a capacidade de evaporação e a quantidade de vapor vivo consumida, em um mesmo período, denomina-se economia de vapor. Esse constitui um dos parâmetros mais importantes da unidade de evaporação, representando, de forma direta, a eficiência dos evaporadores de múltiplo efeito.

Outros equipamentos utilizados na unidade de evaporação incluem-se os tanques flash, que auxiliam na recuperação e no reaproveitamento de vapor na unidade; os condensadores de superfície, que ajudam no controle ambiental, no reuso de água quente e na conservação de energia; os ejetores para gerar vácuo nos condensadores de superfície e para alimentar o vapor de média nos evaporadores de primeiro efeito; os trocadores de calor, bombas e tanques (GREEN; HOUGH, 1985).

Nesse contexto, Green; Hough (1992) afirmam que é comum a utilização de dois condensadores na produção de polpa celulósica, para que um deles consiga condensar cerca de 85% da corrente de vapor do último efeito. A utilização de condensadores de superfície reduz a poluição, por meio do reaproveitamento do calor do vapor, do aquecimento da água de alimentação do condensador e da segregação de gases não condensáveis do condensado obtido.

2.3. Estudo de caso

2.3.1. Descrição geral

Esse trabalho foi elaborado a partir do estudo de uma unidade de evaporação de licor negro de uma indústria de polpa celulósica kraft. Trata-se de uma unidade moderna, instalada no Brasil, que iniciou suas operações no final de 2012, com capacidade de produzir 1,5 milhões de toneladas anuais de celulose branqueada, a partir de madeira proveniente de florestas renováveis de eucalipto.

De acordo com os objetivos do trabalho, nas visitas técnicas foram consultados profissionais e especialistas de processo e realizado um acompanhamento da operação, visando a analisar e a compreender o funcionamento da unidade, a fim de desenvolver um modelo computacional que representasse, de forma satisfatória, a unidade de recuperação de licor negro.

Esquematizada na Figura 18, a unidade analisada tem capacidade de projeto de evaporar 1600 toneladas de água por hora, tendo em vista elevar o teor de sólidos de licor negro fraco de 14% para, aproximadamente, 80%. Essa unidade constitui-se de seis efeitos, interligados em série, nos quais o vapor de aquecimento segue em contracorrente ao fluxo de licor negro, visando a maximizar a eficiência energética.

Integrada à unidade de evaporação de licor negro, há uma planta de tratamento de condensado contaminado, além de um sistema de coleta e de mistura de cinzas da caldeira de recuperação e de ejetores de vapor de média pressão.

Os evaporadores do primeiro efeito são divididos em 4 seções, A/B, C/D, e denominados de concentradores, operando com concentrações de licor negro acima de 50% de teor de sólidos. Todos evaporadores, incluindo os do segundo ao sexto efeito, são do tipo filme descendente, e possuem circulação interna de licor negro, favorecendo as trocas térmicas e diminuindo a formação de incrustações. As dimensões de área de troca térmica dos corpos de evaporação são em função do volume de licor processado e variam de 7.700 m^2 a 16.000 m^2.

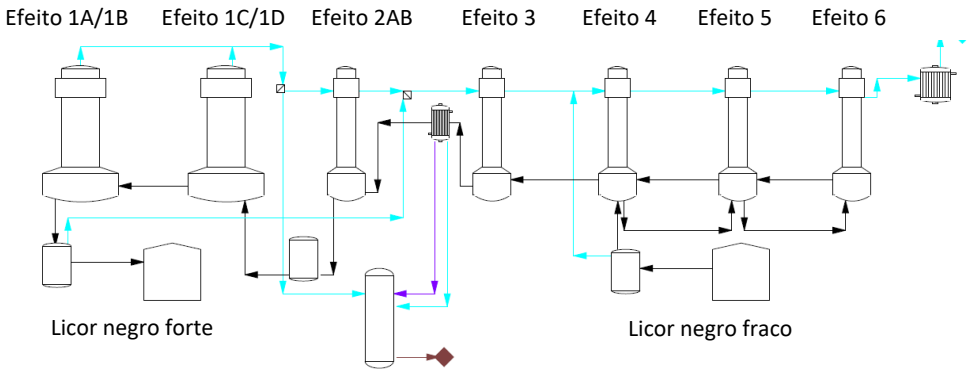


Figura 18. Representação esquematizada da unidade de evaporadores de múltiplo efeitos.

Os concentradores dos primeiros efeitos foram dimensionados e operam com o intuito de evitar entupimentos e incrustações excessivas ao longo do processo. Por meio de sensores de temperatura e pressão, calculam-se indiretamente os coeficientes de troca térmica no interior dos evaporadores. A avaliação desses dados é quem determina a necessidade de lavagem dos evaporadores para a remoção das incrustações.

Ressalta-se que acima de 50%, os sais inorgânicos atingem os limites de solubilidade e precipitam-se sobre as placas térmicas dos corpos de evaporação. As incrustações reduzem as trocas térmicas e, consequentemente, utiliza-se mais vapor de aquecimento para atingir as temperaturas desejadas.

2.3.2. Sistema de aquecimentos dos evaporadores

Ainda sobre os primeiros efeitos, sua fonte de aquecimento consiste no vapor de baixa pressão proveniente dos turbos geradores. Esse vapor é alimentado, paralelamente, nas seções dos primeiros efeitos (1A, 1B, 1C e 1D) nas quais passam por válvulas de expansão e de dessuperaquecimento atingindo pressões e temperaturas adequadas para a troca de calor mais eficientes.

A razão da alimentação de vapor vivo nos primeiros efeitos é normalmente crescente do efeito 1A ao efeito 1D, sendo em função de diversos fatores como o teor de sólidos, EPE e ciclos de lavagem. Em operações normais, o consumo de vapor é de 320 a 340 toneladas por hora para um fluxo de licor negro fraco de 2000 a 2100 toneladas por hora.

Os primeiros efeitos possuem também ejetores, que utilizam vapor de média pressão e são usados em casos específicos, como, por exemplo, ao longo de ciclos de lavagem em que há um efeito isolado ou em que o licor está abaixo da concentração desejada, como nos casos de quebras de equipamentos e perdas de eficiência de processo.

O vapor obtido em cada seção (1A, 1B, 1C e 1D), através da evaporação do licor negro, é coletado e direcionado ao segundo efeito, como principal fonte de aquecimento. Vale ressaltar que apenas os primeiros efeitos recebem vapor vivo. Os efeitos seguintes utilizam, como fonte de aquecimento, vapor proveniente de efeitos anteriores, como também de tanques de flash de licor negro, de condensado e de condensador de refluxo.

2.3.3. Fluxo de licor negro

O licor negro fraco, oriundo dos lavadores de polpa marrom, a temperaturas aproximadas de 110ºC, é primeiramente encaminhado ao tanque flash, recuperando de 40 a 55 toneladas de vapor, as quais se direcionam ao evaporador de quarto efeito, promovendo economia ao processo. De forma esquemática, o fluxo de licor negro percorre a seguinte ordem: efeitos 4, 5, 6, 5, 4, 3; condensador de refluxo, 2, 1D, 1C, 1B, 1A (Figura 18).

Desta forma, o licor negro fraco apresentado, a temperaturas aproximadas de 95ºC e com teor de sólidos de 14 a 16%, é alimentado no sistema de evaporação primeiramente no quarto efeito. Na sequência, o licor segue para os efeitos 5 e 6, concorrente ao fluxo de vapor, atingindo teor de sólidos aproximados de 30%. No sexto efeito, os vapores gerados são condensados no sistema de vácuo, no condensador de superfície e no condensador secundário.

Após o sexto efeito, o licor negro é encaminho ao terceiro efeito, agora em contracorrente ao fluxo de vapor, trocando calor internamente nos efeitos 5 e 4, respectivamente. Na saída do terceiro efeito, o licor é alimentado no condensador de refluxo, no qual recebe gases provenientes da coluna de *stripper* como fonte de aquecimento. Esses gases são parcialmente condensados, aquecendo e concentrando levemente o licor antes de ser enviado ao efeito 2. O segundo efeito é dividido em duas seções, as quais operam simultaneamente. Nesse efeito, o licor negro passa a ter concentrações mais elevadas,

superiores a 40%, e o efeito está sujeito a incrustações, sendo também lavado conforme a necessidade.

Após o segundo efeito, o licor é divido em duas correntes. Uma delas é encaminhada a um tanque flash e, na sequência, a um tanque de mistura, onde se adicionam cinzas recuperadas das caldeiras de recuperação. Após a mistura, o licor negro é misturado e encaminhado aos concentradores de primeiro efeito, 1D.

Finalmente, o licor negro concentrado, oriundo dos concentradores de primeiro efeito, com teor de sólidos aproximados de 80%, passa por um tanque flash final, recuperando parte de vapor, que é reutilizado e armazenado em tanques pressurizados. Pressuriza-se para que a viscosidade do licor negro permaneça em níveis bombeáveis.

2.3.4. Geração e tratamento de condensado

Os condensados gerados nos primeiros efeitos (1A, 1B, 1C e 1D), provenientes de vapor vivo, são coletados e direcionados a dois tanques de flash em série, para reaproveitar a alta temperatura, recuperando vapor, que é direcionado ao segundo e terceiro efeitos. O condensado resultante, considerado limpo, é reutilizado, por exemplo, no sistema de tratamento de água da caldeira de recuperação.

Diferentemente dos concentradores, os evaporadores possuem um mecanismo de segregação interna de condensados, gerando, assim, condensados de diferentes níveis de contaminação. Com isso, geram-se três diferentes tipos de condensado na planta de evaporação, além do condensado limpo proveniente do vapor vivo.

Os condensados são denominados em: condensado limpo (A), condensado intermediário (B) e condensado sujo (C). Os condensados A e B são mais limpos e podem ser reutilizados na fábrica, por exemplo, nas linhas de fibra e caustificação, respectivamente. O condensado C, considerado o mais contaminado por compostos malcheirosos, segue para a planta integrada de tratamento de condensado contaminado, composta por coluna de *stripper* e coluna de metanol, de onde serão obtidos condensados limpos e intermediários, sendo, também, reutilizados na fábrica.

Em relação ao tratamento de condensado contaminado, este consiste na redução de contaminantes, de forma a obter elementos limpos que possam ser reutilizados na fábrica. Basicamente, o fluxo de condensado C é bombeado para coluna de *stripper*, na qual recebe vapor de aquecimento contracorrente ao fluxo de condensado. Depois, a coluna de *stripper*

arrasta a maior parte dos compostos orgânicos voláteis e os compostos reduzidos de enxofre, separando-os e obtendo-se os *stripped-off-gases*.

Esses gases são coletados e alimentados em uma segunda coluna, denominada coluna de metanol, seguindo os princípios da anterior. O metanol obtido pode chegar a 80% da composição, além dele, os gases são compostos, em menores quantidades, de orgânicos voláteis, de combinados reduzidos de enxofre, de água e de outros contaminantes. O metanol liquefeito é armazenado e posteriormente queimado na caldeira de biomassa ou no forno de cal. Assim, os condensados obtidos reciclam-se até chegar ao nível de pureza de um condensado A.

Os gases não condensáveis da planta de evaporação, assim como da planta integrada de tratamento, são coletados e processados. Os gases não condensáveis diluídos, provenientes dos tanques de licor negro fraco e de condensados, possuem baixa concentração de contaminante e alta concentração de oxigênio direcionam-se a um lavador de gases de onde saem para ser incinerados nas caldeiras de recuperação e/ou de biomassa.

Já os gases não condensáveis concentrados, decorrentes da planta integrada de tratamento, são coletados e arrastados por ejetores de vácuo dos condensadores de superfícies (vapor de média pressão) e incinerados, também, na caldeira de recuperação e/ou de biomassa.

2.4. Material e métodos

2.4.1. Coleta de dados

A coleta de dados é uma etapa fundamental para o desenvolvimento de um trabalho de modelagem e simulação. Dessa forma, serão apresentados os detalhes do processo de coleta e de análise de dados, a partir do *Plant Information Management System* (PIMS), voltado aos parâmetros de processo, referentes aos 11 meses de operação, de setembro/2015 a julho/2016. Os valores coletados no PIMS representam dados de processo com frequência horária, correspondendo à média do período selecionado.

Desse modo, os dados coletados foram organizados e processados em planilhas do *Microsoft Excel®*, a fim de otimizar a análise das informações levantadas. No total, consideraram-se, para esse trabalho, 144 parâmetros referentes ao processo, com 7.936 pontos por parâmetro, totalizando um conjunto de dados de 1,15 milhão de valores.

Tais parâmetros coletados referem-se aos dados operacionais, tais como temperatura, pressão e vazão de vapor, distribuição de vapor vivo nos primeiros efeitos e além de outros

relacionados ao licor negro, ao longo da unidade de evaporação. A Tabela 3 lista os parâmetros coletados e processados.

Tabela 3. Relação das categorias de informações e número de parâmetros associados coletados na unidade industrial, num total de 144 parâmetros.

Categorias de Informações	Número de parâmetros
Indicadores de processo (Capacidade, economia,	2
Vapor de média e baixa pressão (Vazão, temperatura e pressão)	20
Condensados (vazão e temperatura)	13
Licor negro (Vazão, teor de sólidos, EPE, densidade e temperatura)	36
Tanques de flash e vapor intermediário (Pressão, vazão de vapor e temperatura)	18
Condensador de superfície (Pressão e vazão de água de resfriamento)	2
Coeficientes de troca térmica (primeiro efeito)	4
Tanque de mistura de cinzas	2
Ciclo de lavagem	5
Coluna de *stripper* (pressão e temperatura)	2
Metanol (pressão vazão e temperatura)	6
Níveis de tanques	14

Vale ressaltar que, para construir o modelo, foram utilizados manuais de operação, fluxogramas de projetos e arquivos técnicos, nos quais levantaram-se informações referentes às dimensões dos equipamentos e às condições de operação. As modificações decorrentes das fábricas também foram levadas em conta e ajustadas na modelagem e na simulação.

2.4.2. Tratamento dos dados coletados

Após a etapa de coleta e de organização dos documentos referentes aos parâmetros de processo, analisaram-nos, verificando-se a integridade do banco de dados obtido. Em decorrência de valores não condizentes com a realidade do processo, a base de informações passou por um tratamento para remover os *outliers*. Esses são definidos como valores não consistentes com a maior parte do banco de dados e podem decorrer de erros de instrumentação, devido à falta de manutenção e de calibração, de paradas programadas e não programadas, assim como pela variação da operação após o *startup*, que requer um tempo necessário para estabilização, ou até por quebras de equipamentos.

A fim de embasar a prática, adotaram-se as metodologias descritas por Lin et al. (2007), em duas etapas: inicialmente, removeram-se os valores que divergem em mais de três desvios padrões da média.

Na sequência, utilizou-se o método *Hamel Identifier*, o qual se baseia na remoção de *outliers*, por meio da aplicação da média e do desvio padrão absoluto da mediana (MAD). Desse modo, consideraram-se como *outliers* valores que divergiram em mais que ± 3 MAD da mediana da base de dados determinada, de acordo com as Equações 13 e 14:

$$MAD = 1{,}4826 mediana\,\{|x(i) - x^{*}|\} \qquad \text{(Equação 13)}$$

$$Outliers = x_{med} \pm 3x_{MAD} \qquad \text{(Equação 14)}$$

2.4.3. Construção do modelo

O modelo foi desenvolvido no *software* WinGEMS®, tornando mais complexo ao longo dos meses de trabalho, a partir de um gradativo detalhamento de cada corpo de evaporação e das operações unitárias que compõem esse processo. Ressalta-se que a coleta de dados, a modelagem e a simulação constituem fases simultâneas e foram aprimoradas até atingirem a complexidade necessária para resolução do modelo e dos objetivos propostos.

Os princípios de simulação basearam-se nas variáveis de entrada, determinadas para obter, como respostas, as variáveis de saída pré-definidas. Expressas pela Tabela 4, as principais variáveis de entrada se resumem aos dados referentes ao licor negro de entrada e de saída, à qualidade do vapor vivo de entrada e às temperaturas dos corpos de evaporação. Desse modo, o modelo foi criado, com o intuito de calcular diversas variáveis de resposta, tais como: indicadores de processo, energia necessária em termos de vazão de vapor vivo, coeficientes de troca térmica e geração e segregação de condensados.

Tabela 4. Principais variáveis de entrada e saída do modelo de unidade de evaporação.

Variáveis de entrada	Variáveis de saída
Densidade, vazão, temperatura e teor de sólidos do licor negro de entrada	Coeficientes globais de troca térmica dos corpos de evaporação
Teor de sólidos do licor negro concentrado	Indicadores de processo como consumo de vapor vivo, capacidade de evaporação e economia de vapor
Temperatura e pressão do vapor vivo	Vazão de licor negro concentrado
Razão de distribuição de vapor vivo nos primeiros efeitos	Vazão e temperatura de condensados gerados
Temperatura do licor nos corpos de evaporação	Densidade e elevação do ponto de ebulição do licor negro
Pressão na coluna de *stripper*	Vazão de metanol celulósico e gases não condensáveis
Colunas de *stripper* e metanol	Perfis de teor de sólidos ao longo do processo
Temperatura e vazão de água do condensador de superfície e condensador secundário	Consumo específico de vapor vivo em cada corpo de evaporação

Ao considerar essas variáveis, o banco de dados foi dividido em duas seções, uma contendo 10% do total de dados e, a outra, os 90% restantes. A primeira usou-se no desenvolvimento do modelo, enquanto a segunda, na validação dos dados.

Na construção do modelo utilizaram-se diversas unidades modulares de operações unitárias e de equipamentos disponíveis no simulador, no qual foram editados e modificados, objetivando a melhor representação computacional dos equipamentos industriais, ressaltando-se, como exemplo que cada efeito de evaporação possui especificações e operações distintas. Desse modo, os principais blocos utilizados foram descritos na tabela a seguir:

Tabela 5. Principais unidades modulares utilizadas no modelo.

Nome do bloco	Função
HEADER	Controlador de vazão de vapor vivo
PDROP	Indicadores de processo como consumo de vapor Queda de pressão
STMIX/MIX	Mistura de correntes
FLASH	Tanque flash
HEATD/HEATX	Trocadores de calor
CND	Condensador
SPLIT	Divisão de corrente
STORE	Coleta de dados
EECTRL	Controlador de vazão de vapor vivo
LTV	Corpo de evaporação

2.4.4. Validação do modelo

A validação do modelo consistiu em comparar as saídas geradas pelo modelo com os dados reais de operação. Dessa maneira, os resultados gerados foram plotados com os dados reais, a fim de gerar uma representação gráfica das decorrências da simulação.

Ao elaborar cada banco de dados, utilizou-se da ferramenta Microsoft Excel® para adquirir as médias, os desvios padrão, os erros padrão e as medianas. Além disso, foram calculados a equação da reta formada e o coeficiente de determinação (R^2), além de um intervalo de confiança de 95%. Também foi calculado o erro relativo médio de acordo com a equação aplicada por Costa et al. (2005).

$$ERM = \frac{1}{n} * \sum_{1}^{n} \frac{|y_{real} - y_{calculado}|}{y_{real}} \qquad \text{(Equação 15)}$$

2.5. Resultados e discussão

2.5.1. Análise dos dados coletados

A vasta quantidade de dados coletados requereram métodos específicos para sua avaliação. Desta forma, foram analisados, nesse primeiro momento, os principais parâmetros de entrada da unidade de evaporação que se resumem a: vazão mássica de vapor vivo (energia consumida do sistema), vazão mássica de licor negro fraco (licor negro a ser evaporado) e capacidade de evaporação (reflete na eficiência da evaporação).

A Figura 19 relaciona a vazão de licor negro fraco e o consumo de vapor vivo, além da capacidade de evaporação da planta. Pode-se dizer que é nítida a relação entre eles, uma vez que se apresentam dependentes uns dos outros, a partir da seguinte relação: o consumo de vapor vivo realiza-se de acordo com a vazão de alimentação do licor negro, uma vez que, quanto maior a vazão de licor de entrada, mais energia será necessária para evaporar. Nesse sentido, para representar a capacidade de evaporação de um processo de produção de polpa celulósica, subtrai-se, em massa, a vazão de licor negro de entrada e de saída.

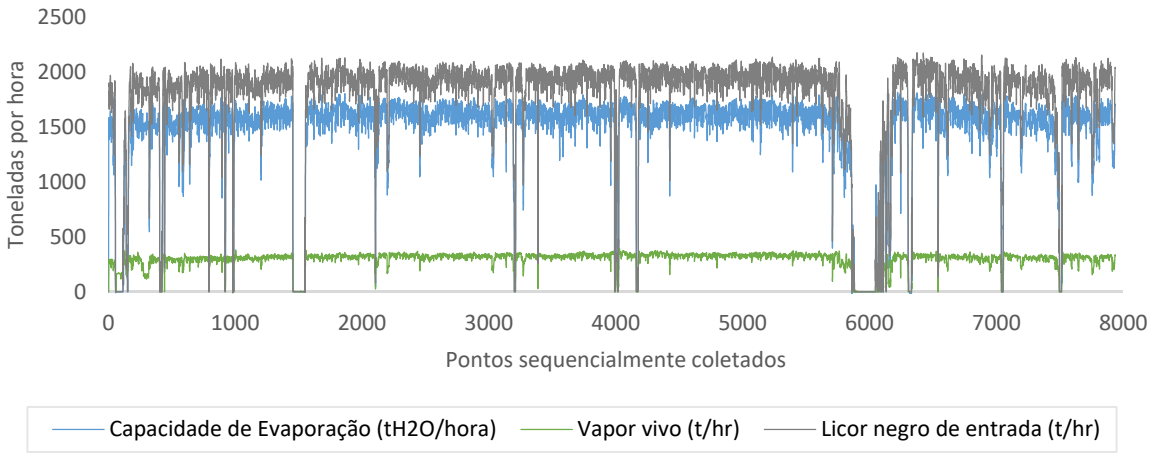


Figura 19. Comparação de capacidade de evaporação, consumo de vapor vivo e vazão de licor negro fraco em função dos pontos sequencialmente coletados no período de 01/09/2015 a 01/08/2016

É possível constatar, a partir da análise dos resultados apresentados na Figura 19, as variações de operação ao longo do período coletado. Houve diversas "pequenas" paradas não programadas, assim como uma parada geral registrada nos pontos de coleta na faixa de 6000. Dessa forma, tais períodos foram tratados como *outliers* na pesquisa. Ademais, escolheu-se esse tipo de tratamento porque os pontos de parada e de *startup* contêm valores zerados, em fase de

transição, o que pode gerar erros na simulação, uma vez que o propósito da modelagem é avaliar os processos, especificamente, durante o período operacional.

Nesse sentido, a fim de efetivamente analisar os *outliers*, criou-se um histograma dos valores de vazão mássica do licor negro de entrada (Figura 20). Justifica-se a escolha desta variável, perante as outras, pois observa que o consumo de vapor vivo e a capacidade de evaporação decorrem do nível de alimentação de licor negro.

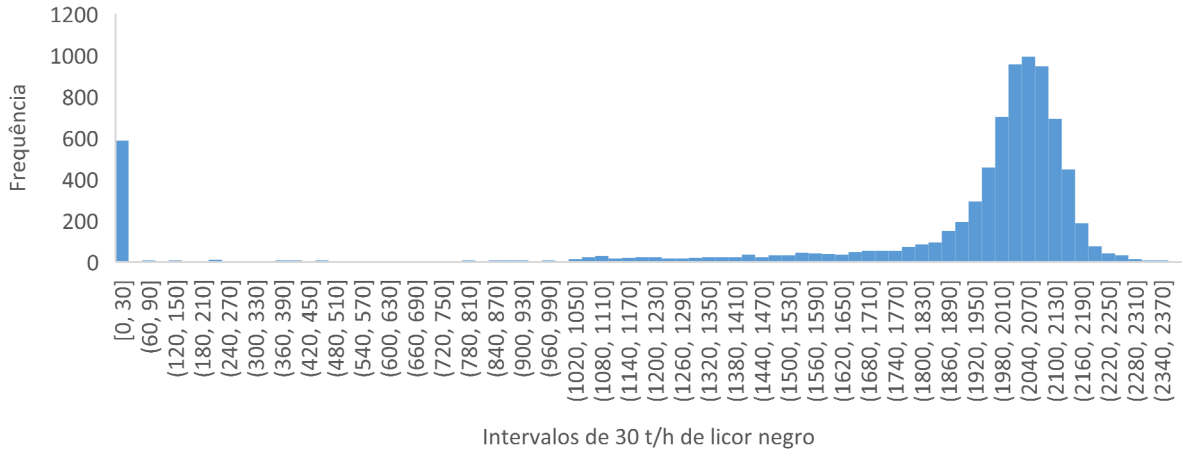


Figura 20. Histograma da vazão mássica do licor negro de entrada

O histograma representado pela Figura 20 demonstra de forma clara a fração de pontos referentes às paradas de processo. Pode-se observar, por exemplo, que o intervalo de 0 a 30 apresentou frequência de quase 600 pontos; apareceu também uma pequena faixa de valores entre os intervalos de 1020 a 1800, indicando pontos de paradas e *startups* da unidade de evaporação. Vale ressaltar que a faixa de dados a níveis normais de operação, entre 1800 a 2200, se equipara a uma curva sino, ou seja, uma distribuição normal.

A análise dos resultados apresentados na Figura 21, mostra que a metodologia "*3σ edit rule"* utilizada para tratamentos dos dados foi capaz de diferenciar, como *outliers*, os pontos referentes às paradas no processo, porém não foi capaz de distinguir o procedimento de paradas e *startups*.

Lin et al. (2007) afirma que a metodologia "*3σ edit rule"* ocasionalmente falha, visto que valores muito acentuados tendem a "inflar" a estimativa da variância, resultando na detecção de poucos *outliers*.

Na sequência, aplicou-se a metodologia *Hampel Identifier* para remover os *outliers* (Figura 22). Nesse panorama, uma clara diferença entre os métodos de detecção de *outliers*;

com a "*3σ edit rule*" detectou-se 7.44% de outliers; já com a *Hamel Identifier*, 17,19% como *outliers*. A Figura 22 demonstra essa ideia, em comparação com a Figura 21.

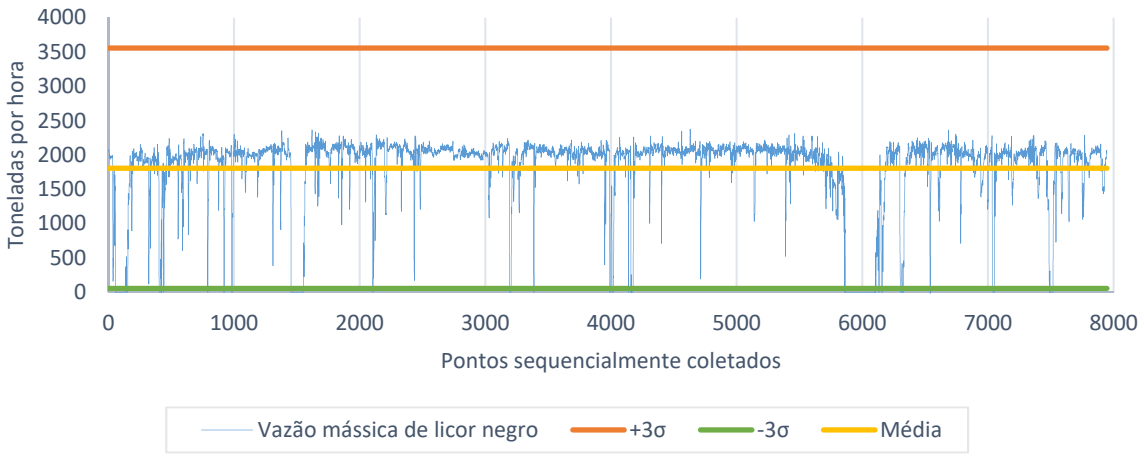


Figura 21. Aplicação da metodologia de "*3σ edit rule*"

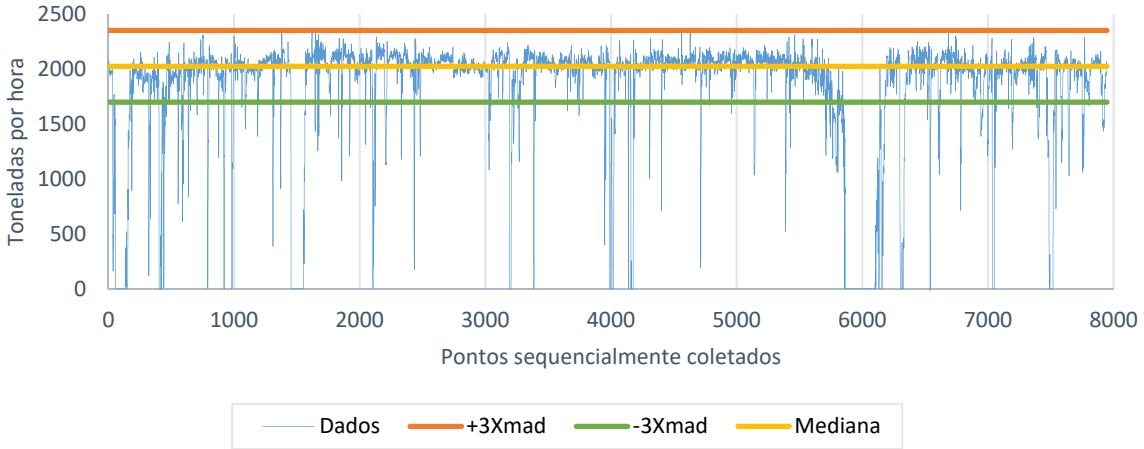


Figura 22. Aplicação da metodologia *Hampel Identifier*

Assim, efetuou-se o tratamento dos dados por meio da remoção dos *outliers* pela metodologia *Hampel Identifier*, tendo sido criada uma nova base de dados. Nesse panorama, 82,81% dos dados originais foram mantidos, o que equivalia a 6.579 pontos. Desse novo banco de dados, 500 pontos foram utilizados para construir o modelo, sendo o restante utilizado na validação do modelo.

Nesse sentido, a figura 26 corresponde ao histograma da vazão mássica de licor negro de entrada, após a remoção dos *outliers*. Nela, foram mantidos os mesmos intervalos do

histograma da Figura 20, a fim de conseguir comparar os dados com mais eficácia, tendo sido apresentados, os valores que foram removidos como *outliers*.

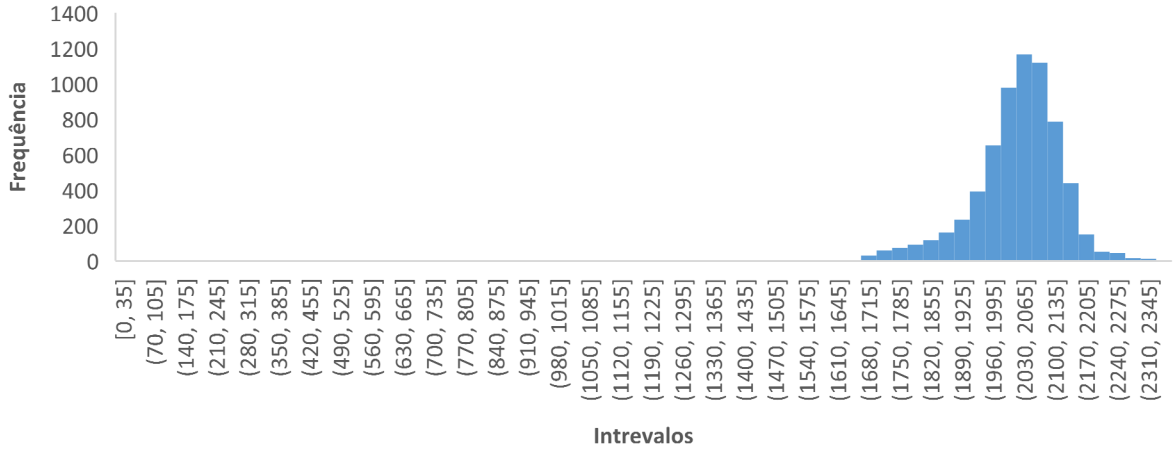


Figura 23. Histograma após tratamento de dados

Ademais, foi construído também o histograma em *software* estatístico com a curva de distribuição normal, evidenciando-se que a base de dados corresponde a uma curva gaussiana, permitindo-se aplicar a estatística clássica, como as médias, os desvios e os erros-padrão (Figura 24).

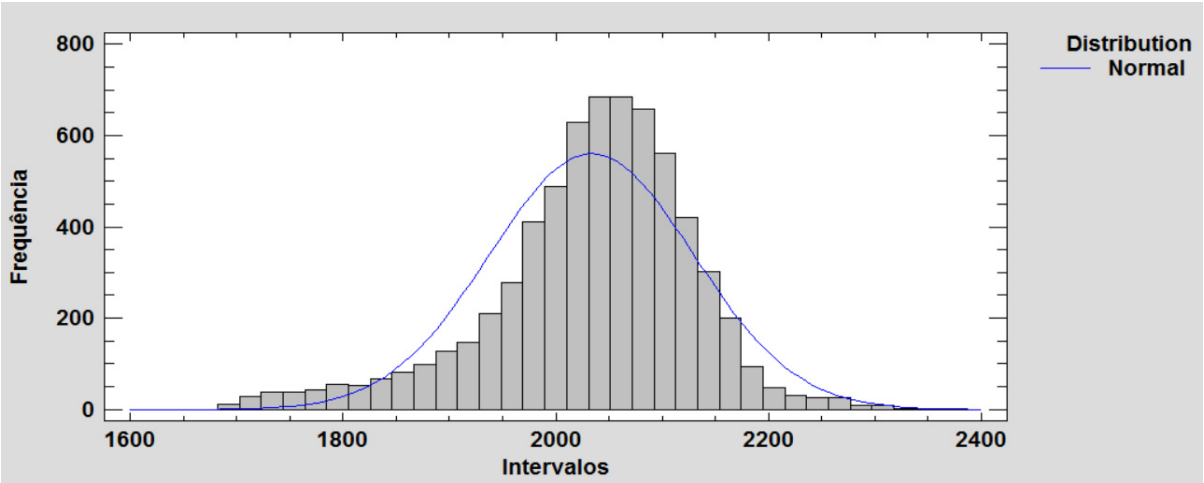


Figura 24. Histograma do licor negro de entrada após tratamento com a curva distribuição normal

2.5.2. Descrição do modelo

O modelo desenvolvido está representado no fluxograma do Apêndice A., Entretanto, para facilitar a descrição da unidade, ela é apresentada na Figura 25.

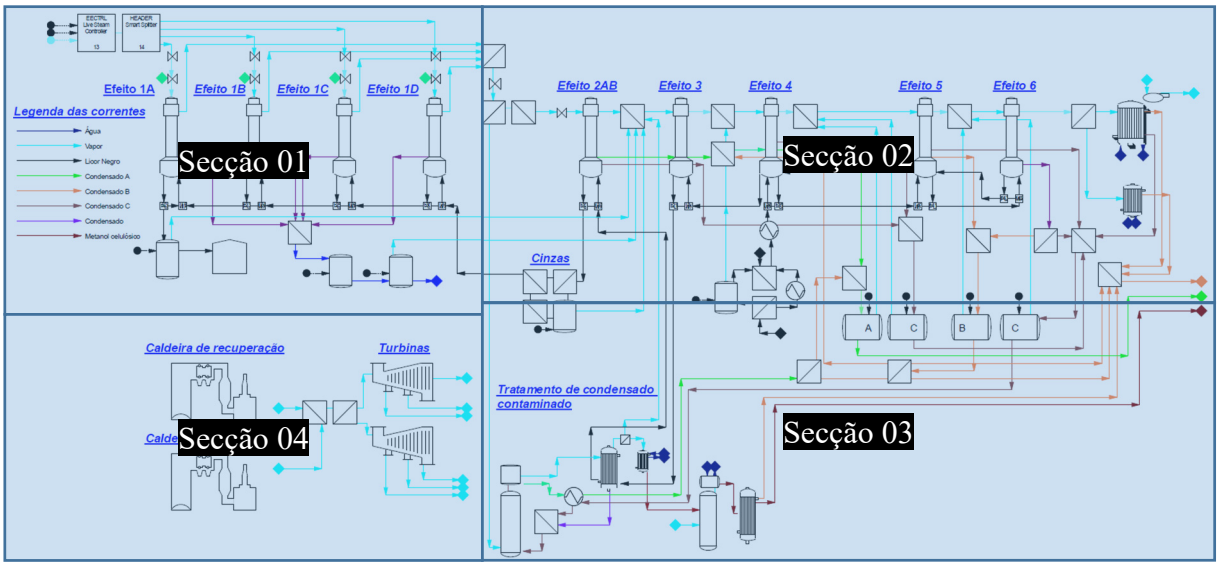


Figura 25. Unidade de evaporação de licor negro representado no WinGEMS

Na seção 01, utiliza-se o bloco *EECTRL* para calcular o consumo de vapor vivo da planta de evaporação, gerando a corrente de entrada desse vapor, que é alimentada nos primeiros efeitos. O bloco *HEADER* fraciona, de acordo com os dados de entrada, a razão de vapor vivo que será alimentada em cada corpo e em cada seção. No primeiro efeito, o vapor passa por uma válvula de expansão e de dessuperaquecimento, visando melhorar à eficiência energética.

Os condensados gerados são coletados e passam por dois tanques de flash, recuperando vapor, o qual é reutilizado nos efeitos seguintes. O vapor gerado em cada seção é coletado, misturado, sendo a maior parte enviada ao segundo efeito e, o restante, à coluna de *stripper*. Já o licor negro concentrado é enviado para um tanque de flash final e segue para o armazenamento em tanques pressurizados.

A seção 02 corresponde aos efeitos 2 a 6, onde operam evaporadores em série. Nela, o licor é alimentado no efeito 4 e segue concorrente ao fluxo de vapor vivo em direção ao quinto e sexto efeitos. A partir dele, inicia-se o fluxo contracorrente ao fluxo de vapor, de onde sai passando por dois trocadores de calor internos nos efeitos 5 e 4, respectivamente, antes de ser

alimentado no efeito 3. Do efeito 3, segue para o condensador de refluxo, para o efeito 2, para o tanque de mistura de cinzas e, finalmente, para os concentradores de primeiro efeito.

Em cada evaporador, geram-se diferentes tipos de condensados, A, B e C, caracterizados, respectivamente, pelas cores, verde, laranja e marrom (Apêndice A). Os condensados, coletados em tanques específicos, recuperam, parcialmente, o vapor de flash que também é reutilizado nos efeitos acima. O vapor proveniente do efeito 6 é condensado e os gases não condensáveis, coletados e incinerados (secção 03).

A seção 03 também possui a unidade integrada de tratamento de condensado contaminado. A coluna de *stripper* recebe vapor de aquecimento proveniente dos concentradores e do condensado contaminado, dos tanques do C e do condensador de refluxo. O vapor gerado (SOG) utiliza-se no refluxo de condensador, onde é condensado parcialmente e retorna à coluna de *stripper.* A corrente condensada nesse processo contém altos teores de contaminantes e segue para a coluna de metanol, retificando-o e obtendo o metanol celulósico.

Além disso, na modelagem, as caldeiras de recuperação e de biomassa foram estruturadas de forma simplificada, visando apenas à geração de vapor. Ademais, simularam-se dois turbos geradores, a fim de avaliar e de consolidar a geração de vapor da indústria, objetivando compreender a origem de vapor vivo utilizada no sistema de evaporação.

2.5.3. Validação do modelo

De acordo com a metodologia proposta, o modelo foi validado por meio dos *outputs*, saídas provenientes das simulações e também por meio dos dados reais de operação. Através da interação entre o WinGEMS® e o Microsoft Excel®, cada linha de dado representava a média de uma hora de determinada instância, controle que permite, ao simulador, ser acionado até a convergência dos balanços de massa energia adequados. Na sequência, o software escreve todos os *outputs* que foram selecionados e inicia-se o processo novamente, no qual se lê a próxima linha de dados como *inputs*, procedimento efetuado até que todos os pontos coletados estivessem processados. Desse modo, pode-se construir uma ampla base de dados para análises estáticas e confirmação a estabilidade do modelo desenvolvido.

A concentração final de sólidos foi considerada como parâmetro para a convergência. Assim, o modelo matemático/simulação deve buscar esse valor, baseando-se em todas as outras variáveis do processo, até atingir convergência. Nesse contexto, por meio da Figura 39, nota-se que o modelo desenvolvido nesse trabalho converge de forma satisfatória para a maior parte

dos dados simulados. Nesse sentido, para apresentar tais dados, optou-se por selecionar intervalos de 500 pontos, no intuito de facilitar sua visualização, frações que estão de acordo com o restante dos dados analisados. Confirmando a convergência do modelo, iniciou-se a avalição do modelo.

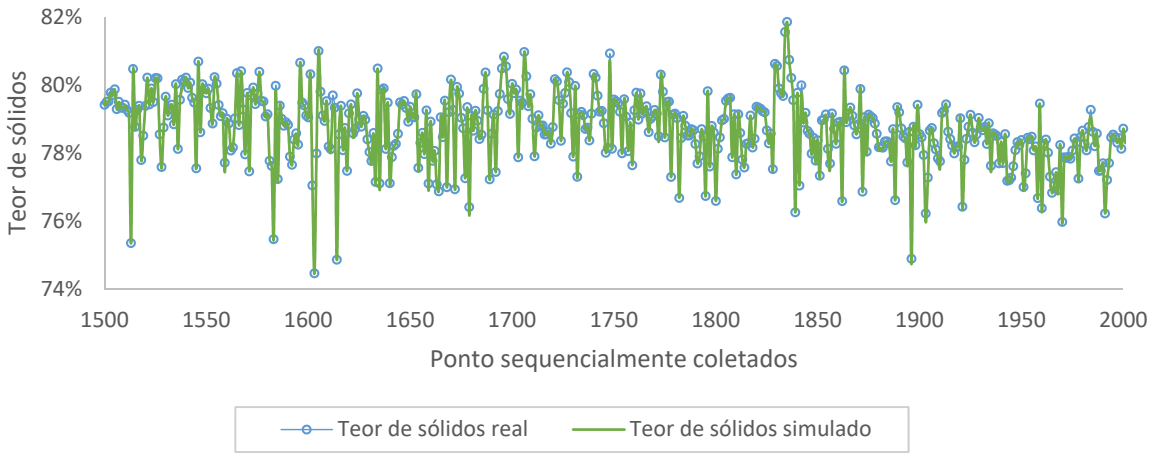


Figura 26. Teor de sólidos final simulada e real em função dos pontos sequencialmente coletados.

O primeiro parâmetro avaliado foi o consumo de vapor vivo, já que fundamental para avaliar a eficiência do processo de evaporação de licor negro, visto ser, o vapor, um elemento altamente consumido durante o processo, o que o torna importante para discutir questões energéticas. Dessa forma, se o modelo apresentar cálculos corretos, sugere-se que os balanços energéticos da unidade também estão sendo corretamente calculados.

A Figura 27 retrata o consumo de vapor vivo real e o consumo de vapor simulado, na qual o coeficiente de determinação foi de 0.7827, perfil similar ao obtido por Costa et al. (2005), em que se apresentou, como erro relativo médio para o consumo de vapor, 2,4%; no presente estudo, o erro relativo apresentado foi de 2,33%. Pela Tabela 6, é possível constatar tanto a média, como o desvio padrão, valores que foram correspondentes.

Ao avaliar a equação da reta formada em um intervalo de confiança de 95%, nota-se que os seus coeficientes ficaram dentro do grau de confiança, confirmando que o modelo está representando com qualidade a unidade real.

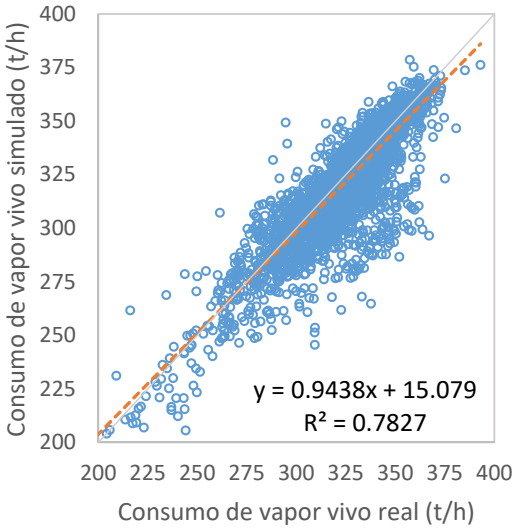


Figura 27. Consumo de vapor simulado *versus* consumo de vapor real

Tabela 6. Dados estatísticos referentes ao consumo de vapor vivo.

Parâmetros estatísticos	**Dados reais**	**Dados simulados**
Média (t/h)	326,28	323,03
Desvio Padrão (t/h)	22,80	24,33
Erro Padrão	0,32	0,34
Mediana (t/h)	329,67	326,41
Resultados da validação		
Coeficiente de determinação (R^2)	0.7827	
Equação da reta	y=0.9438x+15,079	
Coeficiente da reta	0.9438 (a)	15,079 (b)
Intervalo de confiança (95%)	0,93<a<0,95	10,56<b<19,59
Erro relativo médio	2,33%	

Ao validar o consumo de vapor vivo na unidade de evaporação, determinou-se que às perdas térmicas consideradas na simulação foram adequadas, em que o consumo de vapor vivo, na evaporação, está diretamente relacionado às perdas térmicas da unidade avaliada. Nesse modelo, a porcentagem de perdas térmicas foi de 3.5%, similar ao reportado por Bhargava (2008a), 3,6845%.

Em sequência, validou-se a taxa de evaporação de água por hora da unidade, que representa o quanto de água, do licor negro, está sendo transformada em vapor, durante uma hora, somando-se todos os corpos (Figura 28). Este valor está relacionado ao teor de sólidos do licor de entrada e à quantidade de energia fornecida ao sistema de forma a atingir o teor de sólidos pré-determinado. Caso a evaporação esteja operando a baixa da capacidade, isso pode, por exemplo, significar altas incrustações de sais inorgânicos nas placas térmicas dos corpos de evaporação, abaixando a eficiência do processo.

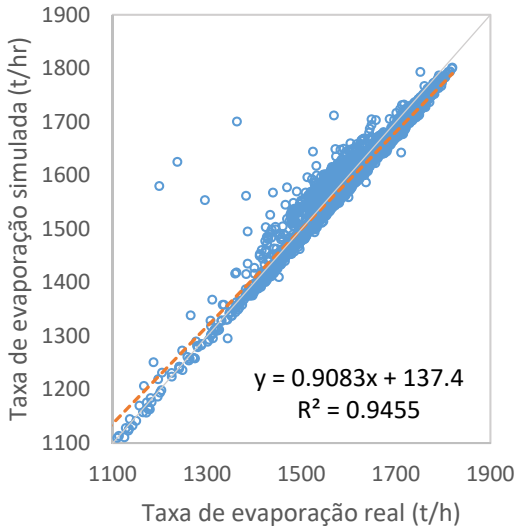


Figura 28. Taxa de evaporação simulada *versus* capacidade de evaporação real.

Tabela 7. Dados estatísticos da capacidade de evaporação.

Análises	**Dados reais**	**Dados simulados**
Média (t/hr)	1622,81	1611,48
Desvio Padrão (t/hr)	103,31	96,51
Erro Padrão	1,46	1,36
Mediana (t/hr)	1640,54	1627,91
Resultados da validação		
Coeficiente de determinação (R^2)	0,9455	
Equação da reta	y=0.9083x+137,4	
Coeficiente da reta	0.9083 (a)	137,4 (b)
Intervalo de confiança (95%)	0,90<a<0,91	127,57<b<147,23
Erro relativo médio	1,14%	

Em relação a análise anterior, foi encontrado um coeficiente de determinação mais elevado para taxa de evaporação, com valor de 0,9455, o qual representa com mais precisão a fração dos dados obtidos. A equação da reta formada também enquadrou-se dentro do intervalo de confiança.

Pela Tabela 7, a média, mediana e o desvio padrão dos valores reais e dos valores simulados foram equivalentes, assim como o erro padrão, com pequenas variações.

Quanto ao erro relativo, o valor encontrado foi baixo, apenas 1,14%. O que se infere do processo é que a capacidade de evaporação depende de um balanço mássico, representado pelos valores de vazão de licor negro de entrada e pelo teor de sólidos requeridos do final da evaporação. Dessa forma, a variabilidade relaciona-se aos níveis dos tanques de *spill*, lavagens e consumo de condensados ao longo da evaporação.

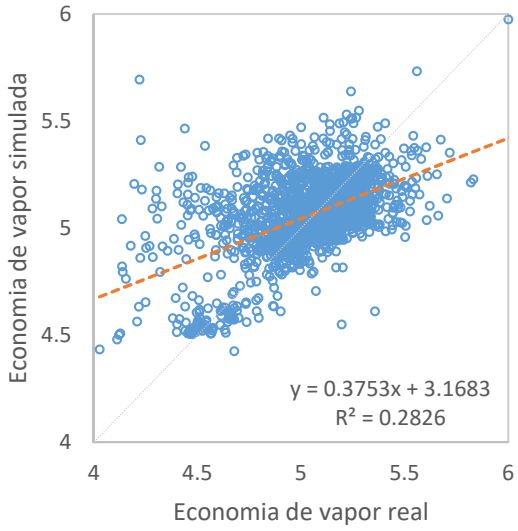


Figura 29. Economia simulada *versus* economia real da unidade evaporação.

Tabela 8. Dados estatísticos da economia de evaporação.

Análises	Dados reais	Dados simulados
Média (t/h)	4,98	4,99
Desvio Padrão (t/h)	0,214	0,148
Erro Padrão (	0,003	0,002
Mediana (t/h)	4,978	4,974
Resultados da validação		
Coeficiente de determinação (R^2)	0,2826	
Equação da reta	y=0,3083x+3,4615	
Coeficiente da reta	0,3753 (a)	3,1683 (b)
Intervalo de confiança (95%)	0,3491<a<0,4016	3,0359<b<3,3001
Erro relativo médio	3,06%	

A economia de evaporação relaciona os dois parâmetros previamente avaliados, a capacidade de evaporação e consumo de vapor vivo. Nesse sentido, pode-se perceber que o método dos mínimos quadrados não foi o que melhor expressou essa relação. Por isso, buscaram-se dados na literatura para comparar o modelo de maneira mais eficaz. Costa et al. (2005) obteve um padrão gráfico semelhante ao apresentado pela Figura 29, no qual analisou apenas o erro relativo médio para validar o modelo.

A partir da leitura da Tabela 8, percebe-se que a média, o desvio padrão, o erro padrão e a mediana foram muito semelhantes, o que confirma a validade do modelo. Apesar do baixo coeficiente de determinação, a equação da reta confirmou um intervalo para um nível de confiança de 95%. Já o erro relativo médio foi semelhante ao de Costa et al. (2005) de 2,5%.

Na sequência, avaliou-se um ponto intermediário no processo de evaporação, o qual se refere à vazão de licor negro. O ponto escolhido constituiu o escoamento de alimentação de

licor negro no efeito 1D, após passar pelo tanque de mistura de cinzas. Vale ressaltar que, ao longo do processo de transformação em vapor, há situações que podem interferir no fluxo de vazão de licor negro, como, por exemplo, vazamentos, lavagens de efeitos e diluição do licor negro fraco por meio do tanque de *spill*. O conteúdo desse tanque compõe-se de licor negro fraco, de água de lavagem, de condensado, por isso, optou-se por esse parâmetro na validação do modelo apresentado.

Nota-se pela Figura 30 e Tabela 9 que a vazão de licor negro fraco apresentou variabilidade aceitável com o coeficiente de determinação de 0,839 e erro relativo médio de 3,06%. Esses resultados, acrescidos da complementação da capacidade de evaporação, determinaram que o escoamento de licor negro, no ponto intermediário da evaporação, fosse aceitável. Como a medição é volumétrica, a variabilidade observada na Figura 29, pode estar relacionada à vazão volumétrica e a variações da densidade do licor negro.

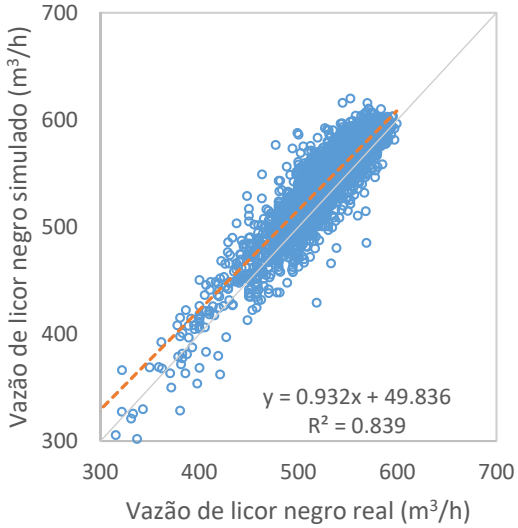


Figura 30. Vazão de licor negro fraco simulado *versus* vazão de licor negro fraco real

Tabela 9. Dados estatísticos da vazão de licor negro fraco.

Análises	Dados reais	Dados simulados
Média (m^3/h)	534,9	548,3
Desvio Padrão (m^3/h)	35,91	36,54
Erro Padrão	0,508	0,517
Mediana (m^3/h)	540	556,1
Resultados da validação		
Coeficiente de determinação (R^2)	0,839	
Equação da reta	y=0.932x+49,836	
Coeficiente da reta	0.932 (a)	49,836 (b)
Intervalo de confiança (95%)	0,92<a<0,94	43,76<b<55,90
Erro relativo médio	3,06%	

Outra forma de avaliar os parâmetros anteriores é por meio da utilização de gráficos "no tempo" entre a variável escolhida e os pontos sequencialmente coletados. Nesses gráficos, podem-se visualizar, tanto as tendências do processo real, quanto as das provenientes da simulação. Estas figuras também foram apresentadas em intervalos de 500 pontos, facilitando a visualização, frações que estão de acordo com o restante dos dados analisados.

Assim, pela análise dos resultados apresentados nas Figuras 31, 32 e 33, nota-se que o comportamento do modelo desenvolvido se equiparou aos da unidade real.

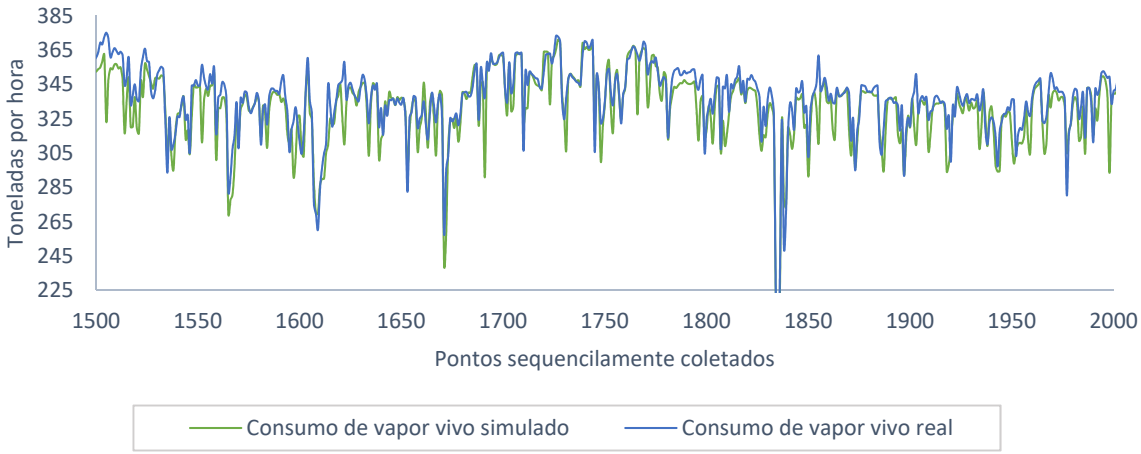


Figura 31. Consumo de vapor vivo simulado e real em função dos pontos sequencialmente coletados.

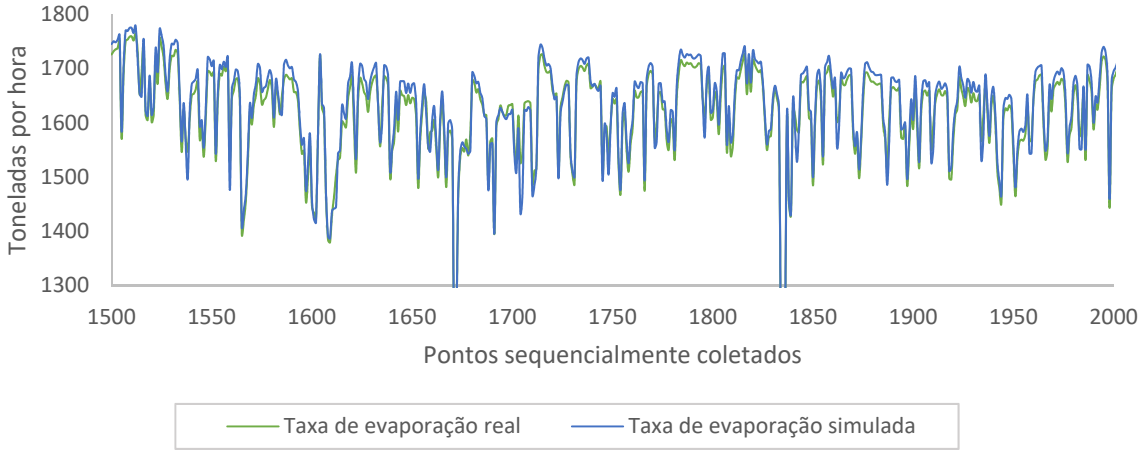


Figura 32. Taxa de evaporação simulada e real em função dos pontos sequencialmente coletados.

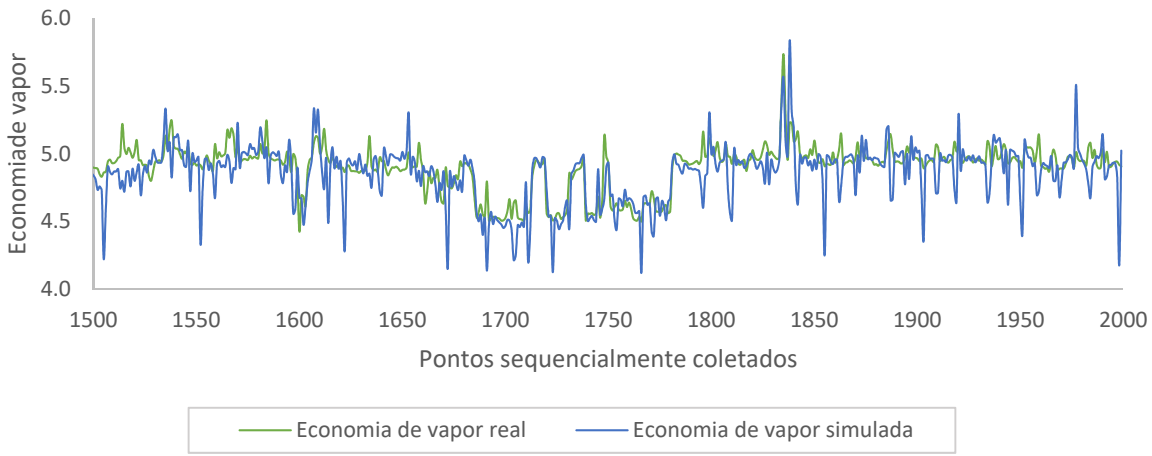


Figura 33. Economia simulada e real em função dos pontos sequencialmente coletados.

Depois, avaliaram-se os coeficientes de troca térmica dos evaporadores de múltiplo efeito, os quais se representam nos valores médios de cada efeito, para todo o período coletado, o que se apresenta na Figura 34.

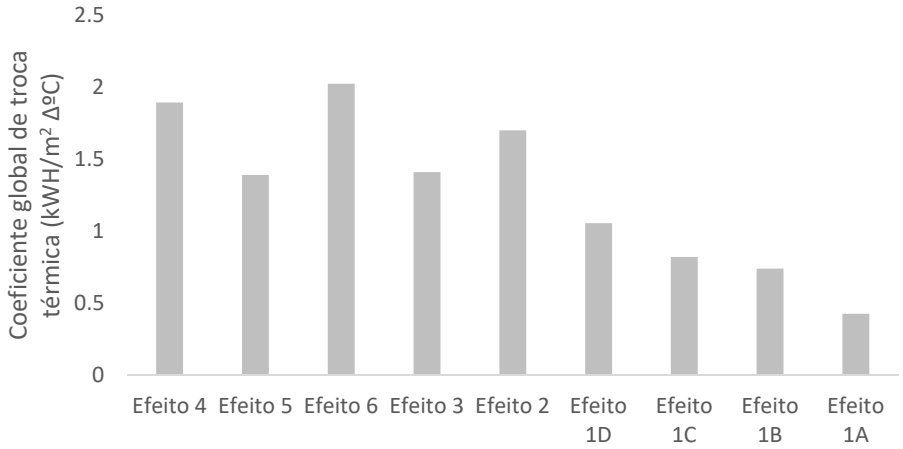


Figura 34. Coeficientes globais de troca térmica da unidade de evaporação.

Nesse panorama, a variação dos coeficientes globais de troca térmica podem ser explicados de acordo com Cardoso (1998), baseando-se na equação desenvolvida por Gudmundson *et al.,* (1973), expressa na Equação 16.

Cardoso (1998) discute que o aumento da temperatura acarreta no decréscimo da viscosidade do licor, o que influencia positivamente a elevação do coeficiente global de troca térmica. Porém o aumento da concentração dos sólidos reduz o valor do coeficiente, ocasionada pela elevação do ponto de ebulição do licor e da viscosidade.

$$U = 5{,}68 * (6063 + 8889 * X - 22010 * X^2) * e^{-\frac{1082}{T} - \frac{4914}{q}} \qquad \text{(Equação 16)}$$

Em que,

X = fração mássica de sólidos do licor negro

T = temperatura do licor (K)

q = Razão entre o calor transferido no corpo de evaporação e a área de troca térmica (kJ/cm^2).

De acordo com a Figura 34, do segundo ao sexto efeito, os valores de coeficiente globais de troca térmica foram influenciados, fortemente, tanto pelo aumento da temperatura como o aumento do teor de sólidos, mantem o coeficiente entre 1,4 e 2 kWH/m^2 ΔºC. Já do segundo aos primeiros efeitos, as altas concentrações sólidas foram mais significativas, resultando em um decréscimo do coeficiente global de troca térmica a concentrações superiores a 40% a 50%.

Os coeficientes globais de troca térmica dos corpos de evaporação dos efeitos 1A, 1B, 1C e 1D são medidos de forma indireta na unidade industrial e estão representados, sequencialmente nas Figuras 35, 36, 37 e 38 em função dos pontos sequencialmente coletados.

Observam-se os ciclos de operação de cada secção dos primeiros efeitos. O coeficiente global de troca térmica reduz-se devido à operação contínua e a incrustações, atingindo um ponto mínimo de operação, quando ocorre a lavagem; depois, retorna ao máximo de eficiência térmica. Como exemplo, no efeito 1A, nota-se que o coeficiente global de troca térmica possui um coeficiente de troca térmica aproximado de 800 a 1000 kWH/m^2 ΔºC. Em níveis avançados de incrustações, este valor chega a valores mínimos de 200 a 300 kWH/m^2 ΔºC, perdendo aproximadamente 70% da sua capacidade térmica de troca de calor.

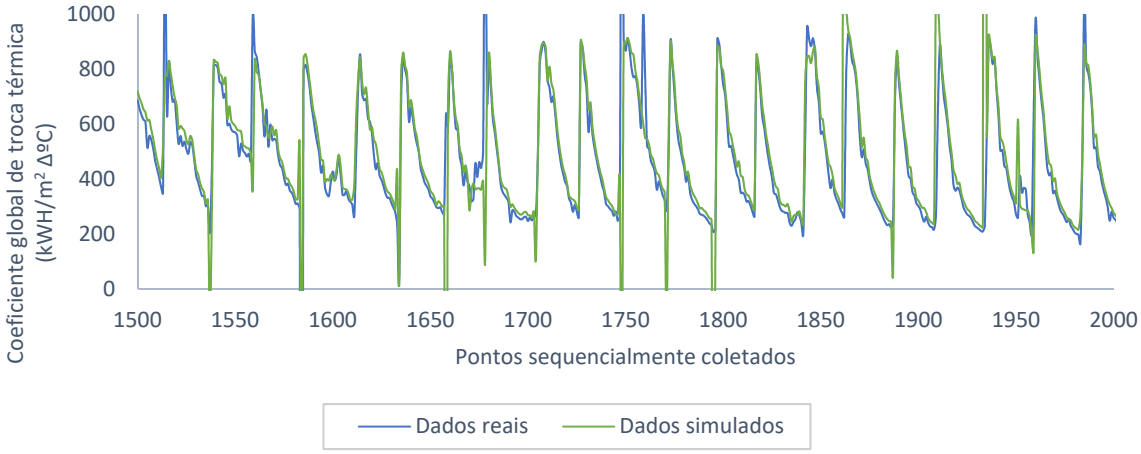


Figura 35. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1A em função do dos pontos sequencialmente coletados.

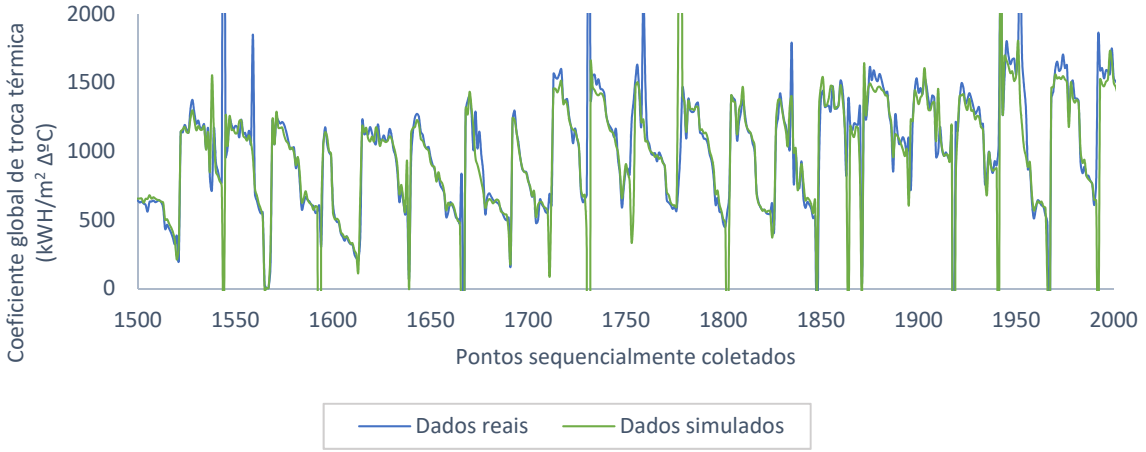


Figura 36. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1B em função do dos pontos sequencialmente coletados.

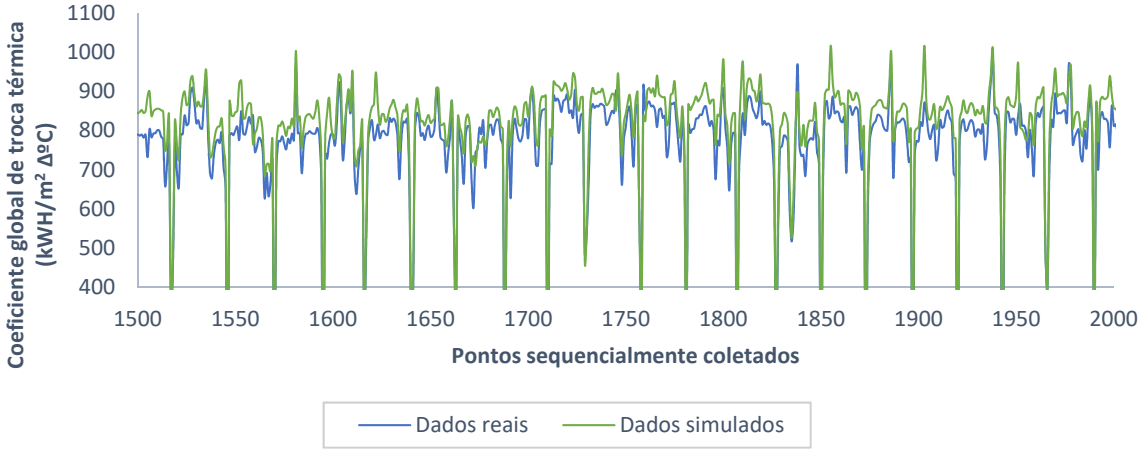


Figura 37. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1C em função do tempo.

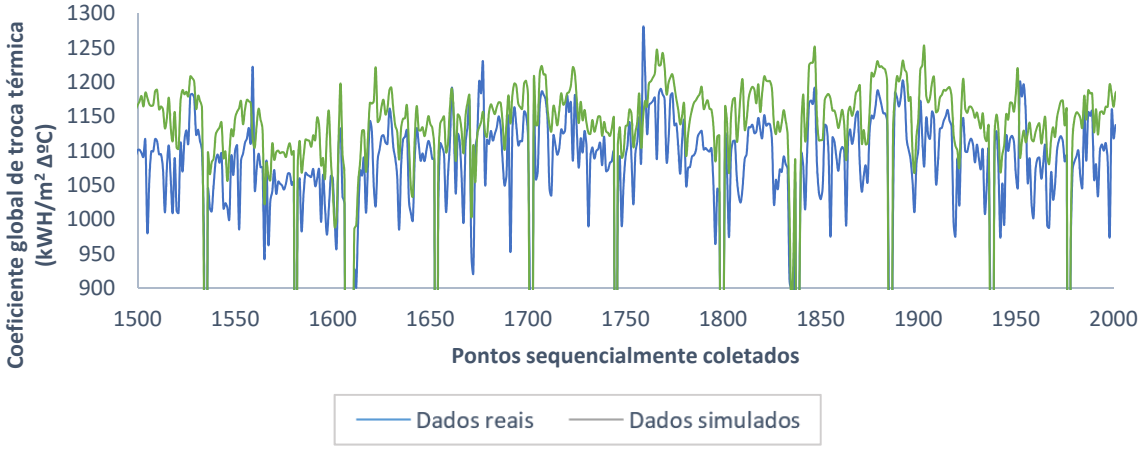


Figura 38. Coeficiente global de troca térmica do efeito 1D em função dos pontos sequencialmente coletados

Nota-se, também, que os efeitos 1A e 1B foram mais bem representados pelo modelo, enquanto os efeitos 1C e 1D, apesar de seguirem as tendências da evaporação, apresentam um certo desvio.

Nesse contexto, a elevação do ponto de ebulição do licor negro é de suma importância para a modelagem e para a simulação, sendo influenciado por alguns parâmetros, como por exemplo, a composição química do licor o teor de sólidos, interferindo diretamente, tanto nos cálculos de balanço de massa e energia dos evaporadores, como nos coeficientes globais de troca térmica. Assim, os dados apresentados na Figura 39 permitem comparar a elevação do ponto de ebulição calculado pelo simulador WinGEMS® com dois dados da literatura técnica relacionados à evaporação de licor negro.

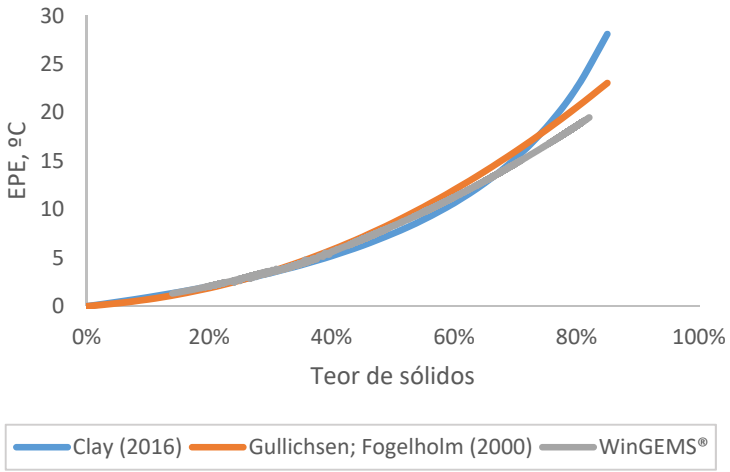


Figura 39. Comparativo das estimativas de elevação do ponto de ebulição do licor negro em função da temperatura e teor de sólidos segundo três equações distintas

De acordo com o pesquisado nesse processo de simulação com o WinGEMS, constataram-se valores bem próximos aos descritos na literatura sobre o tema, divergindo, mais consideravelmente, quando os cálculos foram elaborados a altas concentrações, especialmente, acima de 70%.

Assim, como o teor de sólidos finais foi um parâmetro de entrada, as temperaturas de operação de cada corpo de evaporação também foram fornecidas ao modelo. A leitura da temperatura é efetuada, todavia depende dos balanços de massa e de energia para que o modelo atinja a convergência. O cálculo correto das temperaturas do licor negro interfere, não só na evaporação da água, como também na elevação do ponto de ebulição, nos coeficientes globais de troca térmica e temperatura e na pressão do vapor de condensação em cada efeito. As temperaturas simuladas possuem aderência quase que total com as temperaturas reais de cada corpo de evaporação.

Nesse panorama, acrescenta-se o perfil de sólidos após cada efeito, valores que representam a média registrada na base de dados. Assim, nota-se, na Figura 40, o gradativo aumento do teor de sólidos ao longo do processo de evaporação de licor negro.

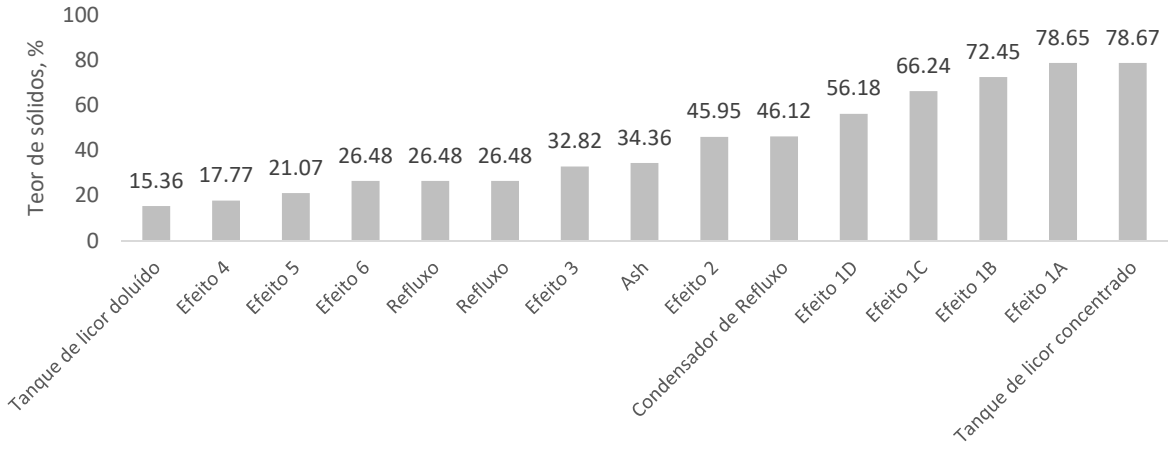


Figura 40. Teor de sólidos médio de cada efeito de evaporação

As Figuras 41 e 42 evidenciam as relações entre as temperaturas do licor negro nos efeitos ocorridos ao longo de toda unidade de evaporação. Vale ressaltar que o modelo foi capaz de simular, com propriedade, os evaporadores de múltiplo efeito, para os quais se definiu a temperatura de operação a partir dos dados reais. As maiores variações foram observadas após os trocadores de calor internos, que, ao manter o coeficiente de troca térmica fixo, independente da operação, apresentaram pequena variabilidade.

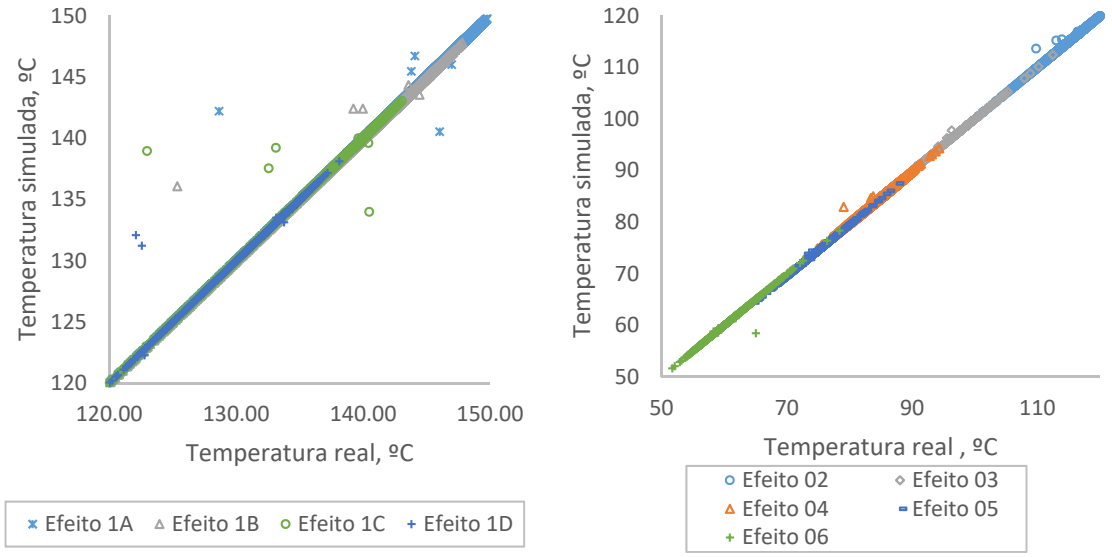


Figura 41. Comparativo da temperatura do licor negro real *versus* temp. simulada para todos os efeitos

Outro fator que altera a simulação consiste no vácuo, sob o qual os evaporadores de múltiplo efeito operam. Esse vácuo, formado nos condensadores de superfície, por meio da condensação de vapor ao longo dos efeitos, também é mensurado naqueles condensadores. Nesse sentido, infere-se que um vácuo ideal favorece a eficiência da unidade de evaporação, onde também podem ocorrer perdas de pressão, o que pode indicar problemas como incrustações e vazamentos no sistema. Assim, a figura 42 apresenta a análise da pressão do condensador de superfície.

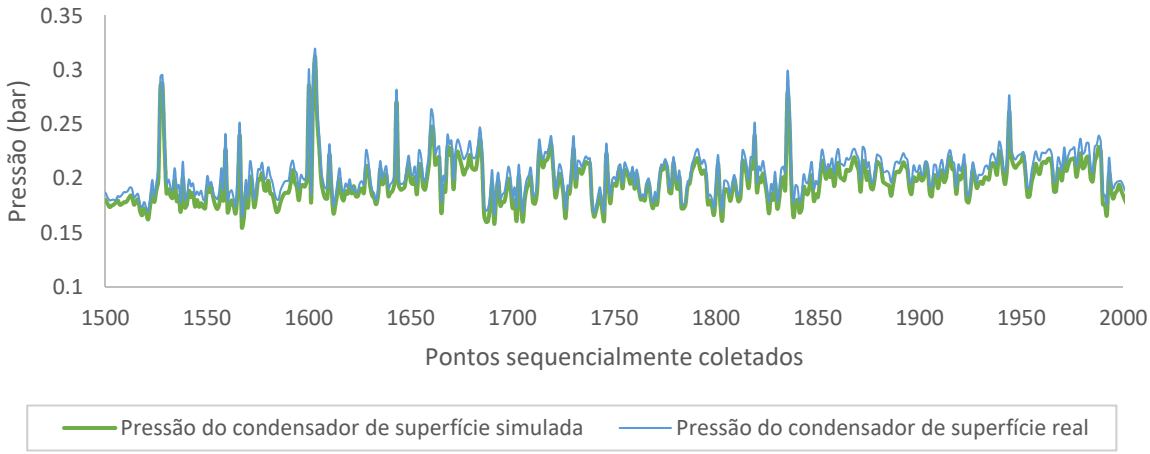


Figura 42. Pressão do condensador de superfície real e simulada em função dos pontos sequencialmente coletados

Em relação aos condensados, Costa et al. (2005) comenta que os números de reciclos internos dificultam as análises quantitativas, o que se confirma pelo nível de vazão dos condensados A, B e C. A pressão de tanques de estocagem e as divergências na razões de consumo desses fluxos também interferem nessas avaliações quantitativas, nas quais houve maior variação no condensado B (Figura 43 e 44).

A fim de exemplificar o processo, eventualmente, o condensado A chega ao limite da capacidade do tanque e parte é transferida para o tanque de condensado B; outra situação é quando se utiliza do condensado ou do licor negro fraco para lavar os efeitos dos corpos de vaporação; outro exemplo apresenta-se na não homogeneidade de consumo de condensado, além da unidade de evaporação, causando um ritmo cíclico de enchimento e esvaziamento dos tanques de condensado que podem gerar erros nas medições da simulação.

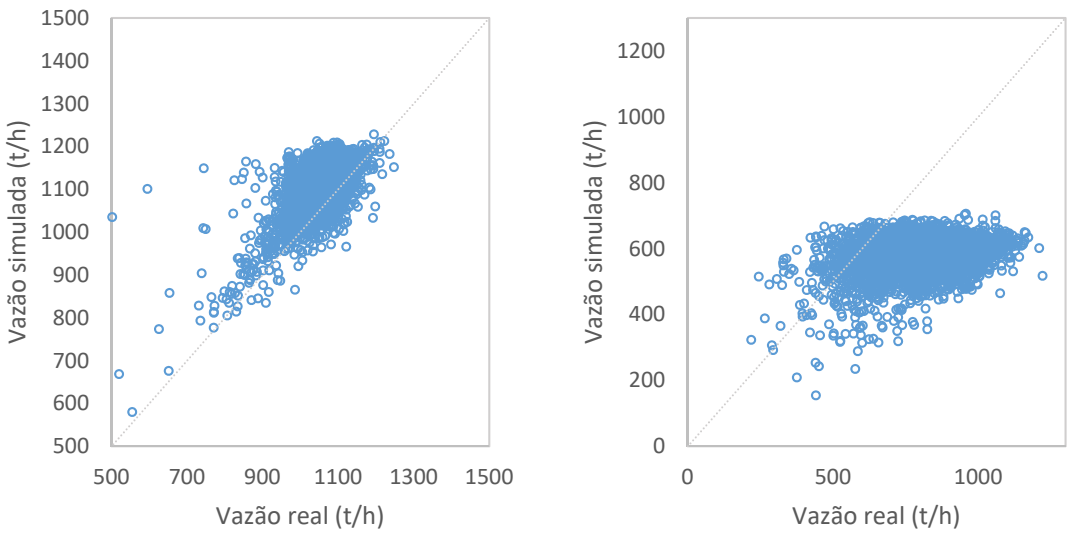


Figura 43. Comparativo da vazão de condensado A e B simulada *versus* a real, respectivamente.

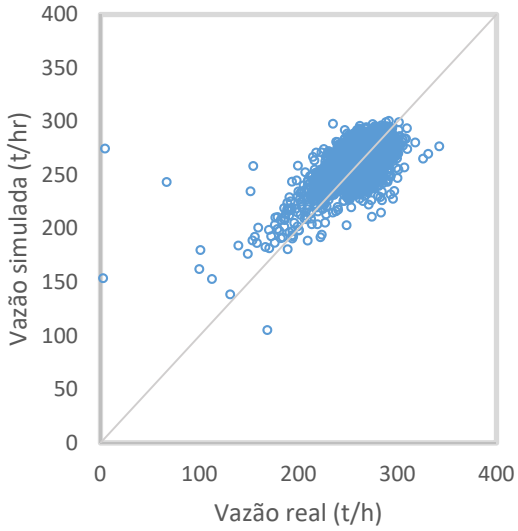


Figura 44. Comparativo da vazão de condensado C *versus* a vazão real.

2.6. Conclusão

Nesse estudo, utilizou-se o software WinGEMS® para simular a evaporação de licor negro de uma unidade de produção de polpa celulósica kraft, modelagem que requereu 144 parâmetros de processo, com o intuito de se desenvolver uma simulação precisa, mais próxima possível da realidade das fábricas de celulose.

Durante os 11 meses de pesquisa, foi utilizada uma base de dados nacional para a fase de validação, além de ter sido praticada a metodologia *Hampel Identifier*, que mostrou-se uma ferramenta satisfatória para o tratamento da base dados para remoção de *outliers*

Os erros médios relativos ao consumo de vapor, à capacidade de evaporação e à economia de vapor foram, respectivamente, 2,33%, 1,14% e 3,06%. Outros parâmetros de processos tais como coeficientes globais de troca térmica e fluxos de condensado foram em geral bem representados pelo modelo

Nesse panorama, pode-se afirmar que o modelo de unidade de evaporação desenvolvido representa uma eficiente ferramenta para avaliar potenciais melhorias e alterações de processo, como, por exemplo, o acoplamento de unidade de recuperação e de purificação de metanol celulósico. Assim, com base nas análises realizadas, conclui-se que o simulador WinGEMS é adequado a balanços de massa e de energia de evaporadores de múltiplo efeito.

REFERÊNCIAS

ALGEHED, J.; BERNTSSON, T. *Evaporation of black liquor and wastewater using medium-pressure steam: Simulation and economic evaluation of novel designs*. Applied Thermal Engineering, v. 23, n. 4, p. 481–495, 2003.

ALMEIDA, A. M. *Modelagem, simulação e controle de um sistema de evaporação múltiplo efeito de licor negro*. Monografia - Faculdade de Telêmaco Borba, Telêmaco Borba, 2009.

ANDREUCCETTI, M. T. Caracterização do licor negro de eucalipto na etapa de evaporação e correlação de suas propriedades. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química da Unicamp, Campinas, 2010.

BANKS, J.; CARSON II, J. S.; NELSON, B. L.; NICOL, D. M. D*iscrete-event system simulation*. Prentice Hall International Series in Industrial and Systems Engineering, 2004.

BHARGAVA, R.; KHANAM, S.; MOHANTY, B.; RAY, A. K. S*imulation of flat falling film evaporator for concentration of black liquor*. Computers and Chemical Enginering, v. 32, n. 12, p. 3213–3223, 2008.

BHARGAVA, R.; KHANAM, S.; MOHANTY, B.; RAY, A. K. *Mathematical model for a multiple effect evaporator system with condensate-, feed- and product- flash and steam splitting*. Indian Journal of Chemical Technology, v. 15, n. 2, p. 118–129, 2008.

CAMERON, IAN T., and Katalin Hangos. P*rocess modelling and model analysis*. Vol. 4. Academic Press, 2001.

CAMPOS, S. G. S. *Modelagem matemática e análise do coeficiente global de transferência de calor para o processo de concnetração do licor negro de eucalipto em sistema de evaporadores de múltiplo efeito*. Dissertação (Mestrado) - Centro Universitário do Leste de Minas Gerais - Unisleste, Coronel Fabriciano, 2009.

CARDOSO, M. *Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo "kraft", avaliando alternativas de processamento*. Tese (Doutorado) - Faculdade de Engenharia Química (UNICAMP), Campinas, 1998.

CLAY, D. T. *Evaporation Principles & Black Liquor Properties*. 2016.

COSTA, G. A. A.; CARDOSO, M.; PARK, S. W.; BRANDÃO, H. S. M. *Desenvolvimento de uma metodologia para análise e determinação dos coeficientes globais de transferência de calor de uma unidade de evaporação de licor negro*. O Papel, 2005.

DIEL, C. L. *Modelagem matemática do processo de evaporação do licor negro proveniente do sistema de lavagem da polpação "kraft"*. Dissertação (Mestrado) - Desenvolvimento de Processos - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2013.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport processes and separation process principles (includes unit operations)*. 4º ed. 2003.

GOMIDE, J. L. *Polpa de celulose (química dos processos alcalinos de polpação)*. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 1979.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. *Chemical recovery in the alkaline pulping processes*. TAPPI, 1992.

GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C.-J. P*apermaking and technology: chemical pulping*. Fapet Oy, 2000.

HAJIHA, H. *Multivariate analysis of variables affecting thermal performance of black liquor evaporators*. Dissertação (Mestrado) - Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, Toronto, 2009.

HOUGH, G. *Chemical recovery in the alkaline pulping processes*. TAPPI, 1985.

KHANAM, S.; MOHANTY, B. *Energy reduction schemes for multiple effect evaporator systems.* Applied Energy, v. 87, n. 4, p. 1102–1111, 2010.

KHANAM, S.; MOHANTY, B. *Development of a new model for multiple effect evaporator system*. Computers and Chemical Engineering, v. 35, n. 10, p. 1983–1993, Elsevier Ltd., 2011.

KUMAR, D.; KUMAR, V.; SINGH, V. P. *Modeling and dynamic simulation of mixed feed multi-effect evaporators in paper industry*. Applied Mathematical Modelling, v. 37, n. 1–2, p. 384–397, Elsevier Inc., 2013.

LIN, B.; RECKE, B.; KNUDSEN, J. K. H.; JØRGENSEN, S. B. *A systematic approach for soft sensor development*. Computers and Chemical Engineering, v. 31, n. 5–6, p. 419–425, 2007.

LUIZ, A. C. *Simulação do ssitema de evaporação do licor negro da Klabin - KPMA*, 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

NILSSON, B.; GRANFORS, A. *Modelling of single evaporatos*. Engineering Company, 1999.

NILSSON, E. L. *Study of black liquor evaporator fouling at Södra Cell Värö*, 2012.

OLSSON, M. R. S*imulations of evaporation plants in kraft pulp mills including lignin extraction and use of excess heat*. Goteborg, 2009.

SILVEIRA, B. S.; PINHEIRO, O. S.; COSTA, A. O. S.; COSTA JR, E. F. *Modelagem empírica de evaporador de fábrica de celulose por regressão linear múltipla sem entradas atrasadas*. Blucher Proceedings, p77-80, 2015.

VALMET. *Wingems 5.3*. , 2016.

VITORINO, C. A. V. *Modelação e otimização de uma unidade industrial de evaporação de licor negro*, 2012.

3. SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE PURIFICAÇÃO DE METANOL CELULÓSICO PROVENIENTE DE POLPAÇÃO KRAFT

Resumo

O metanol celulósico é obtido como um subproduto ao longo do processo de produção de polpa celulósica kraft. Formado por reações secundárias, encontra-se diluído no licor negro e, posteriormente, nos fluxos de condensados contaminados. Esse metanol pode ser coletado após o tratamento dos condensados contaminados, que corresponde a uma etapa de extração de gases, mas que ainda concentra diversos contaminantes. Dentre os principais, figuram os compostos de enxofre, que limitam a sua aplicação para outros fins que não a queima, aproveitando somente o baixo poder calorifico para geração de energia. Qualitativamente, o metanol celulósico possui mais 150 compostos dissolvidos, mas que apresentam pontos de ebulição variados, fato que permite purifica-lo por meio de técnicas de destilação. Este trabalho consiste em planejar uma unidade de purificação de metanol celulósico. O modelo foi desenvolvido no simulador comercial Aspen Plus® e utilizou processo de purificação baseado em duas colunas de destilação em série. Para validar o trabalho, utilizaram-se dados de uma unidade moderna de produção de polpa celulósica. Para caracterizar a corrente de metanol celulósico, foram empregados dados da literatura para a complementação específica ao metanol e seus contaminantes. A simulação possibilitou analisar aspectos nem sempre positivos da mistura, como a formação de íons e azeótropos e avaliar os perfis de purificação de metanol celulósico em diferentes cenários. A modelagem e a simulação permitiram construir diferentes cenários de purificação de metanol celulósico, avaliando-se, dentre outros parâmetros, os consumos energéticos. Conclui-se que a purificação do metanol celulósico por destilação é necessária, mas não suficiente para remover todos os contaminantes. Desse modo, processos complementares de purificação plena do metanol fazem-se essenciais.

Abstract

Cellulosic methanol is obtained as a by-product throughout the process of producing kraft cellulosic pulp. Formed by secondary reactions, the methanol is diluted in the black liquor and later in the streams of contaminated condensates. This methanol can be collected after the treatment of the contaminated condensates, which corresponds to a stage of gas extraction, but a it contains several contaminants. Among the main contaminants are the sulfur compounds that limit their use for purposes other than burning, taking advantage of only their low calorific power for energy generation. Qualitatively, the cellulosic methanol has more than 150 dissolved compounds, with varying boiling points and allowing their purification by means of distillation techniques. This work consisted in planning a cellulosic methanol purification unit. The model was developed in the Aspen Plus® commercial simulator using a purification process based on two distillation columns. To validate the work, data were used from a modern cellulosic pulp production unit. For the characterization of the cellulosic methanol stream, literature data were used for the specific complementation of methanol and its contaminants. Through the simulation, it was possible to analyze the non-idealities of the mixture as the formation of ions and azeotropes and to evaluate the profiles of the purification of cellulosic methanol in different scenarios. Through the modeling and simulation, it was possible to construct different scenarios for the purification of cellulosic methanol, evaluating, among other parameters, energy consumption. It is concluded that the purification of cellulosic methanol by distillation is necessary, but not sufficient to remove all of its contaminants, and further processes of full methanol purification are required.

3.1. Introdução

As fábricas de produção de polpa celulósica kraft constituem unidades de grande porte que buscam, constantemente, inovar em suas tecnologias por meio de investimentos nas áreas florestais e industriais. Tal característica, leva o desempenho do setor a se tornar mais relevante diante do PIB do setor florestal, tendo aumentado em 3,0%, em 2015. O Brasil é o quarto maior produtor mundial e grande exportador de polpa celulósica, já que contribuiu, em 2015, com 5,6 bilhões de dólares para a balança comercial do setor florestal, cuja totalidade soma 9,0 bilhões de dólares (IBÁ, 2016).

Dentre as inovações e as melhorias no setor de papel e celulose, destaca-se as biorrefinarias. O ramo cresce cada vez mais e promove ganhos à indústria, reaproveitando e transformando subprodutos de origem florestal em produtos de maior valor agregado. Um deles é o metanol celulósico, composto orgânico volátil, formado por reações secundárias ao longo do processo de polpação. Em fábricas modernas, o metanol celulósico é coletado e incinerado para o reaproveitamento de energia em forma de calor e a oxidação dos compostos contaminantes em formas menos nocivas ao meio ambiente.

O Brasil é um grande consumidor de metanol, principalmente via rota dos combustíveis fósseis. Nas indústrias de papel e celulose, o metanol é obtido de forma renovável, através das plantações florestais. Assim, a recuperação do metanol celulósico pelas indústrias de papel e celulose poderá contribuir, significativamente, para o consumo nacional de metanol celulósico, diminuindo a necessidade de importação.

O metanol celulósico é obtido nas colunas de extração de gases durante a etapa de tratamento de condensado contaminado, que ocorre ao longo do processo de evaporação de licor negro. Possui uma contaminação de mais de 150 compostos (NIEMELÄ, 2004), incluindo, dentre outros, grupos orgânicos e compostos sulfurados, o que resulta em odor característico, inviabilizando sua estocagem e sua utilização para outros fins mais nobres. A purificação do metanol celulósico corresponde a um desafio atual no setor, pois requer métodos e equipamentos específicos.

Pode-se empregar o metanol purificado com diversas finalidades, como a produção de biodiesel, de dióxido de cloro, de formaldeído e de ácido acético. Na bibliografia pesquisada, encontram-se dados referentes aos processos de purificação, porém ainda há carência sobre o consumo de insumos, sobre o custo da operação e da implementação e sobre os impactos no processo fabril.

Considerando tal desafio, o objetivo deste trabalho foi a construção de um modelo computacional que represente um processo de purificação de metanol celulósico. O modelo foi desenvolvido no simulador comercial Aspen Plus®, no qual foi estudada a purificação do metanol celulósico por via de colunas de destilação fracionada.

A unidade de purificação de metanol celulósico foi acoplada ao modelo desenvolvido de simulação da unidade de evaporação de licor negro realizada no *software* WinGEMS®. O estudo caracterizou os principais componentes do metanol celulósico e avaliou, economicamente, as colunas de destilação, e simuladas através de pré-dimensionamento, visando a melhores condições de operação, visando a melhor alternativa de acoplamento da unidade de purificação de metanol celulósico na unidade de evaporação de licor negro

3.2. Revisão bibliográfica

3.2.1. Colunas de destilação

A destilação corresponde de 90% a 95% das operações de separação nas indústrias químicas. Tal processo tem, como base, o equilíbrio de fases líquido-vapor dos componentes presentes na mistura, que consiste na igualdade da temperatura, da pressão e do potencial químico das fases líquida e vapor (WANKAT, 2012).

As colunas de destilação baseiam-se na separação de componentes de uma mistura, de acordo com seus pontos de ebulição. Geankoplis (2003) comenta que, num sistema em equilíbrio termodinâmico, o ponto de ebulição de um líquido é definido a partir da temperatura em que a pressão de vapor do líquido equivale à pressão total.

A pressão de vapor constitui uma propriedade física de uma substância pura, que depende apenas da temperatura. Ao analisar uma mistura binária, é possível concluir que o componente que apresenta a maior pressão de vapor será o mais leve, ou seja, o mais volátil, possuindo um ponto de ebulição inferior ao outro (LUYBEN, 2013).

Kister (1992) define que a destilação consiste numa técnica de separar componentes de acordo com a volatilidade relativa, que se caracteriza como uma forma de relacionar a tendência de vaporização de dois componentes distintos. Quanto maior ela for, mais fácil será a separação. No entanto, quando dois componentes apresentam volatilidade muito próximas, não podem ser separados por destilação. A volatilidade relativa de uma mistura binária ($\alpha_{i,j}$) está representada na Equação 15.

Os diagramas de equilíbrio líquido-vapor ajudam a compreender esse fenômeno através da interpretação gráfica, demonstrada na Figura 45. Nela, a curva de volatilidade relativa representa a fração do componente mais leve na fase vapor (eixo y) e na fase líquida (eixo x). Quanto mais próximo de um for o valor da volatilidade, mais difícil é separar a mistura por colunas de destilação.

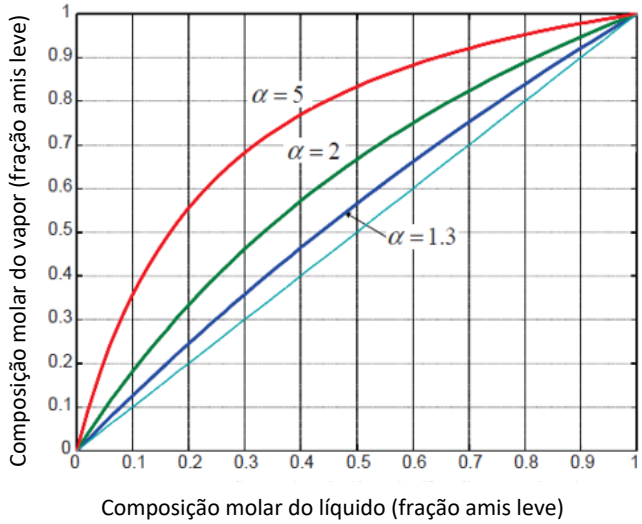


Figura 45. Diagrama ELV, para as volatilidades relativas de 1.3, 2 e 5
Adaptado de Luyben (2013)

$$\alpha_{i,j} = \frac{\dfrac{y_{i\ (Fração\ molar\ do\ componente\ i\ na\ fase\ vapor)}}{x_{i\ (fração\ molar\ do\ componente\ i\ na\ fase\ liquida)}}}{\dfrac{y_{j\ (fração\ molar\ do\ compoente\ j\ na\ fase\ vapor)}}{x_{j\ (fração\ molar\ do\ componente\ j\ na\ fase\ liquida)}}} \qquad \text{(Equação 17)}$$

Além disso, outras limitações incluem, por exemplo, a formação de azeótropos, a qual corresponde a uma mistura de dois ou mais componentes que, a uma determinada concentração, possuem ponto de ebulição constante, assemelhando-se a uma substância pura. A Figura 46 demonstra esse aspecto da mistura binária de etanol e água, que a concentrações aproximadas de 96% de etanol e 4% de água observa-se a formação do azeótropo.

Wankat (2012) cita que, em casos de azeotropia, para atingir purezas acimas do azeótropo, são necessários diferentes métodos de destilação, como destilações azeotrópicas, extrativas, de adsorção ou separação por membranas. Operar a pressões mais elevadas ou mais baixas também pode ser uma ferramenta para quebrar os azeótropos, visto que eles podem deixar de ser formados em outras condições de pressões.

Em destilações binárias, os cálculos podem ser resolvidos diretamente, através da aplicação do diagrama de McCabe-Thiele (WANKAT, 2012). Porém, quando um sistema de multicomponentes é determinado, torna-se extremamente complexo a sua resolução, sendo necessária a aplicação de softwares de simulação capazes de prever e calcular as propriedades termodinâmicas do sistema.

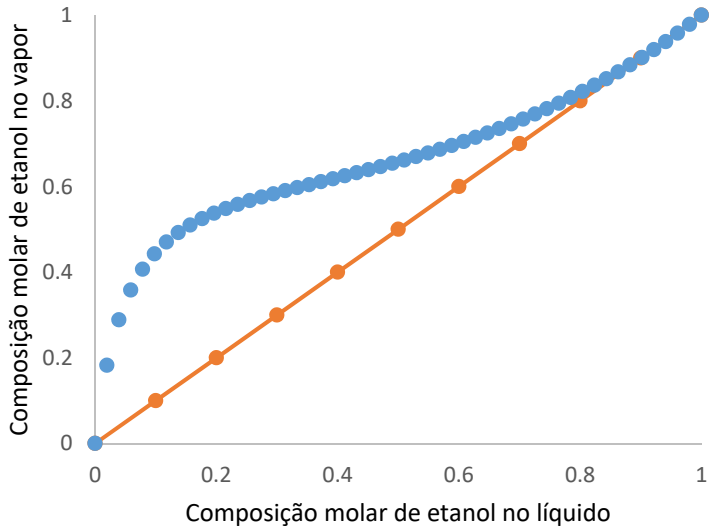


Figura 46. Diagrama EV do sistema etanol – água a 1 atm.

A Figura 47 representa a construção de um diagrama McCabe-Thiele para purificação de uma mistura binária contendo água e metanol a 40 e 60% molar, respectivamente. Ao definir-se a composição de alimentação e especificado o grau de pureza desejado, é possível calcular, através das linhas de operação e da linha-q, o número de pratos necessários para o refluxo de topo. Além disso, tal atividade possibilita selecionar o prato de carga ideal para determinada aplicação. Os “degraus” formados pela linha preta representam o número de pratos mínimos para a destilação, isto é, o número de estágios necessários. A linha azul clara simboliza o prato de carga e a razão de refluxo diretamente relacionada à inclinação das linhas de operação.

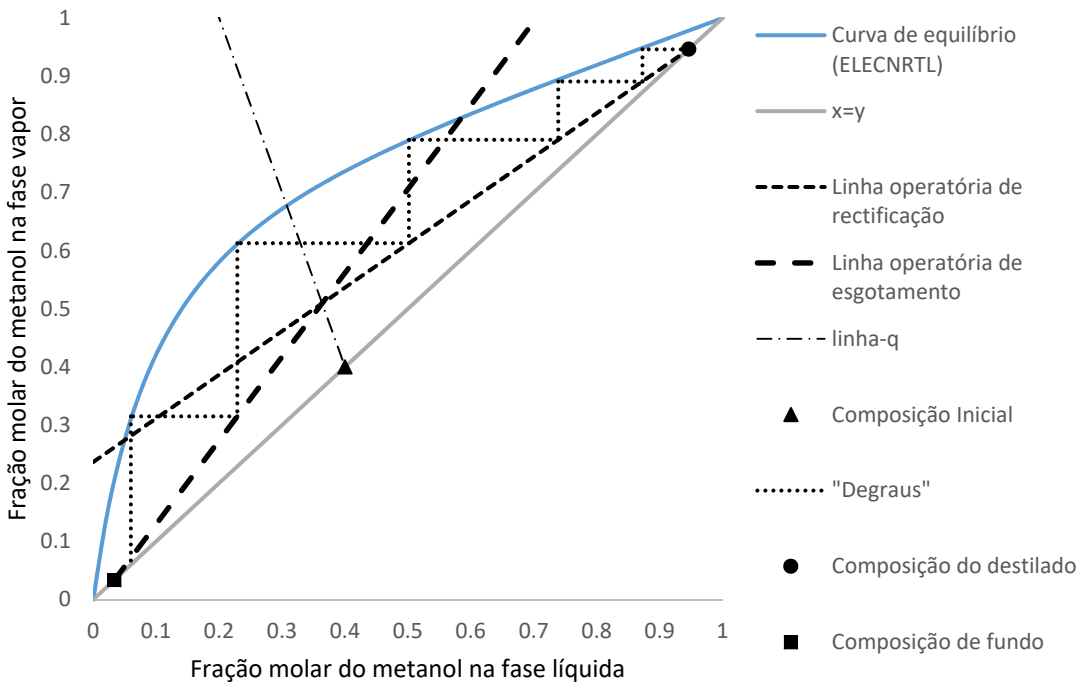


Figura 47. Metodologia McCabe-Thiele para separação de um sistema metanol – água

3.2.2. Dimensionamento de colunas de destilação

Na prática, existem diversas maneiras de dimensionar uma coluna de destilação de um determinado sistema para atingir os mesmo produtos e graus de purificação, conceito expresso pela Figura 48.

A curva indicada na Figura 48 representa diferentes condições de dimensionamento que resultam em uma mesma especificação de produto. Nesse sentido, quanto maior o número de estágios (pratos), menor o refluxo necessário, sendo que o inverso também é verdadeiro. As linhas tracejadas representam o refluxo e o número de pratos mínimos para tal operação. Para Green; Perry (2014), se a razão de refluxo for abaixo deste ponto, infinitos pratos serão necessários, sendo a teoria valida também para o número de pratos.

Ressalta-se que em termos econômicos, um maior número de pratos ocasiona um investimento capital mais elevado, enquanto que um maior número de refluxos, corresponde a um maior consumo de energia operacional.

Para determinar as dimensões da coluna que representem o menor custo total anual, é preciso somar os custos de aquisição de equipamentos e de instalação (custo capital) com os referentes aos consumos de energia do condensador e do refervedor (custos operacionais).

Simplificadamente, esboçando graficamente os custos anuais totais para diferentes especificações de número de pratos ou razão de refluxo, obtém-se uma parábola de ponto mínimo. Ele corresponde à relação do número de pratos/razão de refluxo ideais, indicando o menor custo para determinada operação (Figura 49).

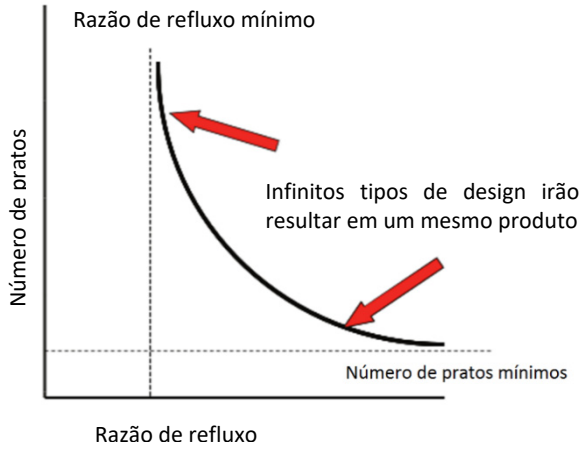


Figura 48. Relação de razão de refluxo e número de pratos
Adaptado de Luyben (2013)

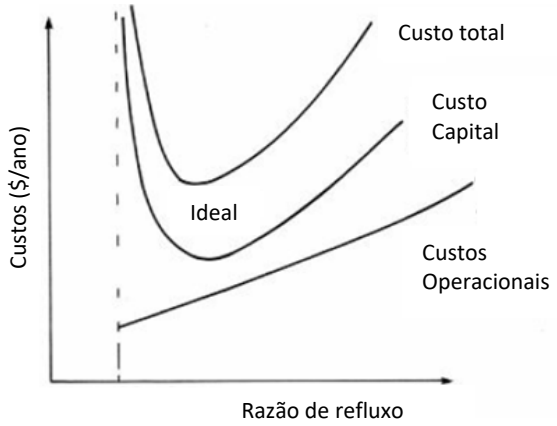


Figura 49. Custos associados a uma coluna de destilação em função da razão de refluxo
Adaptado de Wankat (2012)

Também se faz necessário avaliar outros parâmetros, como o prato de carga, o espaçamento e a eficiência dos tipos dos pratos, de condensadores e refervedores, além do diâmetro da coluna e da pressão de operação.

Em relação ao tipo de pratos, os mais comuns nas colunas de destilação fracionada são os de borbulhadores, de válvulas e de malhas (peneiras). Os pratos de malhas e os pratos de válvulas são muito semelhantes em termos de custos, capacidade e eficiência. Já os de válvulas são mais utilizados atualmente, sendo mais eficientes em comparação aos de malha, porém,

valem aproximadamente 20% mais. Os borbulhadores custam, em geral, de duas a quatro vezes mais que os pratos de válvula, entretanto, são usados em casos específicos. Todavia caracterizam-se, do ponto de vista da qualidade, como iguais ou inferiores aos pratos de válvulas, porém possuem custos de manutenção elevados, já que apresentam problemas como entupimentos e corrosões. (KISTER, 1992; WANKAT, 2012)

Wankat (2012) cita alguns métodos de cálculos de eficiência de pratos, como a correlação de O´Conell e Murphee. A Figura 50 retrata algumas operações reais, ressaltando-se que as indústrias petroquímicas são projetadas para obter eficiência entre 75% e 80%.

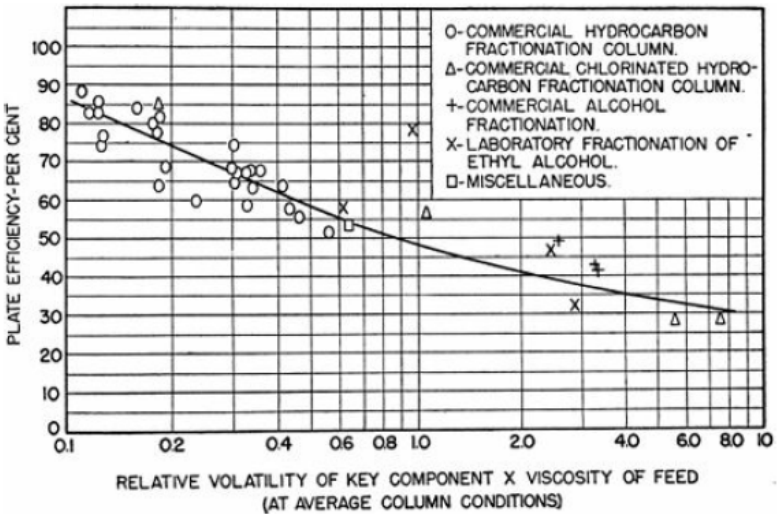


Figura 50. Eficiência de pratos em diferentes aplicações.
Wankat (2012).

Kister (1992) argumenta que, normalmente, as colunas são calculadas considerando os estágios como ideais, isto é, sem perdas na eficiência. Posteriormente, corrige-se o número de pratos teóricos, dividindo-os pela eficiência global da coluna de destilação, para, então, determinar o número de pratos reais. Em geral, cada estágio sofre uma queda de pressão de entre 550 e 830 Pascal.

O diâmetro da coluna é calculado em função da velocidade de inundação dos estágios. Desse modo, os diâmetros são dimensionados de forma a manter a velocidade de inundação entre 60 e 80%. O fator de inundação também é influenciado pelos espaçamentos entre pratos (geralmente de 30 a 90 centímetros). Para que a manutenção dos equipamentos ocorra, é preciso haver espaço suficiente no local usado para armazenar essa estrutura. Portanto, a razão entre a altura e o diâmetro da coluna de destilação não devem ultrapassar 6.1 (DOUGLAS, 1988; WANKAT, 2012).

Em função do sistema de mistura, tais colunas operam com condensadores parciais ou totais. Os primeiros condensam parcialmente o vapor de topo e podem, ou não, recircular 100% do líquido formado ou, ainda, obter as duas fases como produtos de topo em correntes separadas. A ausência de um condensador caracteriza um *stripper,* que possui apenas um refervedor.

Outras combinações também existem, como, por exemplo, a inexistência de refervedor, que se caracteriza como um retificador. Já materiais sem refervedor e sem condensador, são conhecidos como absorvedor.

3.2.3. Simulador Aspen Plus®

O software Aspen Plus® é um dos simuladores de engenharia mais utilizados no mercado, voltado para design, operação e otimizações de processos químicos. A sigla Aspen é abreviada de *Aspen System for Process Engineering* (ASPENTECH, 2017).

O Aspen Plus® é caracterizado como um software que se baseia na resolução de sistema através da metodologia de simulação sequencial modular. Tal procedimento consiste na criação de diversos blocos de operações unitárias, desde as mais simples, como as que utilizam separadores e misturadores de corrente e tanques de flash, até as mais complexas, como as que usam reatores e colunas de destilação. Através da modelagem e simulação na interface de fluxograma, é possível unir diversos blocos, de maneira a espelhar os equipamentos encontrados nas indústrias, fato que permite análises mais completas do sistema.

De acordo com Al-Malah (2017), o simulador é capaz de prever o comportamento dos processos químicos através de cálculos e propriedades de engenharia, tais como propriedades termodinâmicas como equilíbrio de fases e equilíbrio químico; balanceamento de massa, energia e momentum; cinética de reações; e limitações físicas de equipamentos. Com isso, o simulador é capaz de responder diversos questionamentos do sistema, visando a melhoria e a otimização de processo.

3.3. Material e métodos

Nesse estudo foram utilizados dados reais de processo oriundos de uma unidade moderna de produção polpa celulósica kraft, cuja capacidade de produção chega a 1,5 milhões de toneladas anuais. A modelagem e a simulação da unidade de purificação de metanol

celulósica foi desenvolvida no simulador comercial Aspen Plus® v. 8.x, sendo acoplado ao a simulação de evaporadores de múltiplo efeito previamente desenvolvida no simulador Wingems®. Os dados coletados referentes ao fluxo de metanol celulósico, tais quais, vazão mássica, temperatura, densidade e pressão, foram analisados e empregados como correntes de entrada no modelo computacional desenvolvido.

3.3.1. Caracterização do sistema

Em função da natureza química da mistura de componentes presentes no metanol celulósico, não foi possível realizar análises laboratoriais, pois, nesses casos, são necessários laboratórios dedicados e equipamentos específicos para análises qualitativas e quantitativas do metanol celulósico. Com isso, a caracterização química do metanol celulósico determinou-se através de dados industriais (especificações de projeto) e de trabalhos referentes ao metanol celulósico descritos na literatura. As informações foram ponderadas de maneira a obter uma composição química do metanol celulósico que represente, de forma ampla, a realidade.

O metanol celulósico possui inúmeros contaminantes, muitos deles em pequenas quantidades. Para o desenvolvimento de um estudo de simulação que represente com propriedade a corrente de metanol celulósico, foram considerados apenas os compostos mais expressivos, aqueles encontrados em maiores quantidades. Os principais compostos selecionados e suas respectivas concentrações foram coletados de diversas fontes, como Jensen (2015), NCASI (2008), Niemelä (2004), ZHU et al. (1998), EPA (1994) e Lundher (1993).

Os componentes considerados para a simulação foram analisados, visando as propriedades físico químicas, de forma a projetar a metodologia de purificação. Trata-se de uma etapa fundamental, já que projeta as possíveis condições operacionais das colunas de destilação.

3.3.2. Metodologia de purificação

As colunas de destilação baseiam-se na separação de componentes por meio da pressão de vapor. Dessa forma, quanto mais volátil for um componente em relação ao outro, mais fácil será sua separação.

A metodologia de purificação de metanol celulósico está esquematizada na Figura 51. Os compostos A, B, C e D representam substâncias mais leves do que o metanol (composto E),

isto é, possuem ponto de ebulição inferiores ao metanol. Já os compostos F, G, H e I representam substâncias mais pesadas.

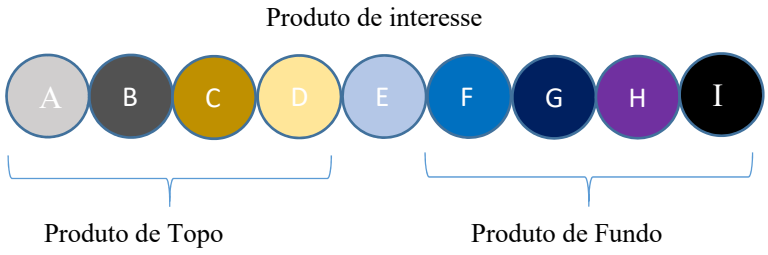


Figura 51. Metodologia de destilação.

Através de colunas de destilação simples, serão necessárias, teoricamente, duas colunas em série para isolar o produto de interesse, o metanol. A primeira coluna poderá remover os compostos mais leves, enquanto que o metanol e os compostos mais pesados são obtidos como produto de fundo. Na sequência, a mistura é alimentada em uma segunda coluna, na qual o metanol será obtido como produto de topo e os compostos mais pesados como produtos de fundo. A sequência de destilação pode ser invertida em função dos custos envolvidos e da eficiência do processo.

Portanto, foi proposto a purificação de metanol celulósico através de duas colunas de destilação operando em série, esquematizadas pela Figura 52.

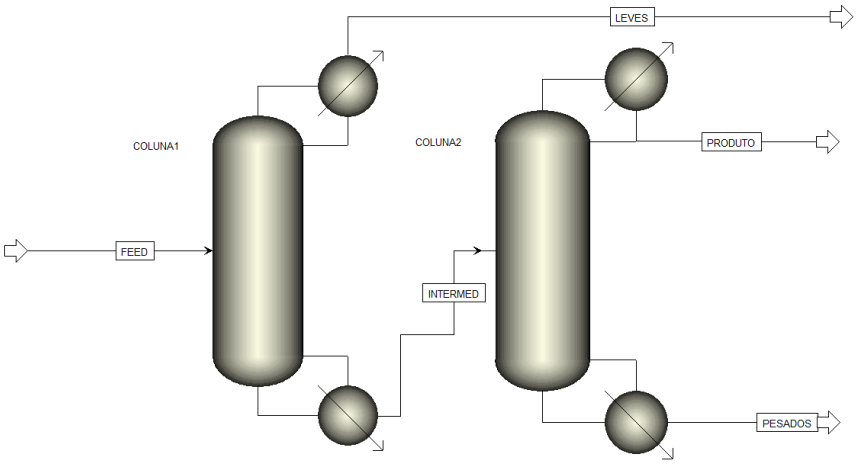


Figura 52. Metodologia proposta para purificação de metanol celulósico

3.3.3. Seleção dos pacotes termodinâmicos

Após a caracterização da corrente de entrada e da metodologia de simulação, foram selecionados os pacotes termodinâmicos utilizados para efetuar os cálculos e os balanços de massa e de energia dos equipamentos envolvidos.

Os pacotes termodinâmicos relacionam todas propriedades dos compostos envolvidos do sistema, assim como suas interações binárias. Trata-se de um importante recurso para todas as operações unitárias, especialmente para colunas de destilação, que são balanços de líquido e vapor entre diversos compostos químicos. A escolha dos pacote termodinâmico se fez através da consulta a quatro fontes: Green; Perry (2014), Carlson (1996), Sandler (2006) e Dimian (2003), que indicam, de acordo com as propriedades dos componentes e da mistura do sistema, o pacote mais compatível com a proposta.

Posteriormente, efetuou-se a avaliação da consistência dos dados selecionados. Avaliaram-se as características dos componentes isolados, como pontos de ebulição e constantes de dissociação (quando aplicável), assim como as relações binárias (equilíbrio líquido-vapor) entre cada componente. Tal confirmação é de suma importância para verificar se os cálculos da coluna de destilação serão efetuados de forma correta. As curvas de equilíbrio líquido-vapor foram avaliadas com dados experimentais reportados pelo *Vapor liquid data colection* - DECHEMA e pelo *National Institute of Standards and Technology*.

3.3.4. Simulação de colunas de destilação

O simulador Aspen Plus® possui alguns modelos para o desenvolvimento de colunas de destilação. Primeiramente, foi utilizado o bloco denominado de DSTWU, que corresponde a um modelo simplificado das colunas de destilação. Tal fato possibilitou o estudo dos perfis dos componentes a fim de determinar o número de pratos e refluxos mínimos para tal aplicação.

Na sequência, utilizou-se o modelo RADFRAC, um simulador de colunas de destilação avançado, que utiliza cálculos rigorosos de resolução, prevendo, com maior qualidade, os azeótropos formados, assim como a dissociação dos íons presentes no sistema.

Através de testes preliminares baseados em consumos de energia, determinou-se a sequência de simulação baseada na patente de A.H. Lundherberg (2015). Ela determina a separação dos componentes mais leves na primeira coluna (DEST01) e a remoção dos componentes mais pesados na segunda (FUND02). O produto de interesse obtido nesse processo apresenta-se em DEST02 (Figura 53).

Para a alimentação das colunas de destilação foi considerado o fluxo de metanol celulósico oriunda da coluna de metanol (Apêndice A) representado na Figura 53 (FEED01).

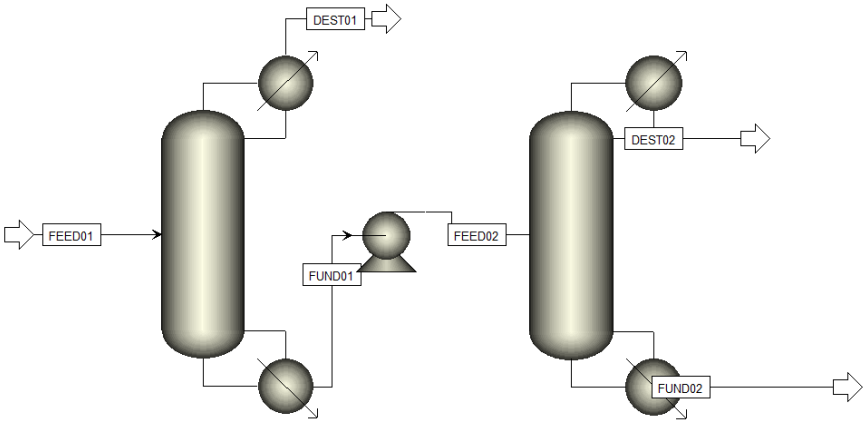


Figura 53. Sequência de simulação proposta

3.3.5. Cálculos das colunas de destilação

As colunas de destilação foram especificadas para recuperar o metanol e o etanol como produtos de interesse e eliminar os demais componentes. A recuperação do metanol e do etanol baseou-se na semelhança de suas propriedades químicas, que apresentam baixas volatilidades relativas, fato que gera um maior gasto energético para a separação. Os autores pesquisados relatam que produzir biodiesel por meio da mistura binária desses dois álcoois é mais vantajoso, devido à eficiência do processo.

Para desenvolver a metodologia de simulação, estudou-se as propriedades e tendências do sistema. Em função dos diversos azeótropos como o metanol e o etanol, não foi possível produzir um fluxo de metanol de altíssima pureza. Portanto, parte do produto de interesse teve que ser "*bled off*" para facilitar a separação e reduzir os custos.

Com isso, a vazão de alimentação das colunas de destilação foi determinado de 2.3 toneladas de metanol celulósico por hora. Para o estudo, foram definidos cinco níveis de purificação e três de perdas de produto de interesse. Os níveis de purificação 96.5, 97.5, 98.5, 99 e 99.5% representam a remoção dos componentes contaminantes. Os níveis de perda representam a fração mássica de perda de produto de interesse: 1%, 3% e 5%.

Em cada situação simulada, foi determinado o prato de carga que representa o menor custo de utilidades. Realizou-se, ainda, cálculos da altura e do diâmetro da coluna, do consumo

de vapor vivo e de água de resfriamento, dos custos anuais da coluna, do refervedor e do condensador.

Para o cálculo da altura das colunas de destilação, foi considerada uma eficiência de prato de 75%. Com isso, a altura da coluna pode ser representa pela equação a seguir, conforme Douglas (1988):

$$H = 1.15 * \frac{Ni}{Ef} * Es \qquad \text{(Equação 18)}$$

Onde,

H = Altura da coluna, m

Ni = Número de pratos ideias

Ef = Eficiência dos pratos, %

Es = Espaçamento dos pratos, m

Os custos anuais foram calculados com base nas equações propostas por Wankat (2012) e Douglas (1988) e Turton et al. (2009):

- Custo anual capital da coluna de destilação

$$\begin{aligned} Cuso\ anual\ capital \\ &= Fator\ de\ Lang \\ &* (Coluna + Pratos + Refervedir + Condensador) \\ &* depreciação \end{aligned} \qquad \text{(Equação 19)}$$

Em que,

$Fator\ de\ lang =$ Fator de correção de custos de instalação em função do tipo da indústria;

$Coluna =$ Custo das colunas de destilação

$Pratos =$ Custo dos pratos

$Refervedor =$ Custo do referfedor

$Condensador =$ Custo do condensador

Obs: A depreciação foi desconsidera nos cálculos, sendo que este valor será o mesmo para todas as colunas simuladas.

- Custo da coluna de destilação

$$Coluna = \frac{M\&S}{280} * 101.9 * D^{1.066} * H^{0.802} * (2.18 + Fc) \quad \text{(Equação 20)}$$

$$Pratos = \frac{M\&S}{280} * 4.7 * D^{1.55} * H * Fc \quad \text{(Equação 21)}$$

Em que,

M&S = *Marshall and swift index* (fator de correção de custos de equipamentos em função do ano)

D = Diâmetro da coluna, ft

H = Altura da coluna, ft

Fc = Materia da coluna

- Custos do condensador e refervedor

$$Trocadores = \frac{M\&S}{280} * 101.3A^{0.65} * (2.29 + Fc) \quad \text{(Equação 22)}$$

$$A = \frac{Q}{U * (T2 - T1)} \quad \text{(Equação 23)}$$

Em que,

Q = Energia

U = Coeficiente de troca térmica

T = Temperatura

A = Área de troca térmica

Os consumos operacionais (utilidades) foram calculados com base na energia necessária de condensação e de aquecimento (condensadores e refervedores, respectivamente), obtidos como variáveis de saída do simulador. Utilizando tais valores, calculou-se a quantidade necessária em toneladas, além dos custos atribuídos para o consumo de vapor de aquecimento e água de resfriamento. As energias elétricas foram desconsideras, já que possuem pouca variação entre as colunas de operação dimensionadas.

3.4. Resultados e discussão

3.4.1. Caracterização química do metanol celulósico

O metanol celulósico contém diversos contaminantes dissolvidos, como compostos sulfurados, nitrogenados, álcoois, cetonas, aldeídos e terpenos. Muitos são identificados em pequenas quantidades. Assim, para a modelagem e simulação, consideraram-se apenas os compostos mais expressivos, isto é, aqueles encontrados em maiores quantidades. Representados pela Tabela 11, os compostos estão expressos em ordem crescente de ponto de ebulição.

Tabela 10. Principais compostos presentes no metanol celulósico.

Componentes	Formula Química	Ponto de Ebulição (ºC)	kg/h	Fração mássica	kmol/h	Fração molar
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	-60.35	14.7	0.60%	0.44	0.48%
Amônia	NH_3	-33.45	39.61	1.70%	2.32	2.56%
Metil Mercaptana	CH_4S	5.95	22.77	1.00%	0.47	0.52%
Acetaldeido	C_2H_4O	20.45	11.95	0.50%	0.27	0.30%
Dimetil Sulfeto	C_2H_6S	37.35	9.48	0.40%	0.15	0.17%
Acetona	C_3H_6O	56.25	37.00	1.60%	0.64	0.70%
Metanol	CH_4O	64.65	**1423.04**	**60.60%**	**44.41**	**49.13%**
Etanol	C_2H_6O	78.35	37.00	1.60%	0.80	0.89%
Metil-etil-cetona	C_4H_8O	79.65	5.98	0.30%	0.08	0.09%
Água	H_2O	100.05	732.68	31.20%	40.67	44.99%
Dimetil Disulfeto	$C_2H_6S_2$	109.75	2.55	0.10%	0.03	0.03%
(Metiltio)etanotiol	$C_3H_8S_2$	134.00	7.44	0.30%	0.07	0.08%
(Metilltio)propanotiol	$C_4H_{10}S_2$	154.05	5.81	0.20%	0.05	0.05%

Os compostos listados são reportados em diferentes concentrações em função do tipo de madeira processada, do processo químico empregado e dos equipamentos utilizados. Dessa forma, as diferentes composições citadas pelos diversos autores foram coletadas e ponderadas. Tal fato possibilitou encontras as concentrações expressas pela Tabela 12.

Conclui-se que essas concentrações estão dentro da média reportada. Wachs (1998) afirma que uma composição típica dos gases extraídos da fábrica de celulose é de 40% a 55% em massa de metanol, de 2% a 8% de álcoois e de cetonas, de 1 a 3% de sulfurados, de 1 a 2% aminas (incluindo amônia), de 1% a 6% terpenos e de 40% a 50% de água. A exceção fica por conta do metanol, que concentra uma faixa superior, em função da unidade industrial estudada, que contém um moderno sistema de tratamento de condensado contaminado. Já os terpenos não foram considerados, porque pouco presentes na matéria-prima utilizada nesse processo.

3.4.2. Determinação dos pacotes termodinâmicos

O pacote termodinâmico foi selecionado com base nas propriedades dos componentes puros e da mistura, tais quais, polaridades, idealidades ou não-idealidades da mistura; propriedades químicas e físico químicas; temperatura e pressão do sistema; caráter iônico.

Através de revisões bibliográficas dos componentes presentes no metanol celulósico, notou-se que o sistema equivale à mistura não ideal, contendo azeótropos e também eletrólitos formados por meio da dissociação de componentes, como a amônia e o sulfeto de hidrogênio. Em função dessas propriedades, determinou-se que o pacote termodinâmico mais adequado para a aplicação foi o ELECNRTL.

O ELECNRTL é um pacote termodinâmico descrito como *Electrolyte* NRTL, um dos mais versáteis modelos de eletrólitos disponíveis no Aspen Plus®. Utiliza, como equação de estado (fase vapor), a Redlich-Kwong e, como modelo de atividade (fase liquida), a *Non-Random-Two-Liquid* – NRTL. Nas situações em que não foram encontrados dados experimentais referentes às relações binarias de equilíbrio líquido-vapor, as propriedades dos componentes foram estimadas a partir do pacote termodinâmico *Universal Functional Acitivy Coefficient* - UNIFAC.

A validação do pacote termodinâmico ELECNRTL efetuou-se através de análises da dissociação da amônia e de sulfeto de hidrogênio metil mercaptana, de acordo com dados da bibliografia. O banco de dados da Aspen Plus® já possuía as relações iônicas de dissociação de amônia e de sulfeto de hidrogênio. Porém, não continha informações referentes à dissociação do metil mercaptana. As equações de equilíbrio foram coletadas com base em Karnofski (1975) e inseridas no modelo através da Equação 24.

As curvas de dissociação obtida, exibidas pelas figuras 54, 55 e 56, expressão de forma precisa, a realidade com base em trabalhos da bibliografia. É possível avaliar, pelas figuras, que diversos componentes são formados em diferentes faixas de pH. A avaliação da consistência dessas relações é relevante, já que em diferentes níveis, como básico e ácido, há componentes que se encontram na forma de íons, ou seja, dissociados. Desse modo, deixam de apresentar pressão de vapor, fato que prejudica a remoção através de colunas de destilação.

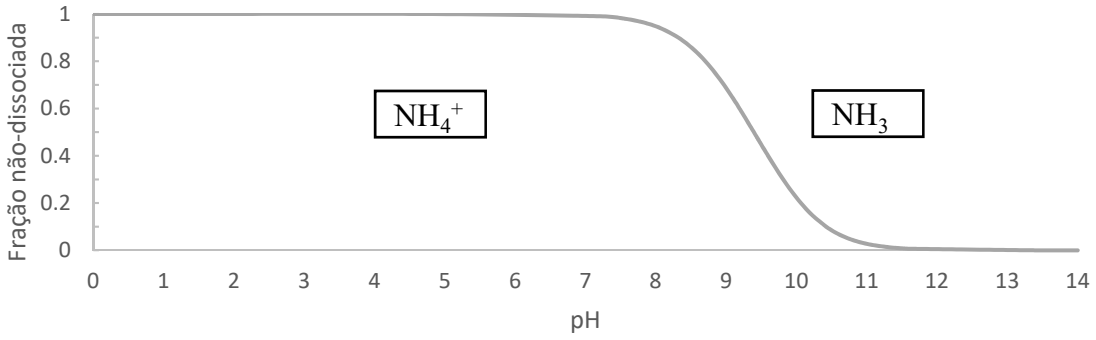


Figura 54. Curva de dissociação da amônia gerada no Aspen Plus®

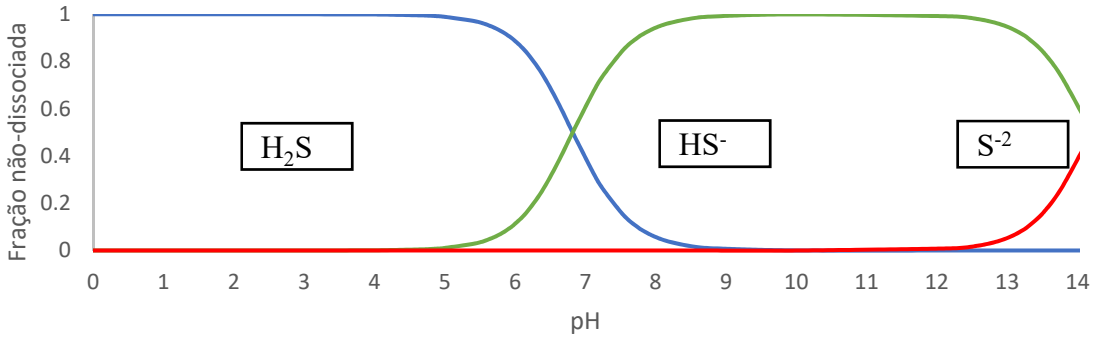


Figura 55. Curva de dissociação do sulfeto de hidrogênio gerada no Aspen Plus®

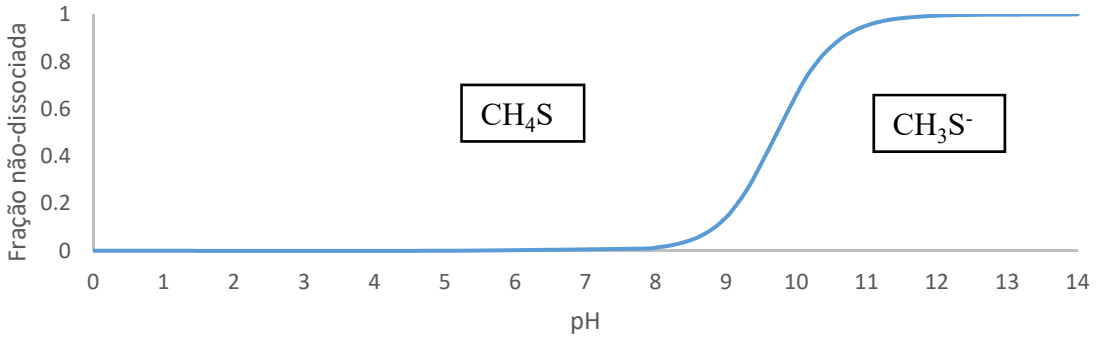


Figura 56. Curva de dissociação do metil mercaptana gerada no Aspen Plus®

$$\ln(Keq) = A + \frac{B}{T} + C * \ln(T) + E * (\frac{P - Pref}{Pref}) \qquad \text{(Equação 24)}$$

Em que,

Keq = constante de equilíbrio

T = temperatura em Kelvin

P = pressão em N/m^2

$Pref$ = 101325 N/m^2

A, B, C, D e E = constantes

Na sequência, avaliaram-se as relações binárias de equilíbrio líquido-vapor e as não idealidades do sistema. A Figura 57 exemplifica a relação binária metanol x etanol representada em um diagrama xy, onde a pressão constante é 1 atm.

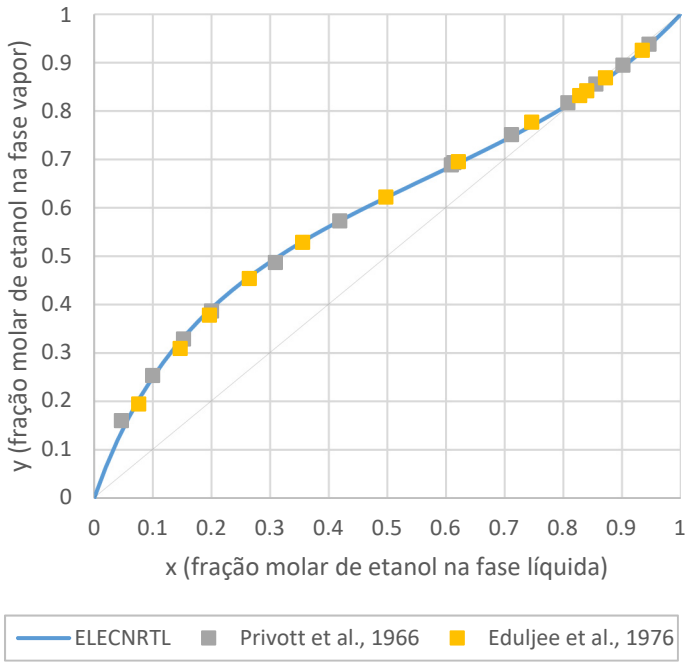


Figura 57. Diagrama xy etanol (1) / água (2).

Em grande parte das comparações, o modelo representou, de forma satisfatória, os valores experimentais. Em alguns casos, houve divergências leves ou acentuadas. Desse modo, realizou-se a regressão dos dados experimentais para adequar o modelo aos novos dados. Para as combinações binárias não foram encontradas nos testes experimentais, utilizaram-se o pacote termodinâmica UNIFAC, capaz de estimar tais propriedades na falta de dados experimentais.

A Tabela 11 retrata todos os componentes considerados na simulação, assim como seus respectivos binários. Todas as relações binárias encontradas na bibliografia estão acompanhadas de um número. Elas foram avaliadas e plotadas, comparando os dados experimentais com os resultados expressos pelo Aspen Plus® em diferentes níveis de temperatura e de pressão. Com isso, foi validada a consistência do pacote termodinâmico escolhido, garantindo a solidez dos cálculos realizados pelo simulador.

Foram identificadas, ainda, não idealidades do sistema, como a formação de azeótropos e de mais de uma fase líquida. A Tabela 12 exibe os azeótropos e as fases reportados pelo Aspen Plus®, confirmados, posteriormente, através da bibliografia.

Tabela 11. Fonte dos dados de equilíbrio liquido vapor dos das relações binárias.

Componentes	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1-Sulfeto de hidrogênio												
2-Amônia	-											
3-Metil mercaptana	[01]	-										
4-Acetaldeido	-	-	-									
5-Dimetil sulfeto	[02]	-	[08]	-								
6-Acetona	-	-	-	[10]	-							
7-Metanol	[03]	[05]	[09]	[11]	[14]	[16]						
8-Etanol	-	[06]	-	[12]	[15]	[17]	[20]					
9-Metil-etil-cetona	-	-	-	-	-	[18]	[21]	[24]				
10-Água	[04]	[07]	-	[13]	-	[19]	[22]	[25]	[27]			
11-Dimetil dissulfeto	-	-	-	-	-	-	[23]	[26]	-	[28]		
12-(Metiltio)etanotiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
13-(Metiltio)propanotiol	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

As referências estão citadas na página 124.

Tabela 12. Formação de azeótropos no sistema.

Azeótropos	Temp. (ºC)	(1) Wt%	Referência
Metanol - Acetona	55.7	12%	Cheng; Kung (1994)
Metanol – Dimetil sulfeto	34.0	15%	Cheng; Kung (1994)
Metanol – Metil-etil-cetona	63.5	70%	Cheng; Kung (1994)
Água – Etanol	78.2	4%	Horsley (1973)
Água – Metil-etil-cetona	73.4	11%	Horsley (1973)
Etanol – Metil-etil-cetona	74.0	39%	Horsley (1973)
Etanol – Dimetil dissulfeto	76.8	81%	Uusi-Kyyny et al. (2011)

O sistema foi testado para a formação de duas fases líquidas. Foram encontradas quatro relações: sufeto de hidrogênio – água; dimetil sulfeto – água; dimetil dissulfeto – água e metil-etil-cetona – água. A formação de duas fases pode alterar os perfis de operação das colunas de destilação. Porém, ao utilizar o pacote termodinâmico de eletrólitos do simulador, há limitação quanto a consideração de mais de uma fase líquida, isto é, vapor-líquido-líquido, em que constatou-se muitos erros de convergência. Com isto foi considerado duas fases, vapor-líquido apenas na fase líquida.

3.4.3. Modelagem e simulação

O modelo de purificação de metanol celulósico desenvolvido no *software* Aspen Plus® foi acoplado ao modelo de simulação da unidade de evaporação de licor negro, desenvolvido no WinGEMS® e pode ser consultado no Apêndice E.

Na modelagem e simulação das colunas de destilação, alguns parâmetros de processo foram pré-definidos e considerados fixos para todas as situações: destilação a pressões atmosféricas, a fim de economizar recursos; as eficiências totais das colunas foram

consideradas de 75%, baseando-se em valores médios encontrados bibliografia; e a queda de pressão nos estágios foi mantida fixa em todos as situações (valor de 680 Pa).

Dessa forma, foram estudadas e avaliadas as melhores condições de operação e de dimensionamento, com base nos custos anuais. A Figura 58 exibe dois conceitos, obtidos através da simulação, sendo o primeiro da relação de número de pratos com a razão de refluxo da coluna de destilação. Tais valores tendem ao número de estágio mínimo e ao refluxo mínimo para determinada purificação.

Para selecionar o design que represente o custo mais baixo, efetuaram-se os cálculos de custos capitais e operacionais, como também mostra a Figura 58, que exibe custos operacionais e capitais referentes à razão de refluxo. O custo capital anual eleva-se acentuadamente ao chegar próximo ao refluxo mínimo, refletindo na altura da coluna de destilação em que são necessários cada vez mais estágios. O aumento do refluxo reflete nos custos de utilidades, isto é, no consumo de vapor vivo, de água de resfriamento.

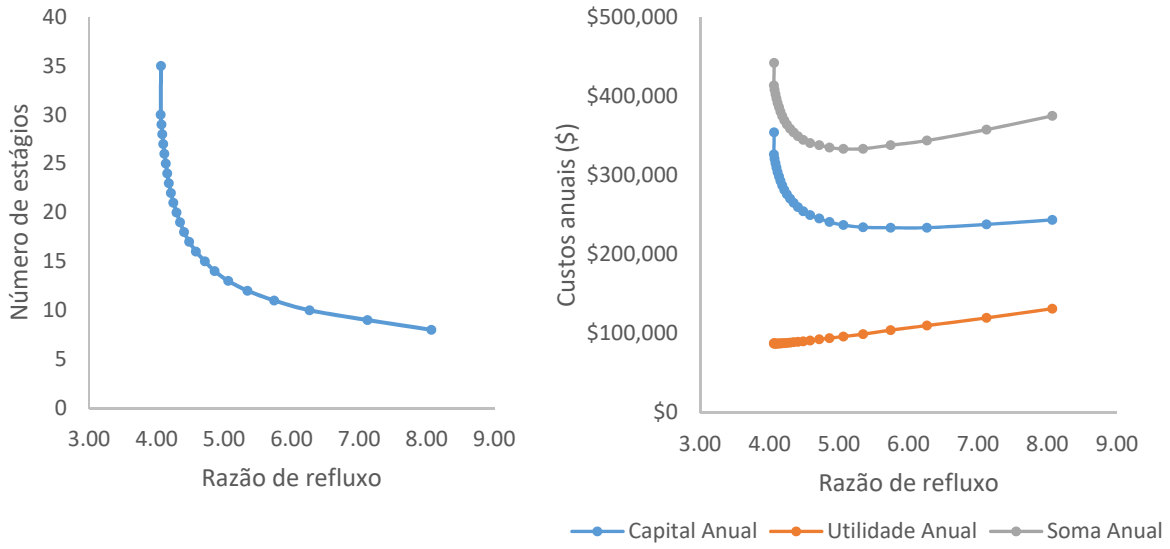


Figura 58. Conceito de número de pratos em função da razão de refluxo e os custos anuais referentes ao custo capital, de utilidades e total.

A soma do custo capital e de utilidades anual possui um ponto mínimo, o que resulta em uma maior economia perante aos outros designs. Para todas as faixas de purificação (96.5, 97.5, 98.5, 99 e 99.5%) e níveis de perda de compostos de interesse (1%, 3%, 5%), foram selecionados os designs de maiores economias, conforme a Figura 58.

Na sequência será discutido os perfis dos designs obtidos para ambas as colunas, em termos de eficiências de purificação e perde de componentes de interesse e posteriormente avaliado a composição química obtida, referentes aos níveis de purificação obtidos.

3.4.3.1. Análise do número de pratos

A Figura 59 evidencia o aumento do número de pratos necessários ao elevar-se a eficiênica de purificação, ou seja o porcentagem de remoção de contaminantes para cada coluna de destilação estudada, para os três níveis de perdas de produto de interesse.

Observa-se, para ambas as colunas que aumento de número de pratos, isto é, um maior número de estágios, representa um maior custo capital, refletindo no aumento dos custos anuais das colunas de destilação.

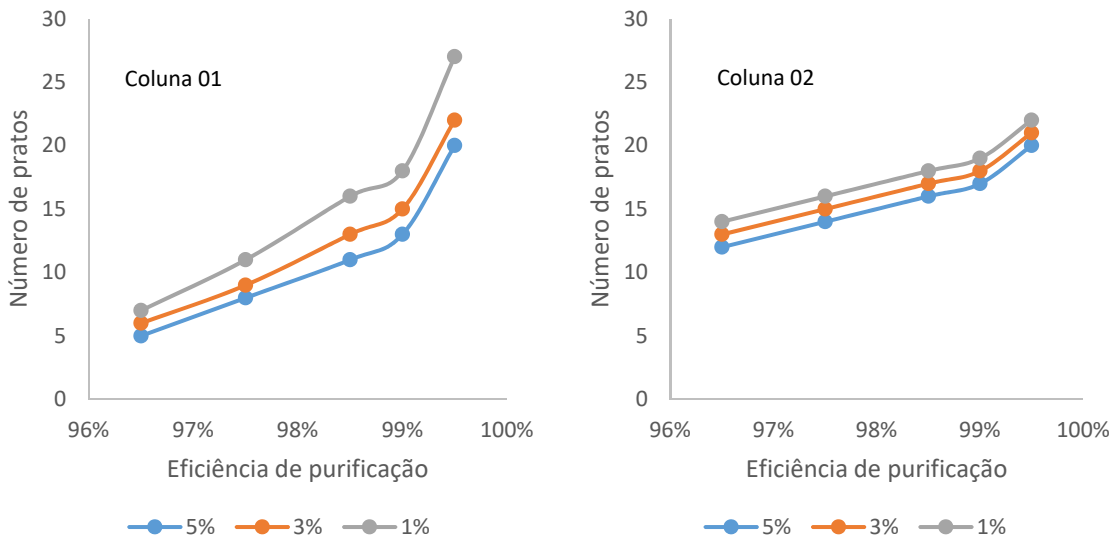


Figura 59. Número de pratos em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02)

Nota-se também que a baixos níveis de purificação, a Coluna 01, necessitou um menor número de pratos que a Coluna 02, sendo esta relação invertida a altas níveis de purificação. Este fenômeno pode ser explicado, visto que a Coluna 01 visa a purificação de compostos leves, sendo muitos destes facilmente removidos a baixas eficiências de purificação. Ao especificar um alto nível de purificação, foi necessário um maior número de pratos para a coluna, sendo o perfil quase exponencial, representando a dificuldade de separar estes compostos remanescentes devido ao fato de formaram não idealidades e azeótropos na mistura.

A Coluna 02 manteve-se um perfil mais linear, visto que visa a separação de compostos mais pesados, representado principalmente pela água, elevando-se apenas nas condições mais extremas de purificação.

3.4.3.2. Consumo de vapor vivo

O principal contribuinte para os custos operacionais é o consumo de vapor vivo. A Figura 60 demonstra a elevação do consumo de vapor vivo em função da eficiência de purificação.

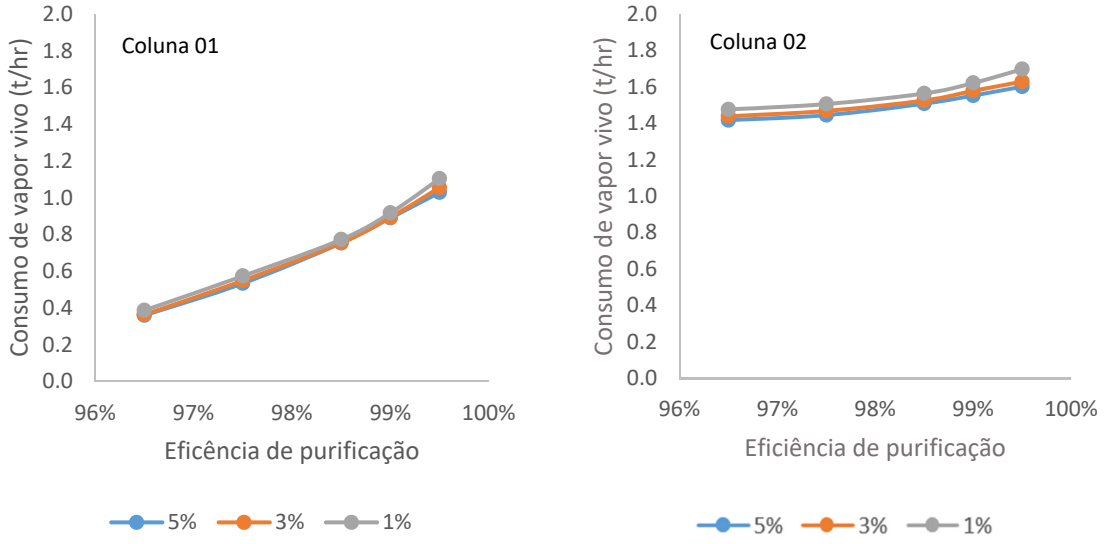


Figura 60. Consumo de vapor em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02)

Nota-se a relação do aumento da energia necessária com o aumento das especificações de purificação, resultado da maior energia necessária à ser fornecida ao sistema.

O maior consumo de vapor vivo observado na Coluna 02 é resultante, dentre outroas fatores, da configuração do sistema, ou seja, a Coluna 02 objetiva a purificação de compostos mais pesados que o metanol, enquanto que a Coluna 01, os mais leves.

A faixa de corte de ponto de ebulição na Coluna 01 e 02 foi, respectivamente representadas pela acetona e etanol. Neste sentido, além de haver uma maior fração em massa de compostos pesados na mistura (37,7%), que os compostos mais leves (5,8%), é necessária uma menor quantidade de energia para volatilizar os compostos mais leves na mistura que os compostos pesados.

Ainda assim, o número de estágios e o consumo de vapor não depende apenas da composição química e da configuração do sistema, mas também de outros fatores, como da razão de refluxo das colunas que será discuti a seguir.

3.4.3.3. Razão de refluxo

A Figura 61 retrata a razão de reluxo necessária em função da purificação desejada. Quanto mais especificado for o produto, maior será a energia gasta no processo, represntado principalmente no custos de insumo (energias necessárias no condensador e refervedor).

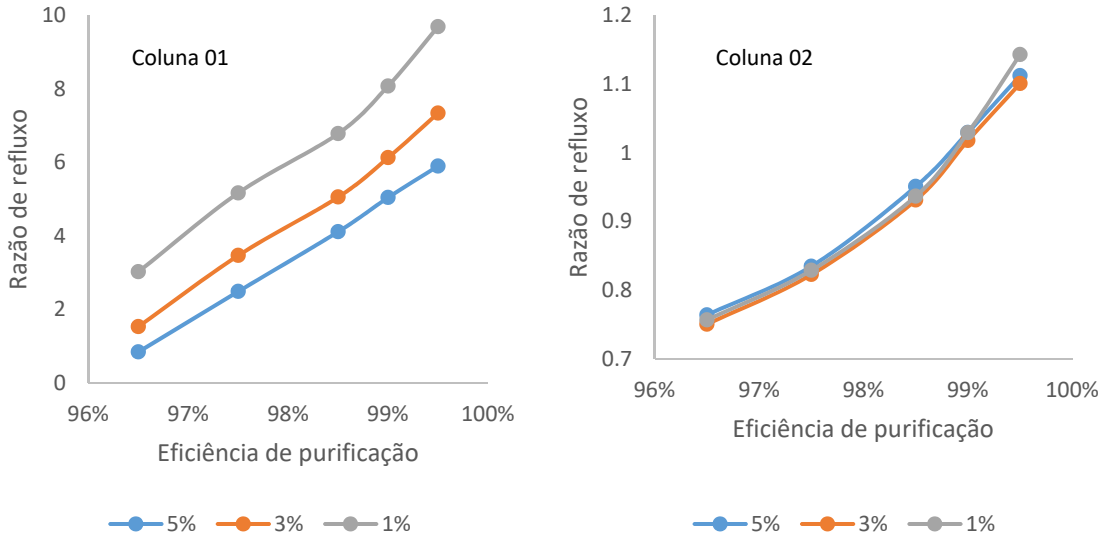


Figura 61. Razão de refluxo em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02)

Na figura 61 nota-se a grande difirença na razão de refluxo das duas colunas. A da Coluna 01, foi muito mais significativa, ressaltada, novamente, pela maior dificudlade de purificação dos compotos que formam azeotropos e não-idealidades do sistema. As não-idelidades são represetnadas, principalmente pelos compostos represetados a seguir:

- Dissociação em íons: Sulfeto de hidrogênio, amônia e metil mercaptana;
- Azeótropos ou baixa volatilidade relativa com o metanol: acetaldeido, acetona, metil-etil-cetona, dimetil sulfeto, dimetil disulfeto, (Metiltio)etanotiol, (Apêndice B).

Ressalta-se há também a ocorrência de formação de azeótropos e baixas voltidades relativas entre os outros compostos, que podem acabar arrastando outros compostos ao longo das colunas de purificação, como o caso do etanol e água.

3.4.3.4. Avalição econômica das colunas de destilação

Ao dimensionar as colunas de destilação, ou seja, calcular a altura, em função do número de pratos, e os custos de utilizados (consumo de vapor vivo e água de resfriamento) foi calculado os custos capitais e os custos de utilizados para todos as especificações analisadas.

A Figura 62 apresenta os custos capitais e os custos de utilidades em base anual, seguido da porcentagem de perdas de produto de interesse.

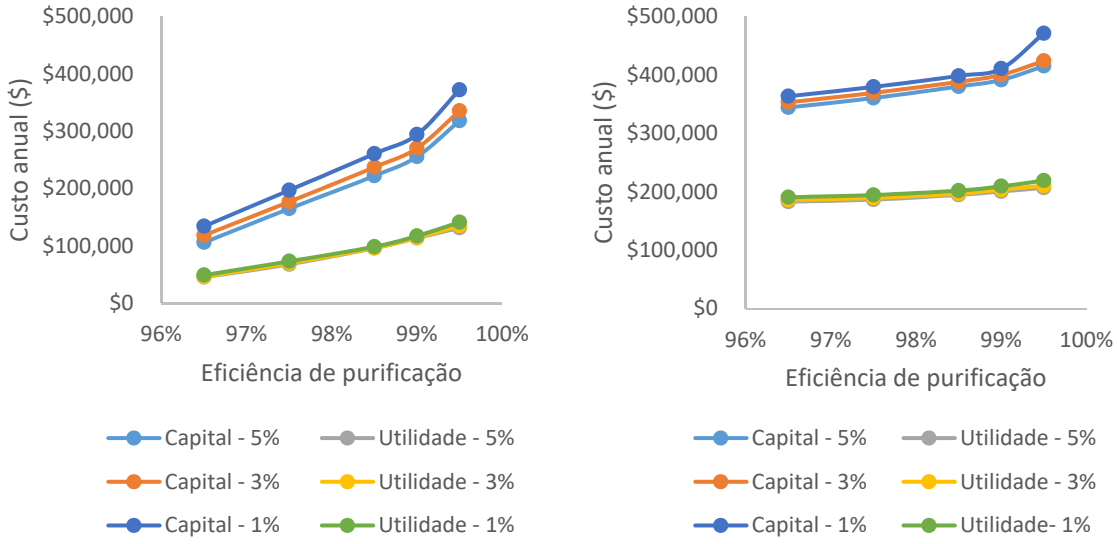


Figura 62. Custo anual capital em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02)

Somando-se os dois parâmetros (custos capitais e de utilidades) obtêm-se o custo anual total das colunas de destilação e está apresentado Figura 63.

Observa-se, na Figura 63, que, ao elevar-se o nível de purificação de 96.5 para 99.5%, os custos anuais elevam-se em até duas vezes em meia na Coluna 01. Isto ressalta que a elevação da especificação do produto interfere diretamente no custos anuais da coluna, em que é necessário especificar o produto de interesse e determinar a pureza desejada de forma a determinar qual a coluna que irá representar o melhor custo benefício para a determinada aplicação.

A influência da perda de compostos de interesse foi mínima em purificações mais baixas. Porém, foram significativas em graus elevados (Coluna 02). A perda de produto de interesse pode ser positiva em algumas situações. Exemplo: ao perder 5% em relação ao 1%, obtém-se um mesmo produto com custos mais baixos. Entretanto, se a recuperação de 95% do

produto de interesse for suficiente para tal aplicação, os restantes poderão ser continuamente separados e queimados, gerando energia em forma de vapor.

Observa-se também que o custo anual da Coluna 02 foi superior ao da Coluna 01. Tal fato justifica-se pelo aumento da remoção em massa dos componentes envolvidos. A primeira coluna removeu, em média, 6.5% em massa de contaminantes, enquanto que a segunda coluna, 34.9%.

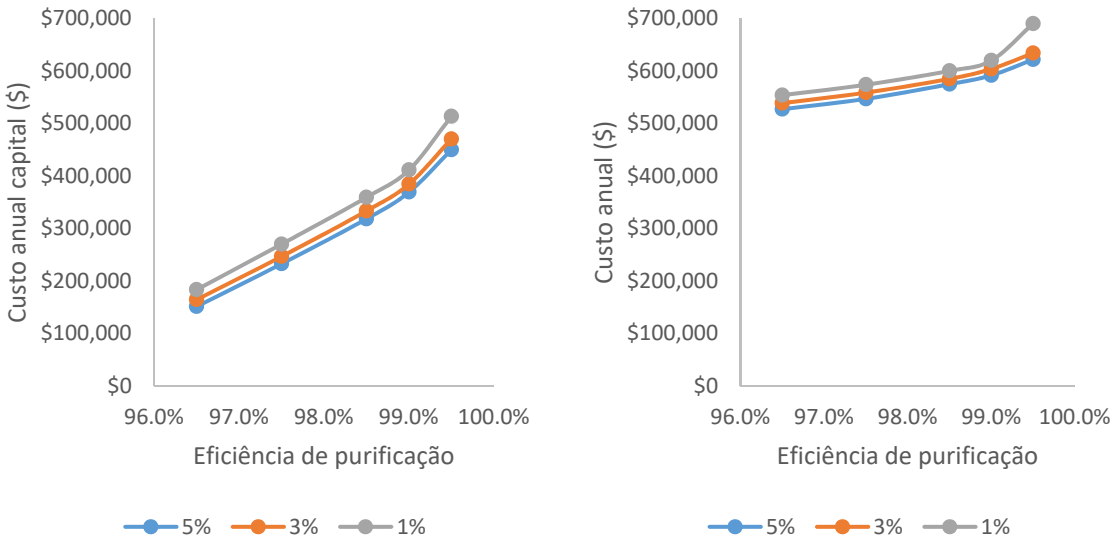


Figura 63. Custo anual capital em função da eficiência total de remoção de contaminantes, em três níveis de perdas de produto de interesse (Coluna 01 e 02)

Uma questão interessante em relação das alturas das colunas de destilação, que são calculadas com base nos números de pratos e espaçamentos, variou nos diversos cenários analisados. Desse modo, o maior valor encontrado foi o grau mais acentuado de purificação, 11,32 (Coluna 1) e 14,58 (Coluna 02). Tais valores estão de acordo com Jensen (2015). Ele afirma que unidade de purificação de metanol celulósico que visa uma purificação alta do metanol, possui aproximadamente, 15 metros de altura.

Ressalta-se que o banco de dados gerado nas simulações pode ser consultado nos Apêndice C e D.

3.4.3.5. Separação dos componentes leves

A seguir foi avaliado qual foi o efeito nos compostos de se purificar de 96,5% a 99% como também de se perder de 1% a 5% de compostos de interesse, ou seja, quais compostos foram removidos e quais se mantiveram na composição final do metanol purificado.

As Figuras 64, 65 e 66 mostram quais componentes são preferencialmente removidos na Coluna 01, em função das eficiências totais de remoção de contaminantes para 1%, 3% e 5% de perdas de compostos de interesse, respectivamente. O sulfeto de hidrogênio, o metil mercaptana e o dimetil sulfeto são removidos com facilidade por possuírem alta volatilidade relativa se comparados ao metanol. A amônia e o dimetilsulfeto acetona são removidos com maior dificuldade, em condições mais extremas de purificação, em função da dissociação em íons.

Nota-se, pelas Figuras 64, 65 e 66, que ao aumentar a perda de produtos de interesse de 1 a 3 e 5%, inicia-se, também, a remoção de metil-etil-acetona e do dimetil dissulfeto. Tal fenômeno ocorre pela formação de um azeótropo do metanol com o etil-metil-cetona e com o dimetil dissulfeto. Com isso, a composição de metanol e os outros dois componentes, em determinadas condições de pressão e temperatura, possuem as mesmas composições na fase líquida e na e gasosa. Por esse motivo, são removidos e "carregados" com o metanol na corrente de destilado.

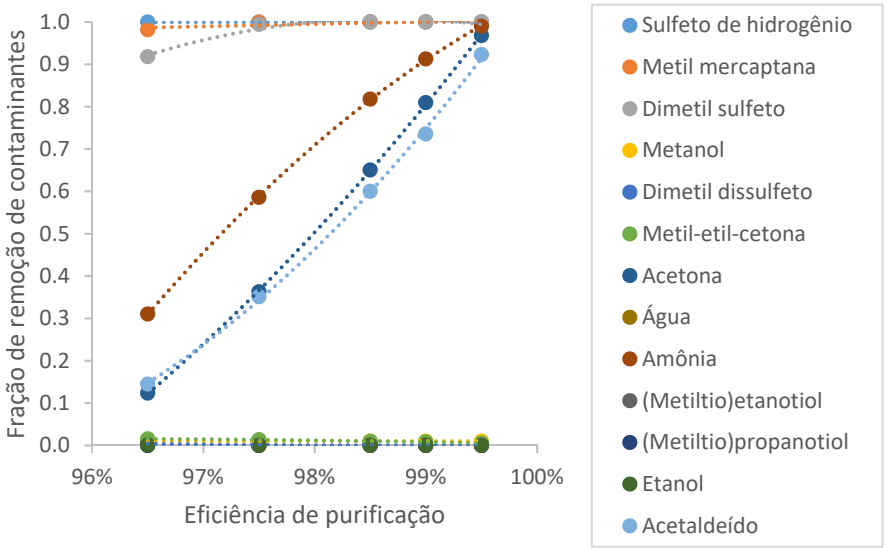


Figura 64. Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de purificação com 1% de perda de produto de interesse (Coluna 01)

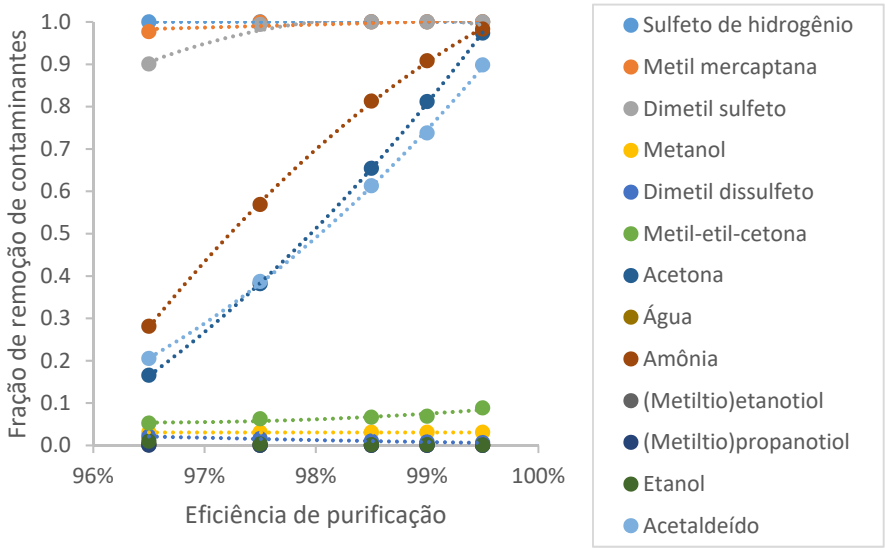


Figura 65. Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 3% de perda de produto de interesse (Coluna 01)

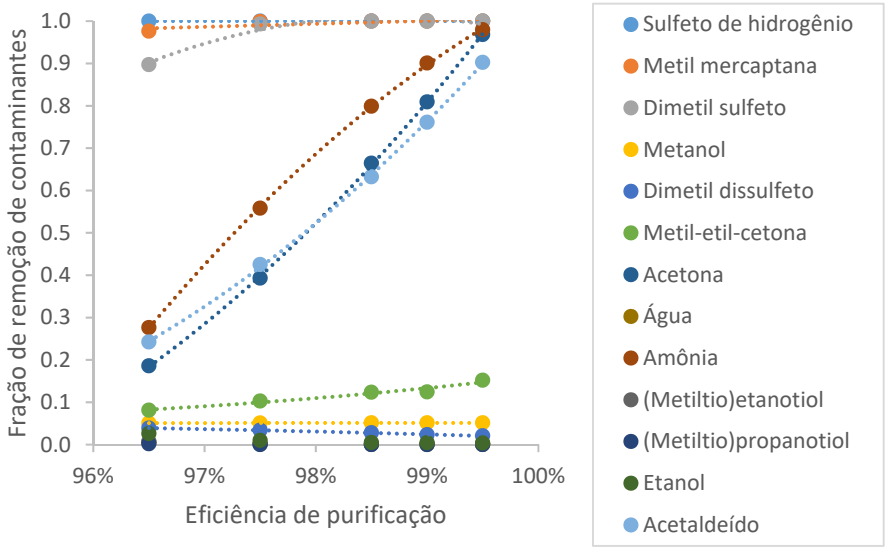


Figura 66. Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 5% de perda de produto de interesse (Coluna 01)

3.4.4. Separação dos componentes pesados

Para simular a segunda coluna, o fluxo de entrada depende do produto gerado na primeira coluna. Para o seguinte estudo, foi considerada a relação média de purificação, ou seja 98.5% de purificação na primeira coluna com 3% de perda de produtos de interesse.

Na segunda coluna, visou-se a remoção dos componentes de pontos de ebulições superiores ao metanol: metil-etil-cetona; água; dimetil dissulfeto; (Metiltio)etanotiol e (Metiltio)propanotiol.

Observa-se, nas Figuras 67, 68 e 69, a fração dos componentes que foram removidos em maiores quantidades, como a água, o (Metiltio)etanotiol e o (Metiltio)propanotiol. Com isso, não houve purificação significativa do metil-etil-cetona e do dimetil dissulfeto, apesar do ponto de ebulição ser superior ao do metanol. Como mencionado anteriormente, a formação do azeótropo interfere e limita a purificação de concentrações acima do azeótropo por destilação convencional.

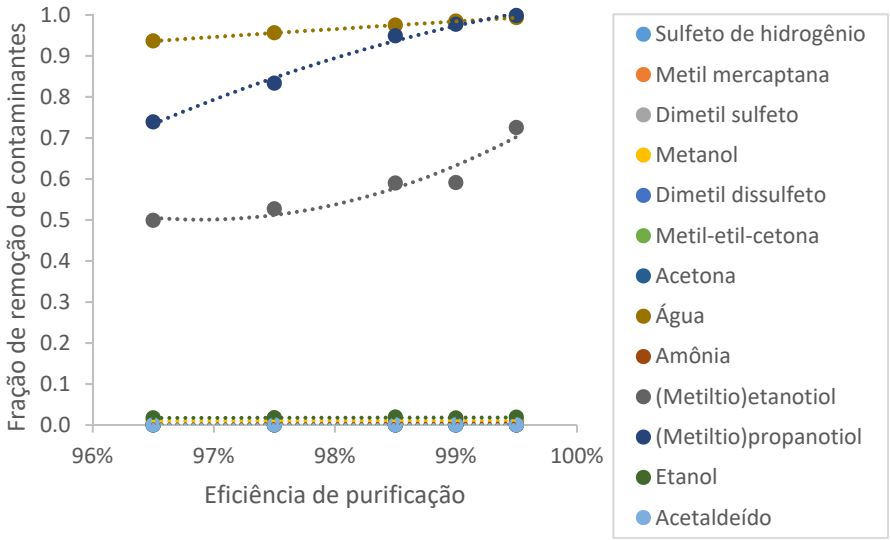


Figura 67. Coluna 02 - Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 1% de perda de produto de interesse.

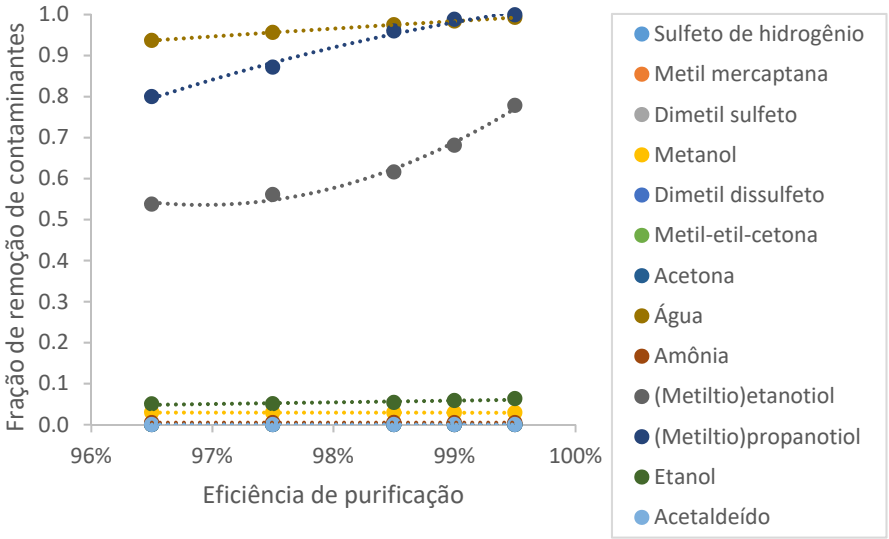


Figura 68. Coluna 02 - Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 3% de perda de produto de interesse.

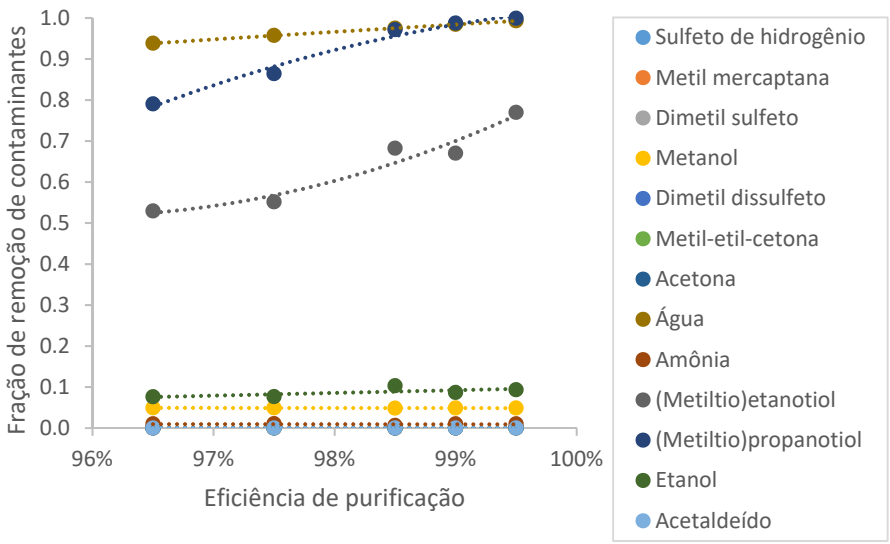


Figura 69. Coluna 02 - Fração de remoção de contaminantes em função da eficiência de remoção total com 5% de perda de produto de interesse.

3.4.5. Descrição do processo de purificação

O estudo do efeito do processo na composição e no custo final do metanol foi efetuado para os valores de 98.5% de eficiência de purificação e de 3% de perdas para as duas colunas de destilação. Para graus de purificação muito elevados, o modelo torna-se cada vez mais rígido, dificultando a convergência das simulações, que podem ser refletidas nos processos reais, como dificuldades operacionais a níveis extremos de especificações.

Para isso, avaliou-se, primeiramente, o perfil das colunas de destilação em termos de temperatura de operação, pressões e consumos de energia (Tabela 15).

Tabela 13. Parâmetros relacionados a coluna de destilação final.

Parâmetros	Coluna 01	Coluna 02
Temperatura de topo (ºC)	48.38	71.07
Temperatura de fundo (ºC)	82.54	106.01
Condensador (MW)	0.24	0.83
Refervedor (MW)	0.41	0.83
Razão de refluxo	5.05	0.93

Os refervedores consomem, nas Colunas 01 e 02, respectivamente, 0.41 e 0.83 MW, totalizando 1.24 MW. Isso implica um consumo de vapor de média de pressão de 2.3 toneladas por hora. Ressalta-se que tal valor é baixo quando comparado ao consumo de vapor de média pressão da unidade de evaporação de licor negro, que varia entre 320 a 340 toneladas de vapor por hora. Green; Hough (1992) comentam que a carga de vapor utilizada nos *strippers* são cerca

de 20% da massa total de condensado processado em forma de vapor. Sob esse ponto de vista, o processo foi intensivo em energia, já que aplicou-se uma tonelada de vapor por tonelada de metanol celulósico processado.

Em relação à primeira coluna de destilação a Tabela 14 mostra a separação dos componentes para o destilado e para o produto de fundo em termos percentuais. A amônia, o sulfeto de hidrogênio e o dimetil sulfeto foram removidos com eficiência. O Acetaldeído e a acetona foram parcialmente removidos, devido à baixa volatilidade relativa em relação ao metanol.

Tabela 14. Fração de separação dos componentes da coluna 01.

Componentes	Destilado	Produto de fundo
Sulfeto de hidrogênio	100.00%	0.00%
Amônia	81.27%	18.73%
Metil Mercaptana	100.00%	0.00%
Acetaldeido	61.29%	38.71%
Dimetil sulfeto	100.00%	0.00%
Acetona	65.39%	34.61%
Metanol	3.07%	96.93%
Etanol	0.14%	99.86%
Metil-etil-cetona	6.64%	93.36%
Água	0.01%	99.99%
Dimetil dissulfeto	1.00%	99.00%
(Metiltio)etanotiol	0.00%	100.00%
(Metiltio)propanotiol	0.00%	100.00%

A amônia, por sua vez, apesar da baixa temperatura de ebulição, não foi removida por completo. Parte da amônia permaneceu no estado iônico e, por esse motivo, não foi possível separá-la em maiores concentrações. Norberg et al. (2014) ressalta que há um método de redução de teor de amônia do fluxo de metanol celulósico por acidificação do condensado contaminado. Dessa maneira, os íons de amônia permaneceram líquidos e não serão removidos nos *strippers*. Consequentemente, obtém-se um metanol celulósico livre de amônia. Porém, esse método gera gastos com reagentes e sistemas de regeneração de tais elementos, além de problemas de incrustações devido à formação de sulfato de amônia.

As eficiências de remoção dos contaminantes na Coluna 02 estão descritas na tabela 15. A acetona e a metil-etil-cetona não foram removidas por estarem fortemente ligadas ao metanol pelos azeótropos. A água foi removida com eficiência, assim como o (Metiltio)propanotiol. Já o (Metiltio)etanotiol, foi removido parcialmente. A.H. Lunderbherg,

2015, argumenta que, através da acidificação e controles específicos de processo, é possível quebrar os azeótropos formados a fim de obter um metanol celulósico de maior qualidade.

Tabela 15. Fração de separação dos componentes da coluna 02.

Componentes	Destilado	Produto de fundo
Sulfeto de hidrogênio	100%	0%
Amônia	100%	0%
Metil Mercaptana	100%	0%
Acetaldeido	100%	0%
Dimetil sulfeto	100%	0%
Acetona	100%	0%
Metanol	**97%**	**3%**
Etanol	95%	5%
Metil-etil-cetona	100%	0%
Água	3%	97%
Dimetil dissulfeto	100%	0%
(Metiltio)etanotiol	38%	62%
(Metiltio)propanotiol	4%	96%

O produto final obtido ainda possui níveis de contaminação (Tabela 16) com compostos sulfurados, cetonas e amônia. Ressalta-se que esse estudo selecionou os principais componentes do metanol celulósico, que contém mais de 150 compostos de contaminação. Outros compostos podem formar azeótropos. Não-idealidades podem atrapalhar a purificação, como os terpenos. Nessas concentrações, o metanol ainda está abaixo das especificações propostas pelo IMPCA que requer, dentre de outras especificações um máximo de 0,5 mg/kg de enxofre.

A Tabela 16, retrata os principais contaminantes ainda presentes no produto obtido das colunas de destilação, no qual atingiu a pureza de 96,19% de composto de interesse, sendo 93,74 referente ao metanol e 2,45 ao etanol.

Tabela 16. Composição final do metanol purificado.

Componentes	Fração mássica (ppm)
Amônia	5147
Acetaldeido	3239
Acetona	8966
Metil-etil-cetona	3906
Água	12834
Dimetil dissulfeto	1769
(Metiltio)etanotiol	2001
(Metiltio)propanotiol	163

Alguns autores sugerem alternativas de processamento para purificação do metanol celulósico, como a desenvolvida por FPINNOVATIONS (2014), que faz o uso de agentes oxidantes (hipoclorito) ou agentes precipitantes (sulfato férrico e óxido de cálcio) após a primeira coluna de destilação, que auxiliam na eficiência de separação. FPINNOVATIONS (2014) também criou um sistema de purificação constituído de membranas sob o processo de osmose reversa e tratamento com carbono ativado. Há também processos mais amplos, como o de INVICO METANOL AB (2015), que propõe outro sistema de purificação, que envolve, dentre outros processos, colunas de destilação, colunas de extração, acidificação, lavagem com solvente orgânico não polares e tanques de mistura

Para a aplicação proposta de produção de biodiesel, os teores enxofre limitam a sua aplicação, visto que os combustíveis são classificados em níveis de teor de enxofre. Como combustível, o metanol, em função das concentrações finais, poderá ser armazenado e utilizado para queima em paradas gerais, fato que gera economia no consumo de óleo.

Outra alternativa seria a produção de dióxido de cloro para ser utilizado nas próprias indústrias de celulose e papel, de acordo com a patente de Jemaa et al. (2010).

Outra aplicação consiste na transformação do metanol em formaldeído, conforme descreve Wachs (1998). Nela, a mistura é tratada com um catalisador na presença de um agente oxidante por um tempo pré-determinado, de forma a converter o metanol em formaldeído.

3.4.5.1. Análise do impacto industrial da unidade de purificação

A unidade de purificação de metanol celulósico, acoplada a unidade de evaporação de licor negro, em termos de processo, a remoção do metanol celulósico das queimas nas caldeiras de recuperação, representa um decréscimo de cerca de 9 toneladas de geração de vapor super aquecido. Por isso, o metanol celulósico terá que ter valor agregado superior a tal perda, sendo que os fluxos resultantes também precisam ter um destino.

O destilado da primeira coluna é obtido na fase vapor e contém diversos contaminantes. Esse fluxo deverá ser incinerado em caldeiras, fornos ou queimadores dedicados a reduzir os compostos e torna-lo menos nocivos ao meio ambiente. O produto de fundo da segunda coluna possui, em sua maioria, água, e deverá ser enviado à estação de tratamento de condensado, visando a reutilização de água de processo.

3.5. Conclusão

A modelagem e a simulação de uma unidade de purificação de metanol celulósico, desenvolvidas no simulador Aspen Plus®, utilizando o pacote termodinâmico EECTRL, mostraram-se satisfatórias para o estudo da purificação do metanol celulósico. Houve previsão das dissociações iônicas ao longo das colunas de destilação e pôde-se calcular com precisão as relações de equilíbrio de fases dos componentes. As relações binárias de diagramas de fases foram validadas com dados experimentais obtidos na bibliografia. No caso dos dados não disponíveis, utilizou-se o pacote termodinâmico UNIFAC, capaz de estimar as propriedades dos compostos.

As colunas de destilação foram estudadas em diferentes níveis de purificação e mostraram um aumento significativo nas dimensões e consumos de insumos para purificações muito acentuadas, isto é, acima de 99%. O metanol celulósico possui muitos contaminantes e muitos deles resultam em não-idealidades no sistema, como a formação de azeótropos, dissociação em íons e formação de mais de uma fase liquida, que dificultam e limitam a purificação plena do metanol celulósico através de colunas de destilação.

Conclui-se que o metanol celulósico possui alto potencial de recuperação. para aplicações tais como a produção de biodiesel, dióxido de cloro e para ser utilizado como combustível. Porém, tais processos dependem de sistemas finais que possibilitem sua o uso com elevada pureza.

Cerca de 20.000 t/ano de metanol podem ser obtidos do licor negro numa unidade de 1,5 milhões ton. celulose/ano. No cenário brasileiro, estima-se um potencial de 230.000 t/ano de metanol celulósico que pode ser obtido do licor negro.

REFERÊNCIAS

AL-MALAH, K. I. M. *Aspen Plus Chemical Engineering applications*. John Wiley & Sons, Inc., 2017.

ASPENTECH. *Optimizing Process Manufacture.* Disponível em: <https://www.aspentech.com/>. Acesso em: 12/12/2016.

CARLSON, E. *Don´t Gamble with Physical Properties for Simulations*. Chemical Engineering Process, v. October, p. 35–46, 1996.

CHENG, W.-H.; KUNG, H. H. *Methanol production and use*. CRC Press, 1994.

DIMIAN, A. C. *Integrated design and simulation of chemical processes*. First ed. Elsevier Science B.V., 2003.

DOUGLAS, J. M. *Conceptual design of chemical processes*. McGraw-Hill Book Company, 1988.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - EPA. *Locating and estimating air emissions from sources of methyl ethy ketone.* 1994.

FPINNOVATIONS. *METHOD FOR PRODUCING BIO-METHANOL AT PULP MILLS*. Patente: International Publication Number: WO 2014/201555 A1 24-12-2014.

GEANKOPLIS, C. J. *Transport processes and separation process principles (includes unit operations)*. 4º ed. 2003.

GREEN, D. W.; PERRY, R. H. *Perry´s chemical engineers´ handbook*. 8th ed, 2014.

GREEN, R. P.; HOUGH, G. *Chemical recovery in the alkaline pulping processes*. TAPPI, 1992.

HORSLEY, L. H. *Azeotropic data.* Washington, D.C., 1973.

INDÚSTRIA BRASILEIRA DE ÁRVORES - IBÁ. *Relatório Anual 2016*. São Paulo, 2016.

INVICO METANOL AB. *Process for removal of sulphur from raw methanol*. Patent: Internation Publication Number: WO 2015/053704 A1. 16-05-2015.

JEMAA, N.; PALEOGOU, M.; SACCIADIS, G.; BERRY, R. M. *Use of chemical pulp mill steam stripper off gases condensate as reducing agent in chlorine dioxide production*. Patent: US 2010/0263816 A1. 21-08-2010.

JENSEN, A.; IP, T.; PERCY, J. *Methanol purification system*. PEERS Conference, p. 2145–2152. Canada, 2012.

KARNOFSKI, M. A. *Odor generation in the kraft process. Journal of Chemical Education*, v. 52, n. 8, p. 490, 1975.

KISTER, H. *Distillation design*. McGraw-Hill Book Company, 1992.

LUNDHER. *Utilization of methanol from steam stripping of pulp mill foul condensates as a fuel*. 1993.

LUYBEN, W. L. *Distillation design and control using aspen simulation.* Second ed. John Wiley & Sons, Inc . Bethlehem, 2013.

NATIONAL COUNCIL FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT - NCASI. *Additional kraft mill issues. Handbook of environmental regulations and controle*. Volume I, 2008.

NIEMELÄ, K. S*ulfur and nitrogen compounds in rectified methanol from foul condensate stripping*. International Chemical Recovery Conference, 2004.

NORBERG, A.; TÖRMÄLÄ, J.; LUNDQVIST, F. *Techniques for reducing intake of ammonia-nitrogen in strong gases and methanol to kraft recovery boilers*. Stockholm, 2014.

SANDLER, S. I. C*hemical, biochemical, and engineering thermodynamics*. 2006.

TURTON, R.; BAILE, R. C.; WHITING, W. B.; SHAEIWITZ, J. A. *Analysis, synthesis, and design of chemical processes*. Third ed. Pretince Hall International Series, 2009.

UUSI-KYYNY, P.; SAPEI, E.; POKKI, J.-P.; PAKKANEN, M.; ALOPAEUS, V. *Vapor−Liquid Equilibrium for Dimethyl Disulfide + Butane, + trans-But-2-ene, + 2-Methylpropane, + 2-Methylpropene, + Ethanol, and 2-Ethoxy-2-methylpropane*. J. Chem. Eng. Data, v. 56, n. 5, p. 2501–2510, 2011.

WACHS, I. *Treating methanol-containing waste gas streams*. Patente: International Publication Number: WO 98/23360. 04-06-1998

WANKAT, P. C. *Separation process engineering*. Third Edit ed. Pretince Hall, 2012.

ZHU, J. Y.; CHAI, X. S. S.; DHASMANA, B. *Formation of volatile organic compounds (VOCs) during pulping*. Journal of pulp and paper science, v. 25, n. 7, p. 28, 1998.

Referências dos parâmetros binários (tabela 13)

[01] Lee, J. I.; Mather, A. E.; Otto, F. D. J. Chem. Eng. Data, 1978, 23, 78-79 Vapor-liquid equilibria in the system hydrogen sulfide + methanethiol

[2] Guilbot, P.; Fischer, K.; Valtz, A.; Theveneau, P.; Baba-Ahmed, A.; Richon, D. Fluid Phase Equilib., 2007, 260, 49-59

[3] Leu, A. D.; Carroll, J. J.; Robinson, D. B. Fluid Phase Equilib., 1992, 72, 163-172 The equilibrium phase properties of the methanol-hydrogen sulfide binary system

[4] Clarke, E. C. W.; Glew, D. N. Can. J. Chem., 1971, 49, 691; Gillespie, P. C.; Wilson, G. M. Gas Processors Association RR-41, 1980, No. 41, 1812 First Place, Tulsa, Okla. 74103 Vapor-Liquid Equilibrium Data on Water-Substitute Gas Components: N2-H20, H2-H20, CO-H20, H2-CO-H20, and H2S-H20; Yu, Q.; Liu, D.; Liu, R.; Zhou, H.; Chen, M.; Chen, G.; Chen, Y.; Hu, Y.; Xu, X.; Shen, L.; Han, S.-J. Chemical Engenieering (China), 1980, No. 4, 1;7 VLE OF H2S-H2O System; Gillespie, P. C.; Wilson, G. M. Gas Processors Association RR-48, 1982, No. 48, 1812 First Place, Tulsa, Okla. 74103

[5] Inomata, H.; Ikawa, N.; Arai, K.; Saito, S. J. Chem. Eng. Data, 1988, 33, 26 Vapor-liquid equilibria for the ammonia-methanol-water system

[6] Huang, L.-J.; Xue, W.-L.; Zeng, Z.-X. Fluid Phase Equilib., 2011, 303, 80-84 The Solubility of ammonia in ethanol between 277.35 K and 328.15 K; Zeng, Z.-X.; Chen, J.; Xue, W.-L.; Huang, L.-J. Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50, 3592 3597 Measurement and Correlation of the Solubility ofAmmonia in Ethanol between 277.35 and 318.25 K

[7] Clifford, I. L.; Hunter, E. J. Phys. Chem., 1933, 37, 101 The System Ammonia-water at Temperatures up to 150 deg and at Pressures up to Twenty Atmospheres; Polak, J.; Lu, B. C.-Y. J. Chem. Eng. Data, 1975, 20, 182-3 Vapor-liquid equilibria in system ammonia + water at 14.69 and 65 psia; Sako, T.; Hakuta, T.; Yoshitome, H. J. Chem. Eng. Jpn., 1985, 18, 420

[8] Gmehling J., Onken U., Arlt W. 1982; Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 2c. DECHEMA

[9] Gmehling J., Onken U., Arlt W. 1982; Vapor-Liquid Equilibrium Data Collection 2c. DECHEMA

[10] Tikhonova, N. K.; Timofeev, V. S.; Serafimov, L. A.; Kupriyanova, Z. N. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol., 1970, 13, 349-51; Leu, A. D.; Robinson, D. B. Experimental Results for Phase Equilibria and Pure Component Properties, DIPPR Data Series No. 1 , 1991, Pg. 1-5, American Institute of Chemical Engineers: New York

[11] Kirsanova, R. P.; Byk, S. Sh. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1958, 31, 1610

[12] De Leeuw, H. L. Z. Phys. Chem., Stoechiom. Verwandschaftsl., 1911, 77, 284 The System Acetaldehyde-Ethyl Alcohol; Heitz, J. E. Am. J. Enol. Vitic., 1960, 11, 19-29 Vapor-Liquid

Equilibria for Acetaldehyde-Ethanol-Water Mixtures mixtures; Suska, J. Collect. Czech. Chem. Commun., 1979, 44, 1852-6 Phase equilibria in binary systems containing acetaldehyde; Zhu, D.; Gao, D.; Zhang, H.; Winter, B.; Lucking, P.; Sun, H.; Guan, H.; Chen, H.; Shi, J. J. Chem. Eng. Data, 2013, 58, 41-47

[13] Bareggi, V.; Mori, S.; Schwarz, P.; Beltrame, P. Chim. Ind. (Milan, Italy), 1968, 50, 1224-6 Liquid-vapor equilibrium of acetaldehyde - water systems under pressure; Suska, J. Collect. Czech. Chem. Commun., 1979, 44, 1852-6 Phase equilibria in binary systems containing acetaldehyde; Pascal, P.; Dupuy; Ero; Garnier Bull. Soc. Chim. Fr., 1921, 29, 9-21 Study of binary and ternary mixtures found in the manufacture of synthetic acetic acid;

[14] Mullins, S. R.; Oehlert, L. A.; Wileman, K. P.; Manley, D. B. AIChE Symp. Ser., 1989, 85, 94-101 EXPERIMETNAL VAPOR LIQUID EQUILIBRIA FOR THE METHANOL/DIMETHYLSULFIDE, METHANOL/METHYL TERT-BUTYL ETHER, AND N-HEXANE/N,N-DIETHYLMETHYLAMINE SYSTEMS;

[15] Sapei, E.; Uusi-Kyyny, P.; Pokkia, J.-P.; Pakkanen, M.; Keskinen, K. I.; Alopaeus, V. Fluid Phase Equilib., 2013, 355, 34-39

[16] Othmer, D. F. Ind. Eng. Chem., 1928, 20, 743-6 Composition of vapors from boiling binary solutions; Griswold, J.; Buford, C. B. Ind. Eng. Chem., 1949, 41, 2347 Separation of synthesis mixtures vapor-liquid equilibria of acetone - methanol – water; Uchida, S.; Ogawa, S.; Yamaguchi, M. Japan Sci. Rev., Eng. Sci., 1950, 1, 41-9 Studies in distillation; Matsuda, H.; liebert, v.; Tochigi, K.; Gmehling, J. Fluid Phase Equilib., 2013, 340, 27-30 Influence of sulfate-based anion ionic liquids on the separation factor of the binary azeotropic system acetone + methanol

[17] Chu, J. C. ; Getty, R. J.; Brennecke, L. F.; Paul, R. Distillation Equilibrium Data, 1950, Reinhold: New York; Chen, S.; Bao, Z.; Lu, Z.; Yang, Y.; Xu, W.; Chen, Z.; Ren, Q.; Su, B.; Xing, H. J. Chem. Eng. Data, 2014, 59, 16-21 Vapor Liquid Equilibrium for the 1,1,1-Trifluorotrichloroethane + Sulfuryl Chloride System at 101.3 kPa; Ku, H. -C.; Tu, C. -H. Fluid Phase Equilib., 2005, 231, 99-108 Isobaric vapor liquid equilibria for mixtures of acetone, ethanol, and 2,2,4-trimethylpentane at 101.3 kPa

[18] Yoshikawa, H.; Kato, M. J. Chem. Eng. Data, 1991, 36, 57 Vapor-liquid equilibria for three binary systems made of methyl ethyl ketone with acetone, methyl acetate, or N-amyl alcohol; Babich, S. V.; Ivanchikova, R. A.; Serafimov, L. A. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1969, 42, 1354-7; Danciu, E. Stud. Cercet. Chim., 1968, 16, 957

[19] Al-Sahhaf, T. A.; Jabbar, N. J. J. Chem. Eng. Data, 1993, 38, 522-6 Vapor-Liquid Equilibrium of the Acetone-Water-Salt System; Gu, F.; Hou, Y. J. Chem. Eng. Data, 2000, 45, 467-470 Salt Effects on the Isobaric Vapor-Liquid Equilibrium for Four Binary Systems

[20] Alvarez, V. H.; Mattedi, S.; Iglesias, M.; Gonzalez-Olmos, R.; Resa, J. M. Phys. Chem. Liq., 2011, 49, 52-71 Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.3 kPa; Park, S. J.; Shin, H. Y.; Min, B.-M.; Cho, A.; Lee, J.-S. Korean J. Chem. Eng., 2009, 26, 189-192 Vapor-liquid equilibria of water+monoethanolamine system; Arce, A.; Martinez-Ageitos, J.; Rodil, E.; Soto, A. Fluid Phase Equilib., 1998, 146, 139-153 Measurement and prediction of isobaric vapour-liquid equilibrium data of the system ethanol + methanol + 2-methoxy-2-methylpropane

[21] Eduljee, G. H.; Tiwari, K. K. J. Chem. Eng. Jpn., 1976, 9, 319 Vapor-liquid equilibrium in methanol + methylethylketone and methanol + methylisobutylketone at 760 mm hg.; Privott, W. J.; Paul, D. R.; Jolls, K. R.; Schoenborn, E. M. J. Chem. Eng. Data, 1966, 11, 331-3 Vapor-liquid equilibria of methanol + methyl ethyl ketone in the presence of diethyl ketone

[22] Yang, C.; Sun, F.; Ma, S.; Yin, X.; Zeng, H. J. Chem. Eng. Data, 2012, 57, 2696-2701 Organic Salt Effect on Vapor Liquid Equilibrium of the Methanol + Water System at Subatmospheric Pressure; Yang, C.; Ma, S.; Yin, X. J. Chem. Eng. Data, 2011, 56, 3747-3751 Organic Salt Effect of Tetramethylammonium Bicarbonate on the Vapor Liquid Equilibrium of the Methanol Water System; Alvarez, V. H.; Mattedi, S.; Iglesias, M.; Gonzalez-Olmos, R.; Resa, J. M. Phys. Chem. Liq., 2011, 49, 52-71 Phase equilibria of binary mixtures containing methyl acetate, water, methanol or ethanol at 101.3 kPa

[23] Zudkevitch, D.; Forman, A. L.; Deatherage, W. G. AIChE Symp. Ser., 1990, 86, 47-61 Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of ortho-dichlorobenzene + N- methyl-2-pyrrolidone and methanol + dimethyl disulfide; Zudkevitch, D.; Forman, A. L.; Deatherage, W. G. AIChE Symp. Ser., 1990, 86, 47-61 Vapor-liquid equilibrium in binary mixtures of ortho-dichlorobenzene + N- methyl-2-pyrrolidone and methanol + dimethyl disulfide

[24] Hellwig, L. R.; Van Winkle, M. Ind. Eng. Chem., 1953, 45, 624 Vapour-liquid equilibria for ethyl alcohol binary systems.; Wen, C.-C.; Tu, C. -H. Fluid Phase Equilib., 2007, 258, 131-139 Vapor liquid equilibria for binary and ternary mixtures of ethanol, 2-butanone, and 2,2,4-trimethylpentane at 101.3 kPa

[25] Lai, H.-S.; Lin, Y.-F.; Tu, C. -H. J. Chem. Thermodyn., 2014, 68, 13-19 Isobaric (vapor + liquid) equilibria for the ternary system of (ethanol + water + 1,3-propanediol) and three constituent binary systems at P = 101.3 kPa; Liu, X.; Lei, Z.; Wang, T.; Qunsheng, L.; Zhu, J. J. Chem. Eng. Data, 2012, 57, 3532-3537 Isobaric Vapor Liquid Equilibrium for the Ethanol + Water + 2-Aminoethanol Tetrafluoroborate System at 101.3 kPa; Li, Q.; Zhu, W.; Wang, H.; Ran, X.; Fu, Y.; Baohuai, W. J. Chem. Eng. Data, 2012, 57, 696-700 Isobaric Vapor Liquid Equilibrium for the Ethanol + Water + 1,3-Dimethylimidazolium Dimethylphosphate System at 101.3 kPa

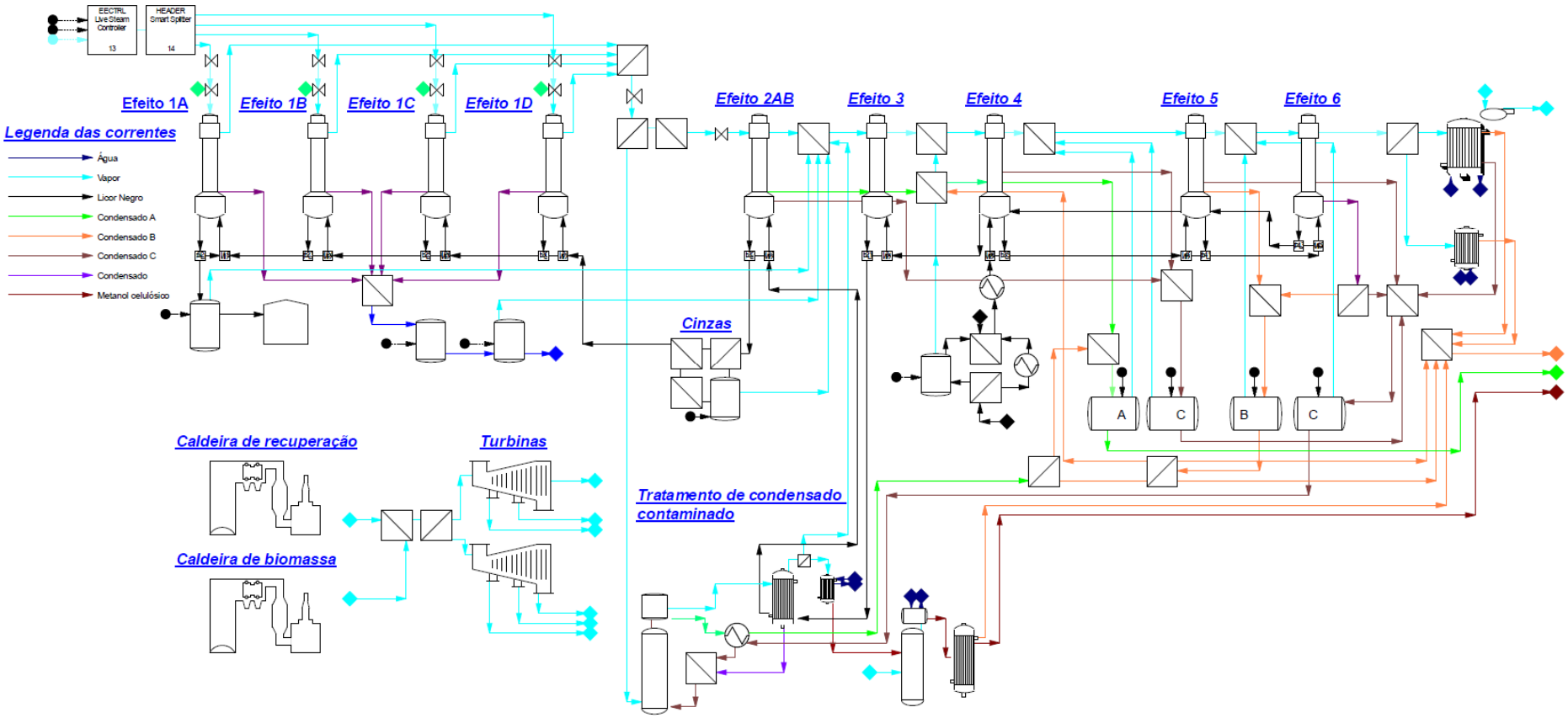
[26] Uusi-Kyyny, P.; Sapei, E.; Pokki, J. -P.; Pakkanen, M.; Alopaeus, V. J. Chem. Eng. Data, 2011, 56, 2501-2510

[27] Benbouzid, H.; Le Floch, S.; Stephan, L.; Olier, R.; Privat, M. J. Chem. Thermodyn., 2012, 48, 54-64 Combined effects of salinity and temperature on the solubility of organic compounds; Katayama, H.; Amano, K. J. Chem. Eng. Jpn., 2005, 38, 459-464 Liquid-Liquid Equilibria of Three Ternary Systems: Water + 2-Butanone + Aliphatic Alcohols (Ethanol, 2-Propanol and 1-Propanol)

[28] Giles, N. F.; Wilson, G. M. J. Chem. Eng. Data, 2006, 51, 1963-1965 Liquid-Liquid Equilibria on Three Binary Systems: Methyl Cyclopropanecarboxalate + Water; Dimethyl Sulfide + Water; and Dimethyl Disulfide + Water; Benbouzid, H.; Le Floch, S.; Stephan, L.; Olier, R.; Privat, M. J. Chem. Thermodyn., 2012, 48, 54-64 Combined effects of salinity and temperature on the solubility of organic compounds

APÊNDICE

APÊNDICE A. **Modelo de unidade de evaporação de licor negro desenvolvido no software WinGEMS®**



APÊNDICE B. **Diagramas binários**

Os diagramas binários dos componentes considerados na simulação das colunas de destilação estão representados a seguir. Os diagramas xy representam as frações molares do componente mais volátil (1) nas fases vapor (y) e na fase líquida (x) a pressões atmosféricas.

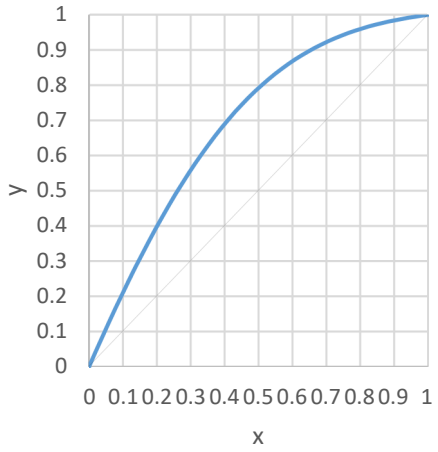


Figura 70. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / amônia (2).

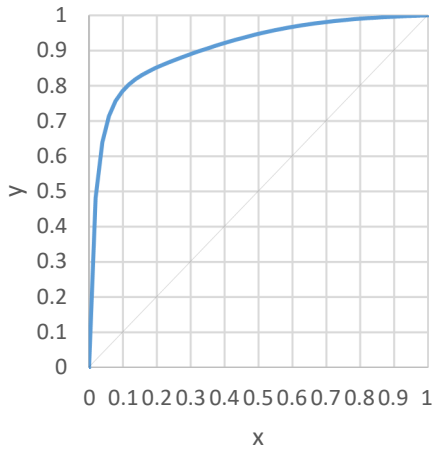


Figura 71. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / metil mercaptana (2).

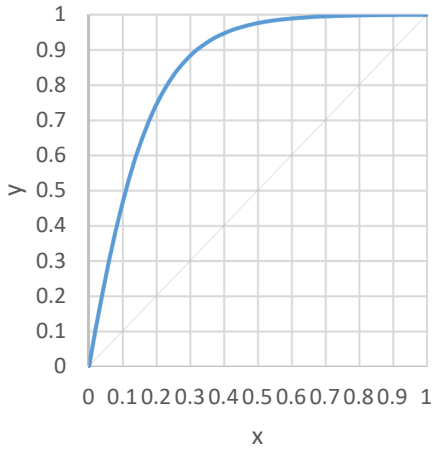


Figura 72. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / acetaldeido (2).

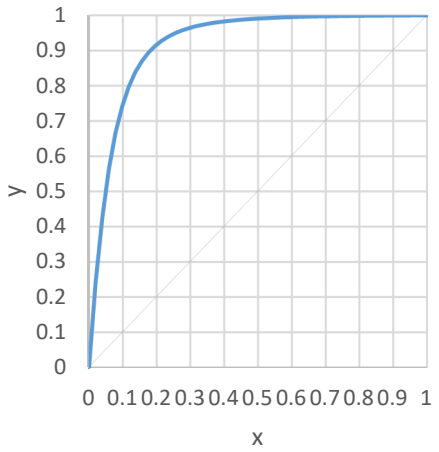


Figura 73. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / dimetil sulfeto (2).

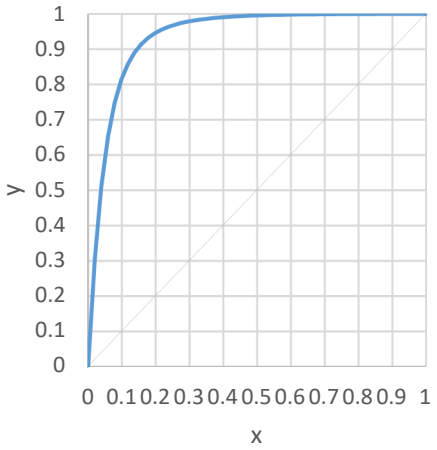


Figura 74. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / acetona (2).

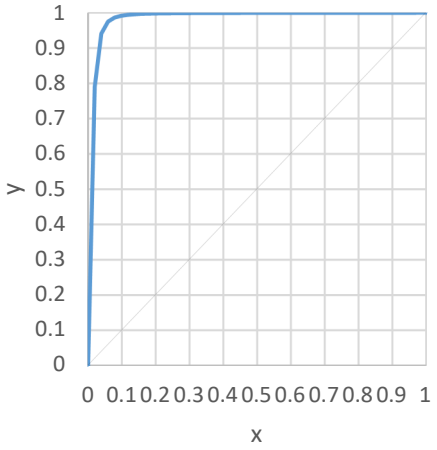


Figura 75. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / metanol (2).

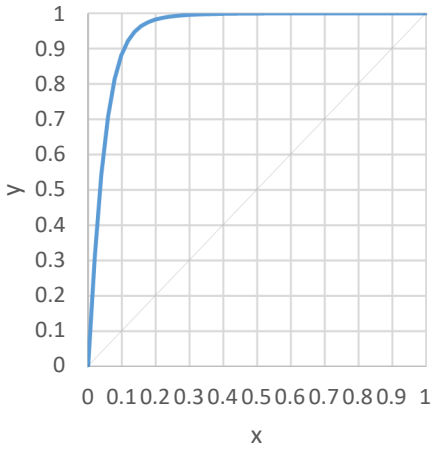


Figura 76. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / etanol (2).

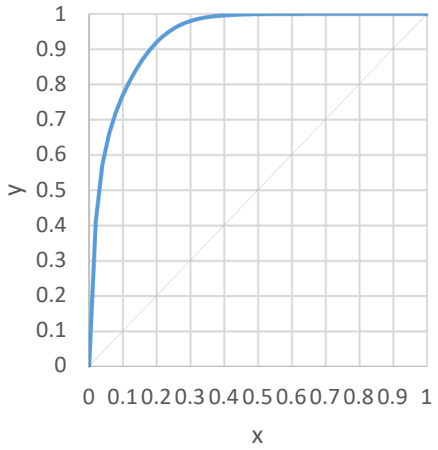


Figura 77. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / metil-etil-cetona (2).

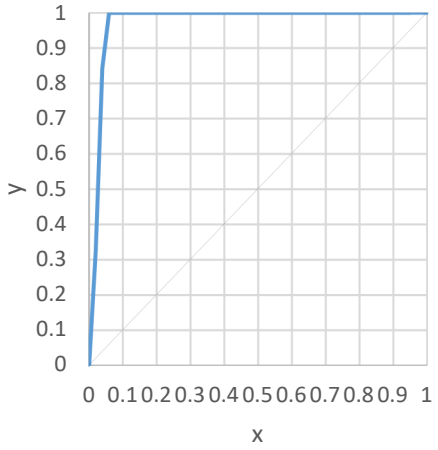


Figura 78. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / água (2).

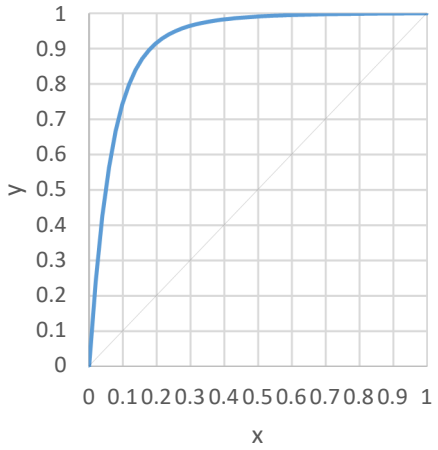


Figura 79. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / dimetil disulfeto (2).

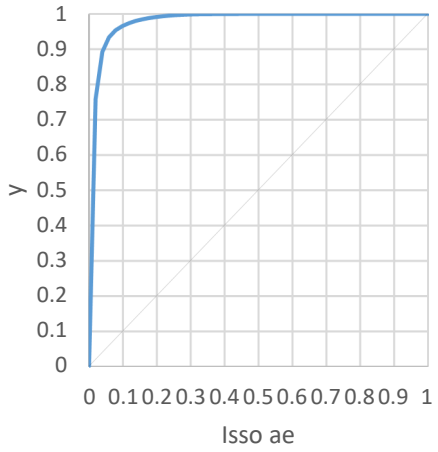


Figura 80. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

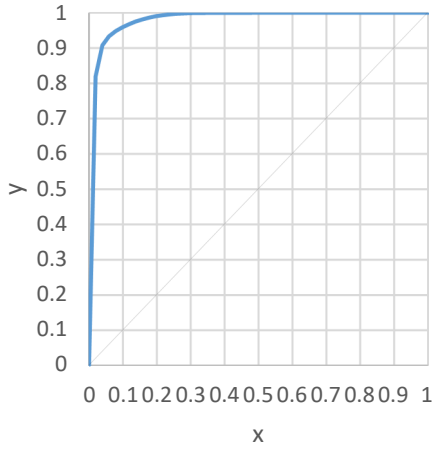


Figura 81. Diagrama xy sulfeto de hidrogênio (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

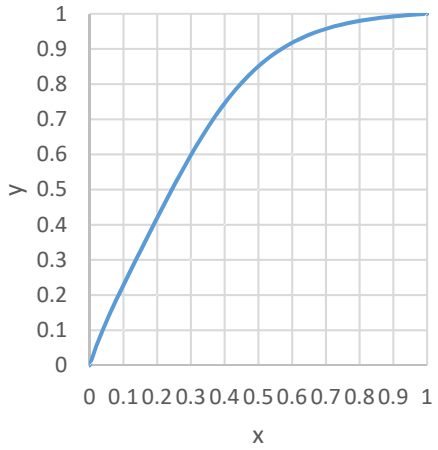


Figura 82. Diagrama xy amônia (1) / metil mercaptana (2).

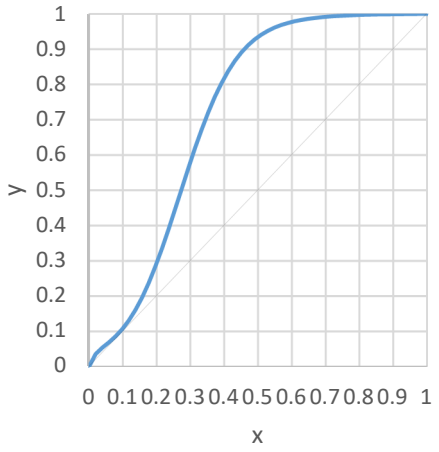


Figura 83. Diagrama xy amônia (1) / acetaldeido (2).

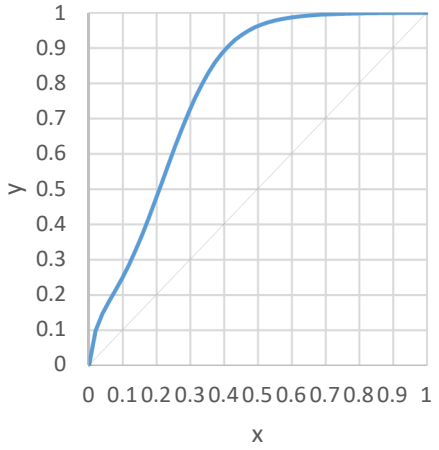


Figura 84. Diagrama xy amônia (1) / dimetil sulfeto (2).

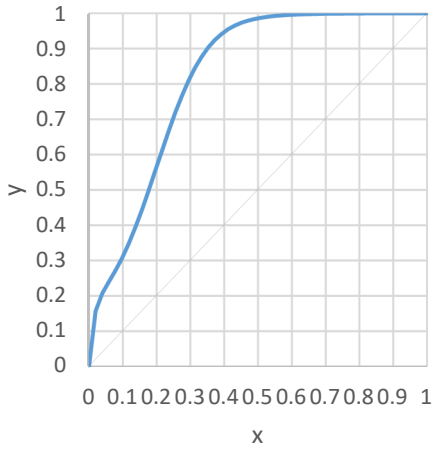


Figura 85. Diagrama xy amônia (1) / acetona (2).

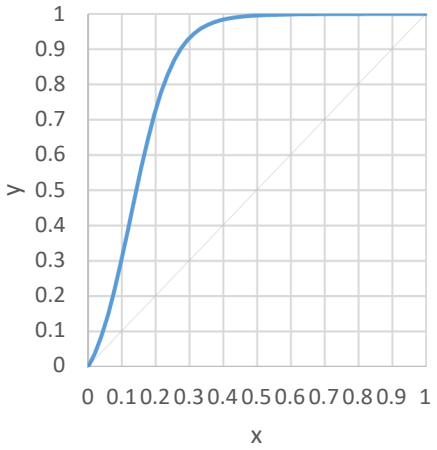


Figura 86. Diagrama xy amônia (1) / metanol (2).

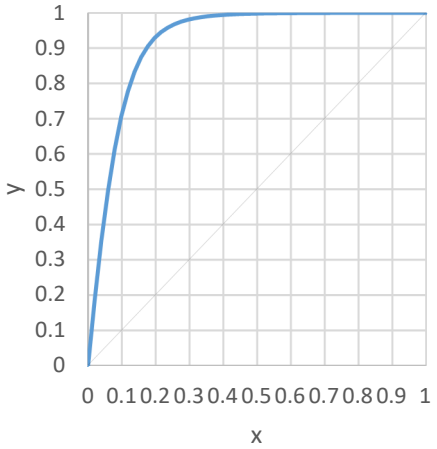


Figura 87. Diagrama xy amônia (1) / etanol (2).

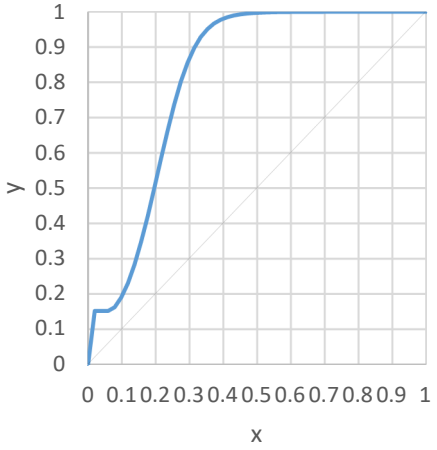


Figura 88. Diagrama xy amônia (1) / metil-etil-cetona (2).

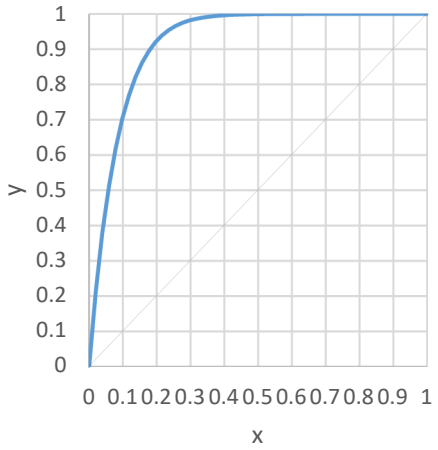


Figura 89. Diagrama xy amônia (1) / água (2).

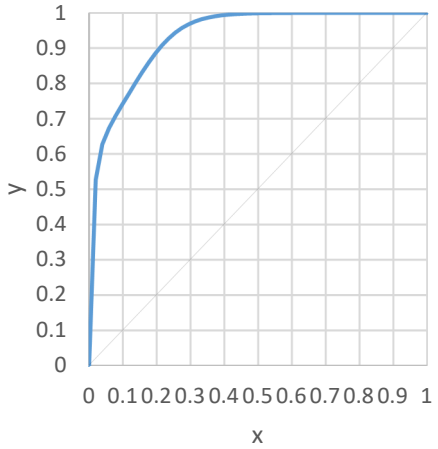


Figura 90. Diagrama xy amônia (1) / dimetil sulfeto (2).

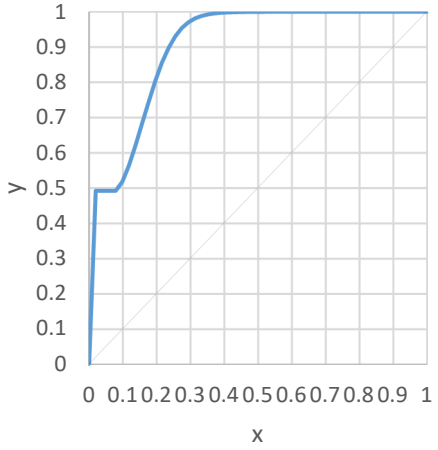


Figura 91. Diagrama xy amônia (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

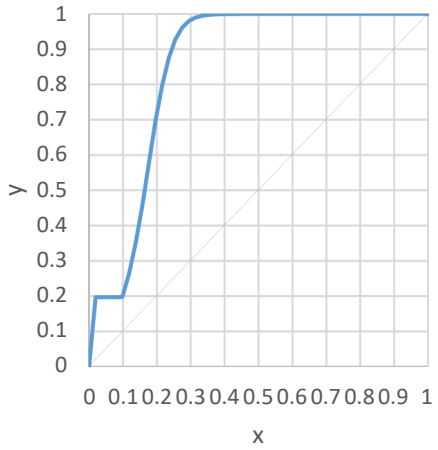


Figura 92. Diagrama xy amônia (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

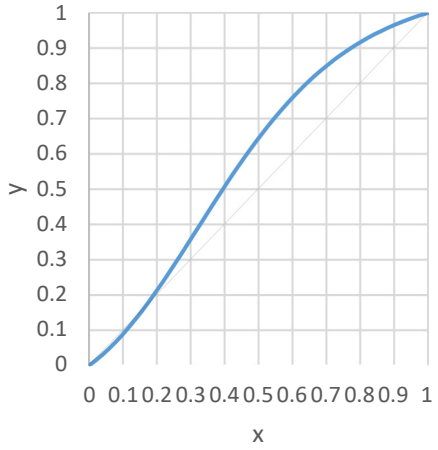


Figura 93. Diagrama xy metil mercaptana (1) / acetaldeido (2).

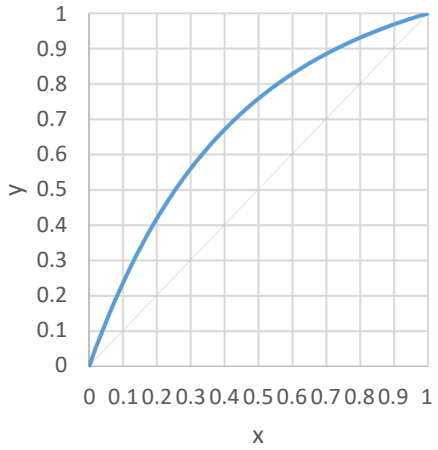


Figura 94. Diagrama xy metil mercaptana (1) / dimetil sulfeto (2).

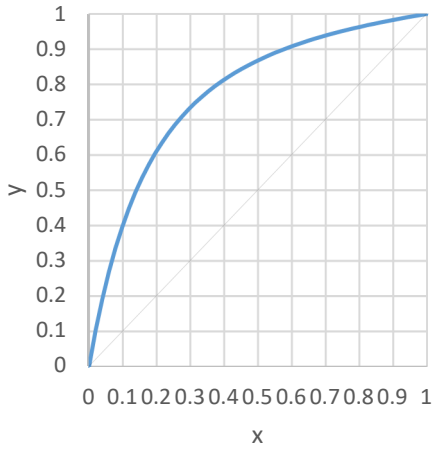


Figura 95. Diagrama xy metil mercaptana (1) / acetona (2).

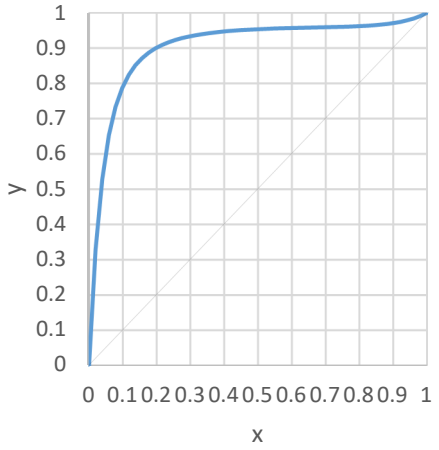


Figura 96. Diagrama xy metil mercaptana (1) / metanol (2).

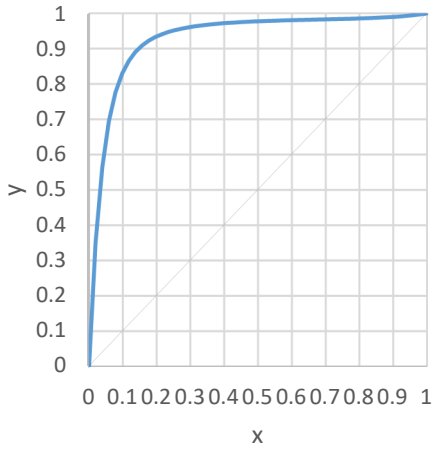


Figura 97. Diagrama xy metil mercaptana (1) / etanol (2).

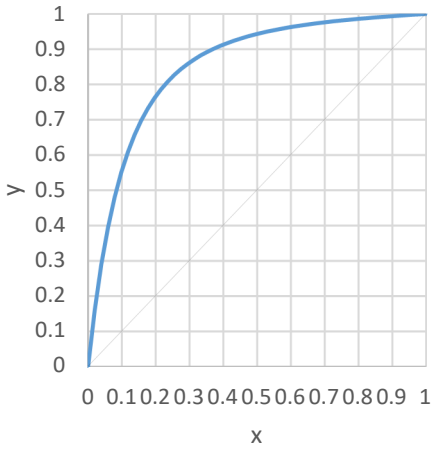


Figura 98. Diagrama xy metil mercaptana (1) / metil-etil-cetona (2).

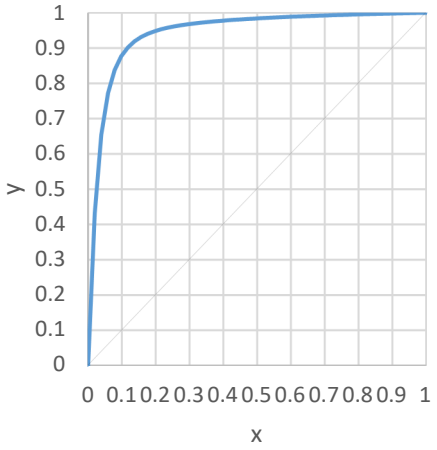


Figura 99. Diagrama xy metil mercaptana (1) / água (2).

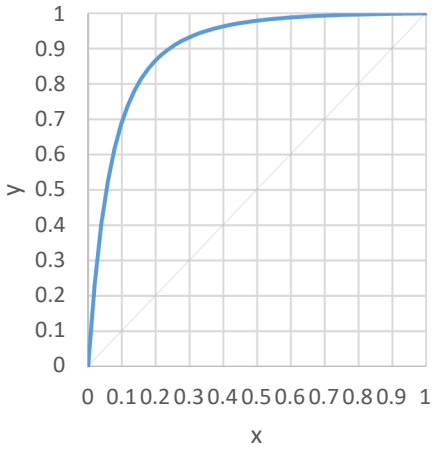


Figura 100. Diagrama xy metil mercaptana (1) / dimetil disulfeto (2).

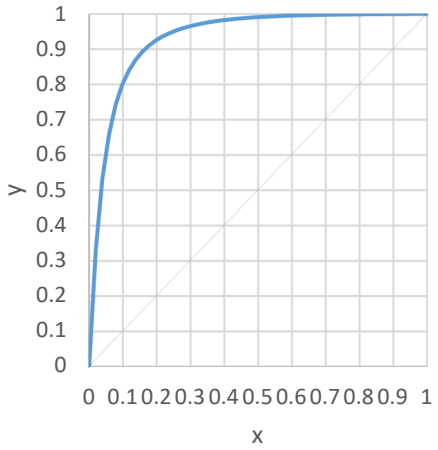


Figura 101. Diagrama xy metil mercaptana (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

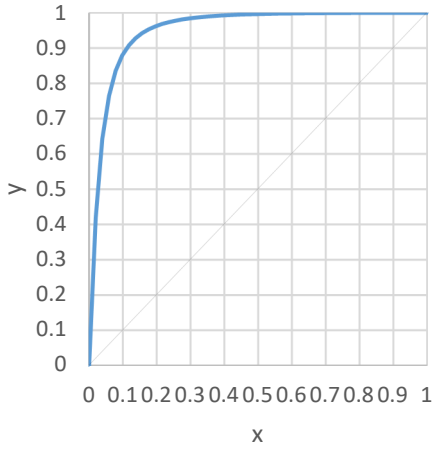


Figura 102. Diagrama xy metil mercaptana (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

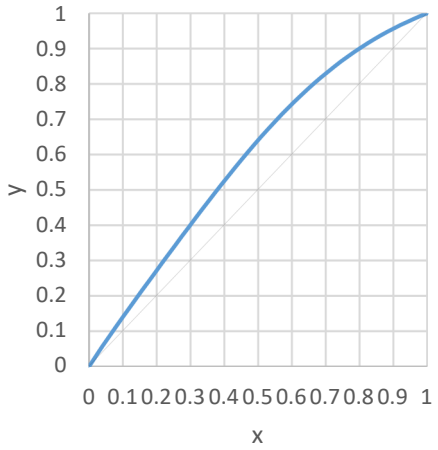


Figura 103. Diagrama xy acetaldeido (1) / dimetil sulfeto (2).

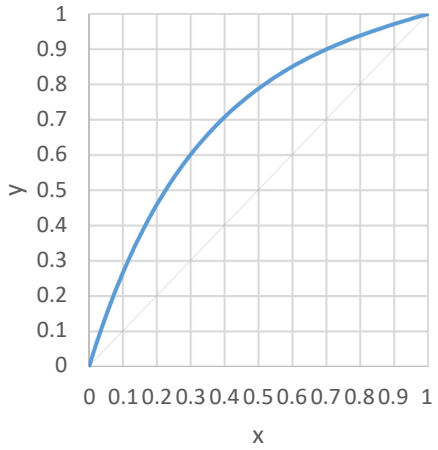


Figura 104. Diagrama xy acetaldeido (1) / acetona (2).

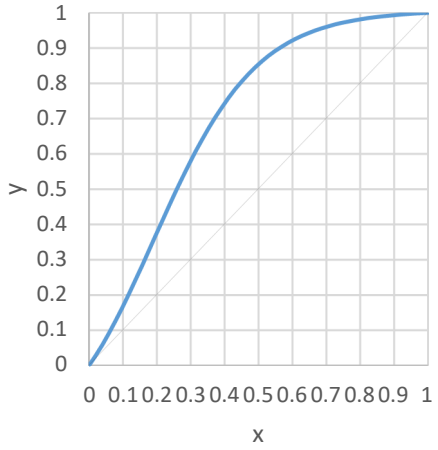


Figura 105. Diagrama xy acetaldeido (1) / metanol (2).

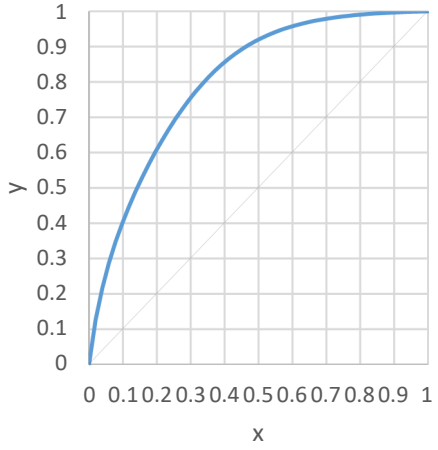


Figura 106. Diagrama xy acetaldeido (1) / etanol (2).

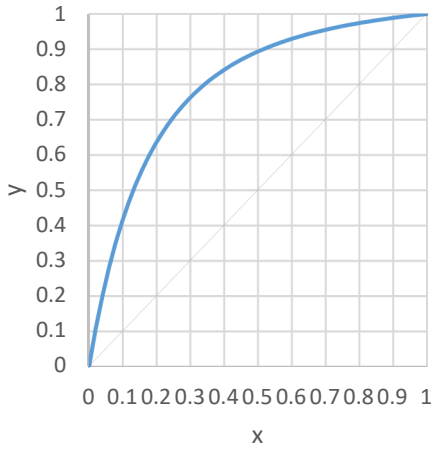


Figura 107. Diagrama xy acetaldeido (1) / metil-etil-cetona (2).

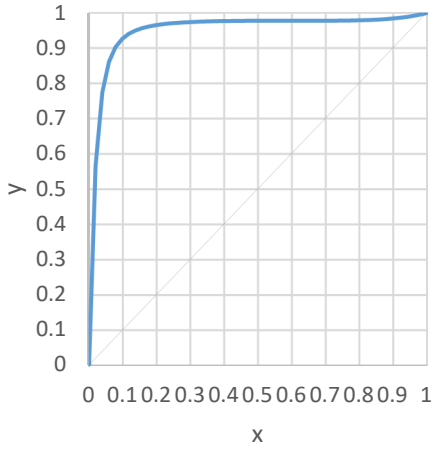


Figura 108. Diagrama xy acetaldeido (1) / água(2).

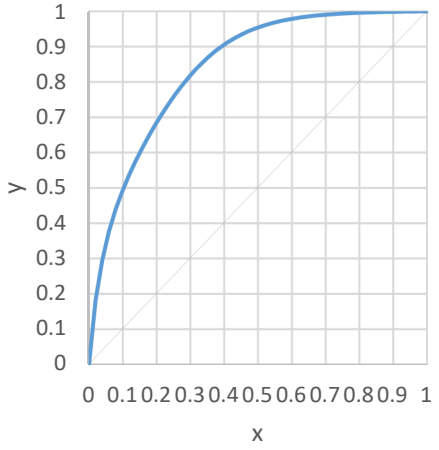


Figura 109. Diagrama xy acetaldeido (1) / dimetil disulfeto (2).

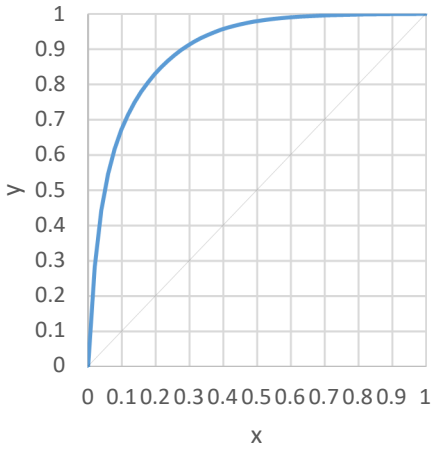


Figura 110. Diagrama xy acetaldeido (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

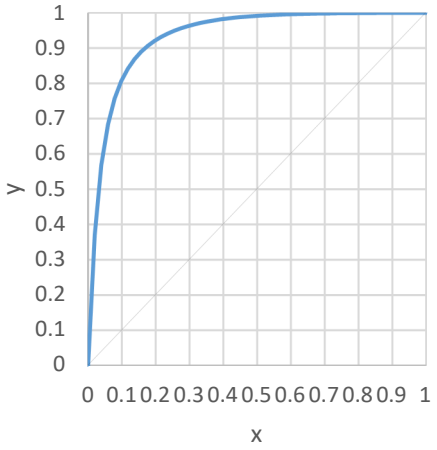


Figura 111. Diagrama xy acetaldeido (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

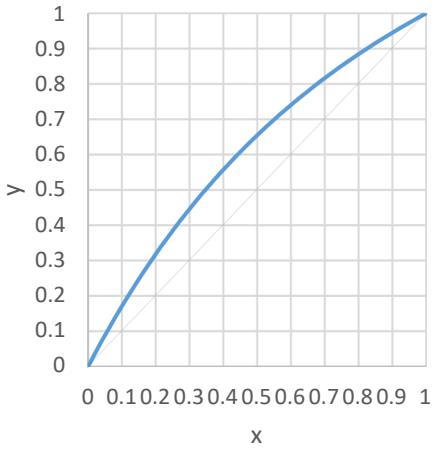


Figura 112. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / acetona (2).

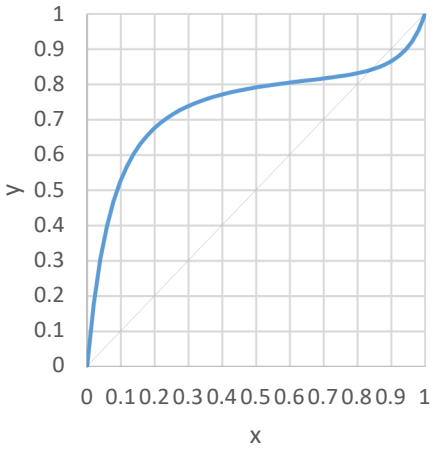


Figura 113. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / metanol (2).

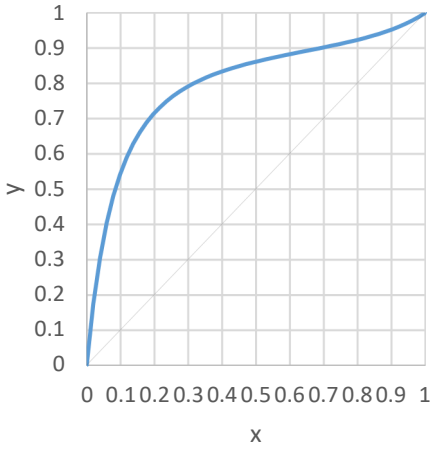


Figura 114. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / etanol (2).

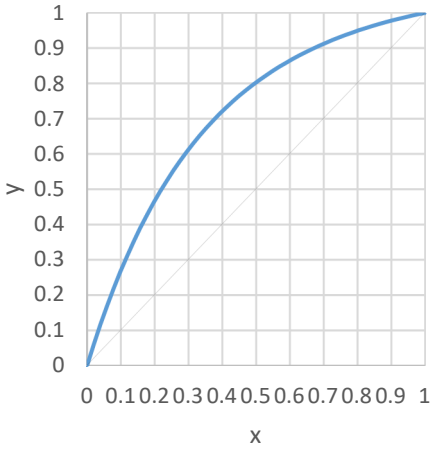


Figura 115. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / etil-metil-cetona (2).

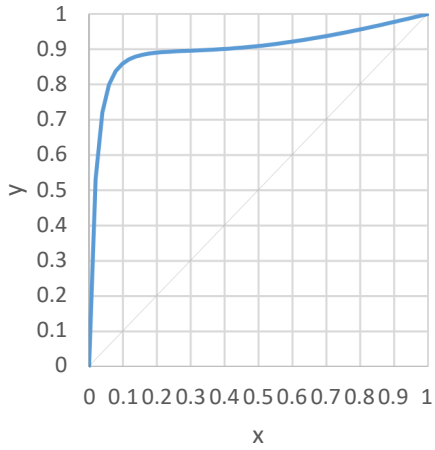


Figura 116. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / água (2).

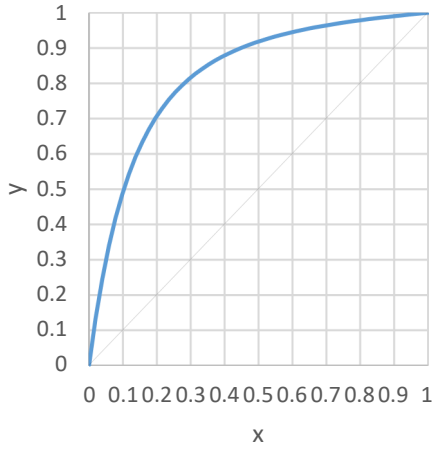


Figura 117. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / dimetil disulfeto (2).

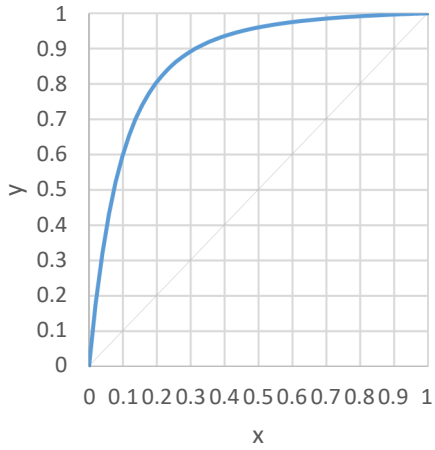


Figura 118. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

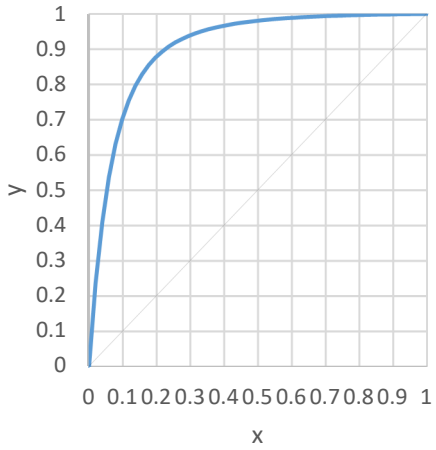


Figura 119. Diagrama xy dimetil sulfeto (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

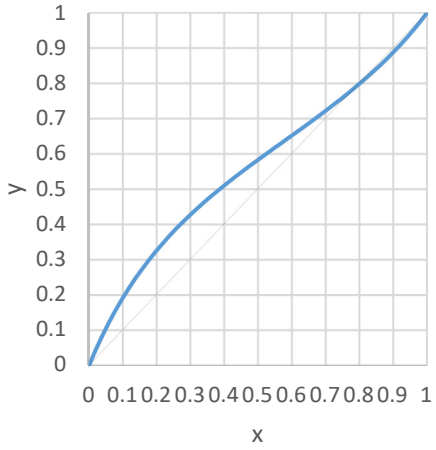


Figura 120. Diagrama xy acetona (1) / metanol (2).

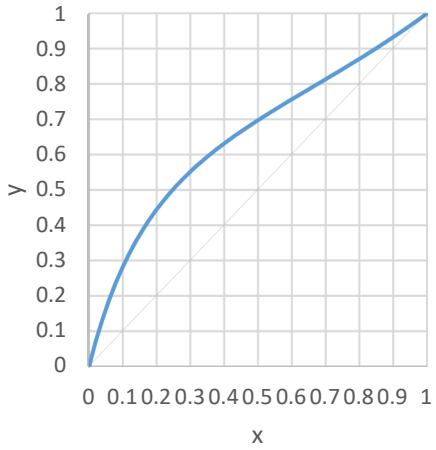


Figura 121. Diagrama xy acetona (1) / etanol (2).

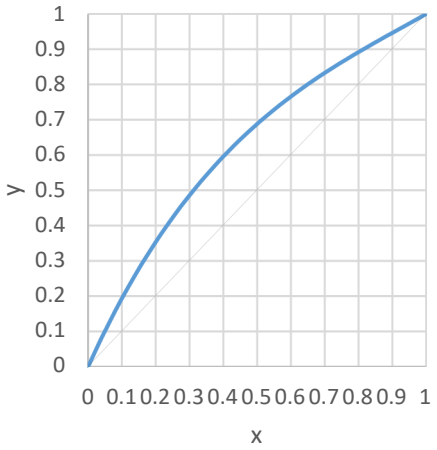


Figura 122. Diagrama xy acetona (1) / metil-etil-cetona (2).

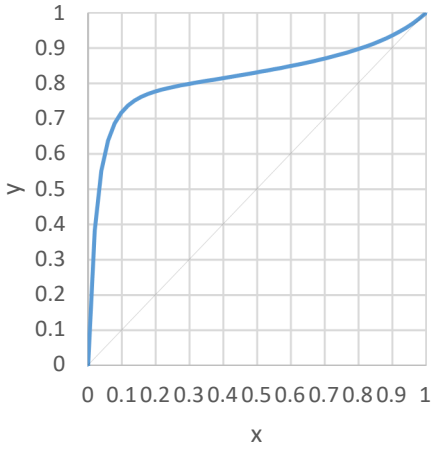


Figura 123. Diagrama xy acetona (1) / água (2).

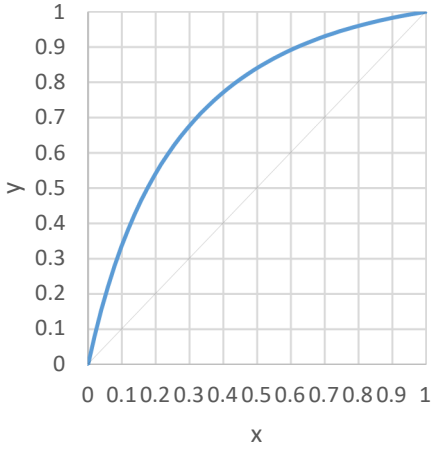


Figura 124. Diagrama xy acetona (1) / dimetil disulfeto (2).

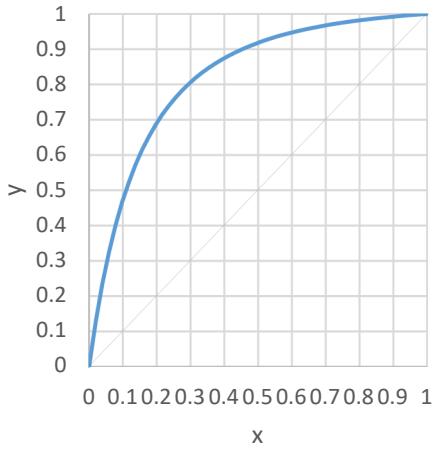


Figura 125. Diagrama xy acetona (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

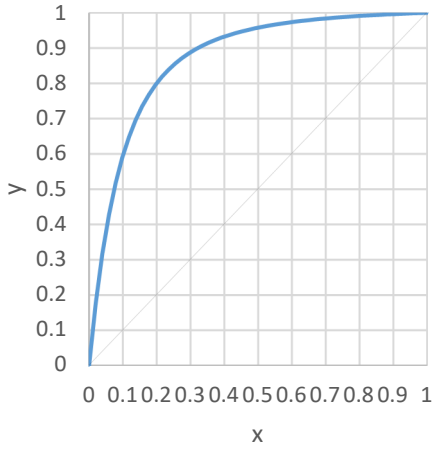


Figura 126. Diagrama xy acetona (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

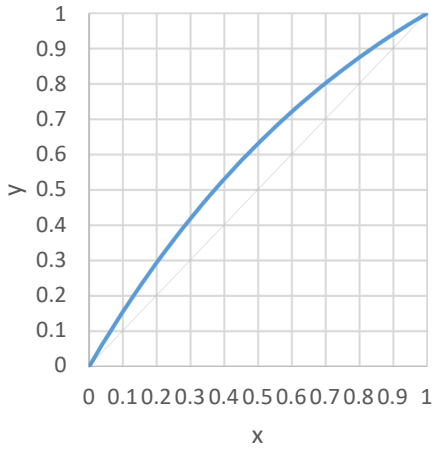


Figura 127. Diagrama xy metanol (1) / etanol.

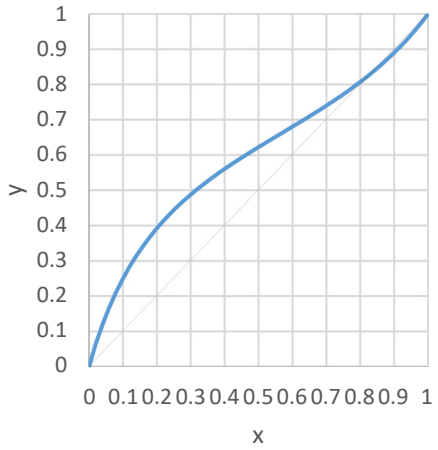


Figura 128. Diagrama xy metanol (1) / metil-etil-cetona (2).

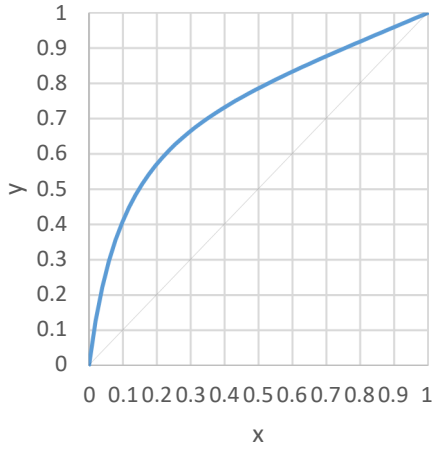


Figura 129. Diagrama xy metanol (1) / água (2).

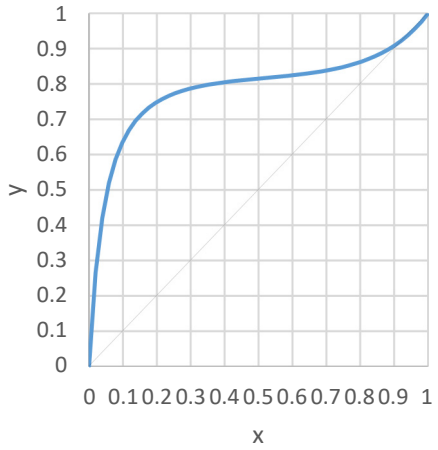


Figura 130. Diagrama xy metanol (1) / dimetil disulfeto (2).

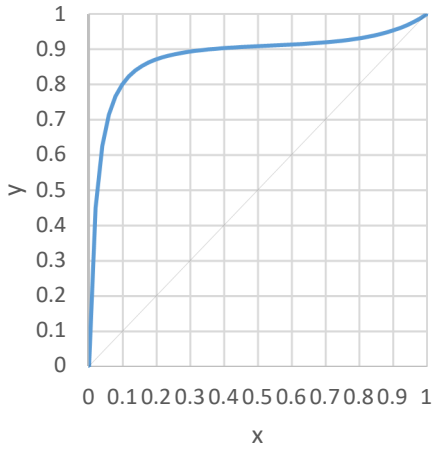


Figura 131. Diagrama xy metanol (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

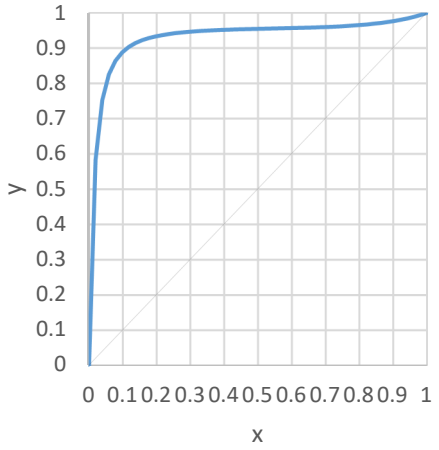


Figura 132. Diagrama xy metanol (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

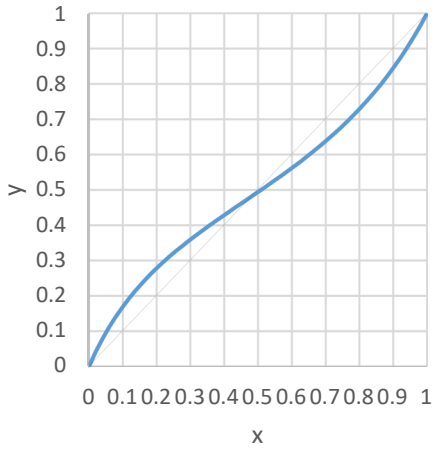


Figura 133. Diagrama xy ethanol (1) / metil-etil-cetona (2).

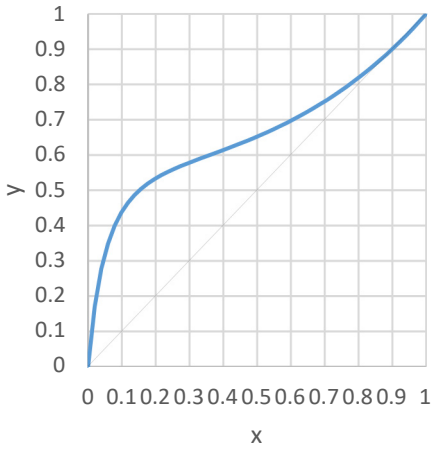


Figura 134. Diagrama xy ethanol (1) / água (2).

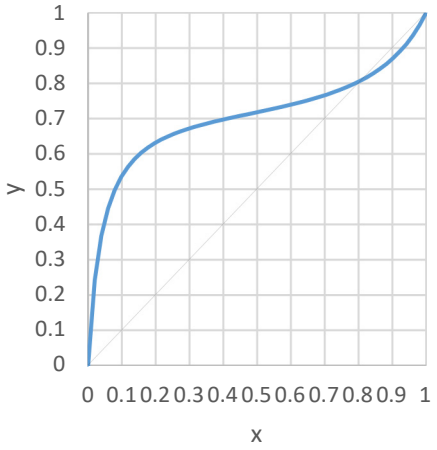


Figura 135. Diagrama xy ethanol (1) / dimetil disulfeto (2).

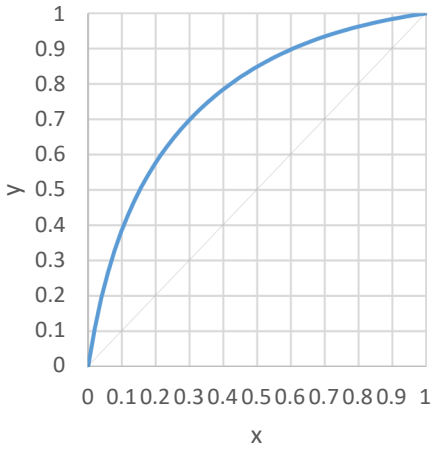


Figura 136. Diagrama xy ethanol (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

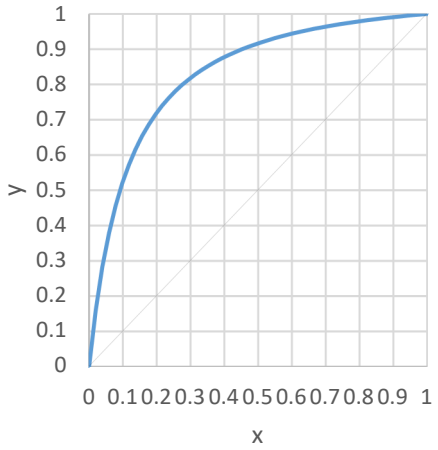


Figura 137. Diagrama xy ethanol (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

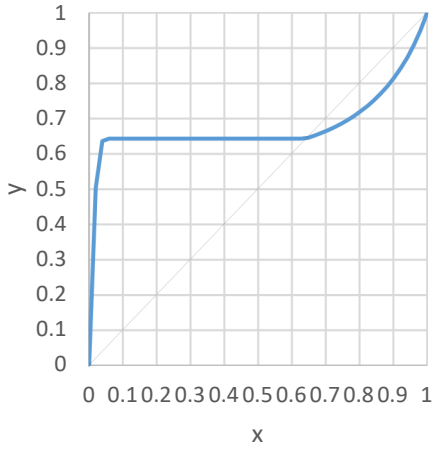


Figura 138. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / água (2).

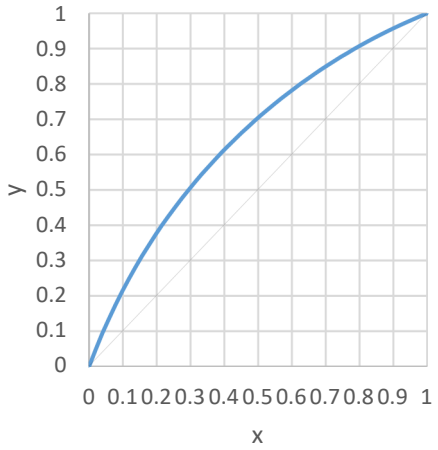


Figura 139. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / dimetil disulfeto (2).

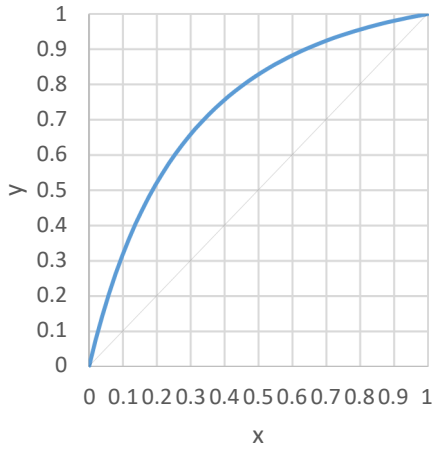


Figura 140. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

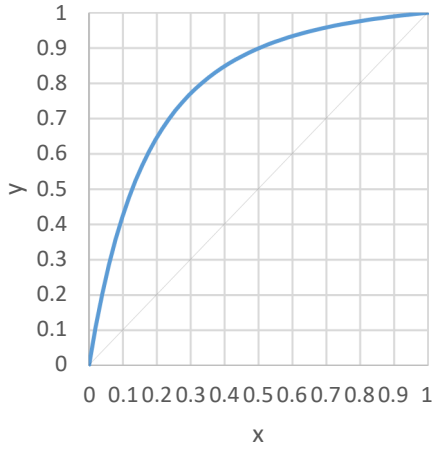


Figura 141. Diagrama xy metil-etil-cetona (1) / ((Metiltio)propanotiol (2).

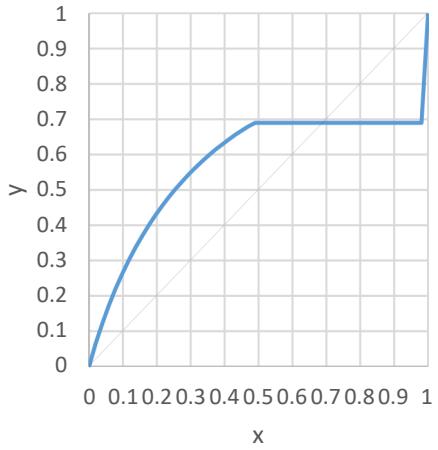


Figura 142. Diagrama xy água (1) / dimetil disulfeto (2).

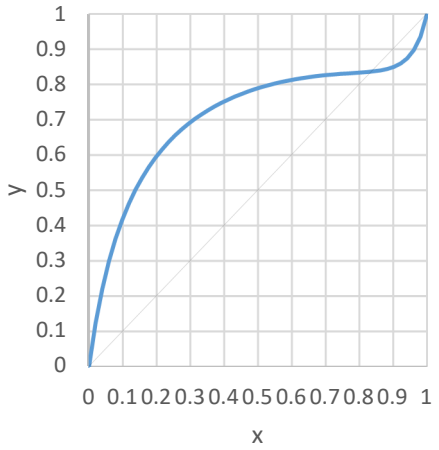


Figura 143. Diagrama xy água (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

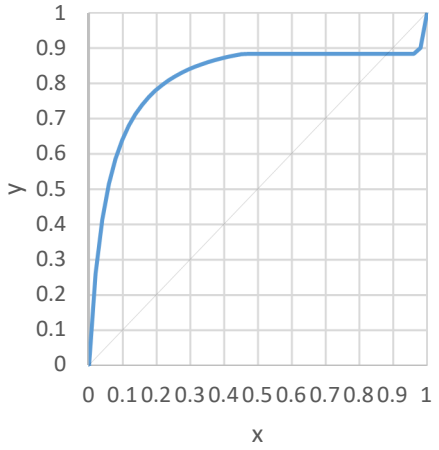


Figura 144. Diagrama xy água (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

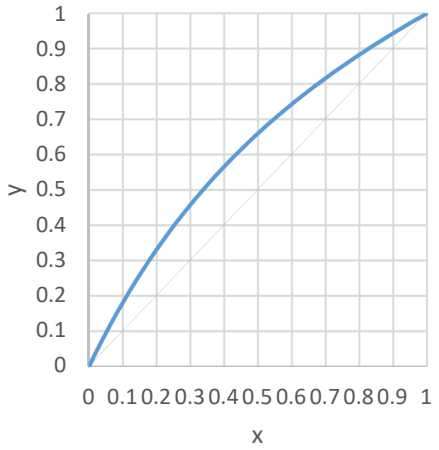


Figura 145. Diagrama xy dimetil disufleto (1) / (Metiltio)etanotiol (2).

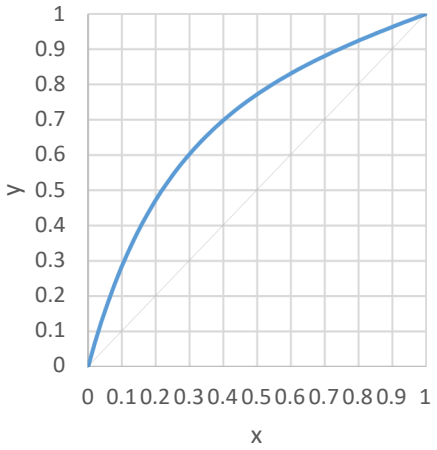


Figura 146. Diagrama xy dimetil disufleto (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

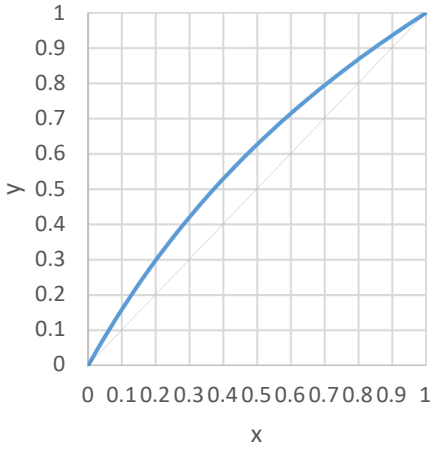
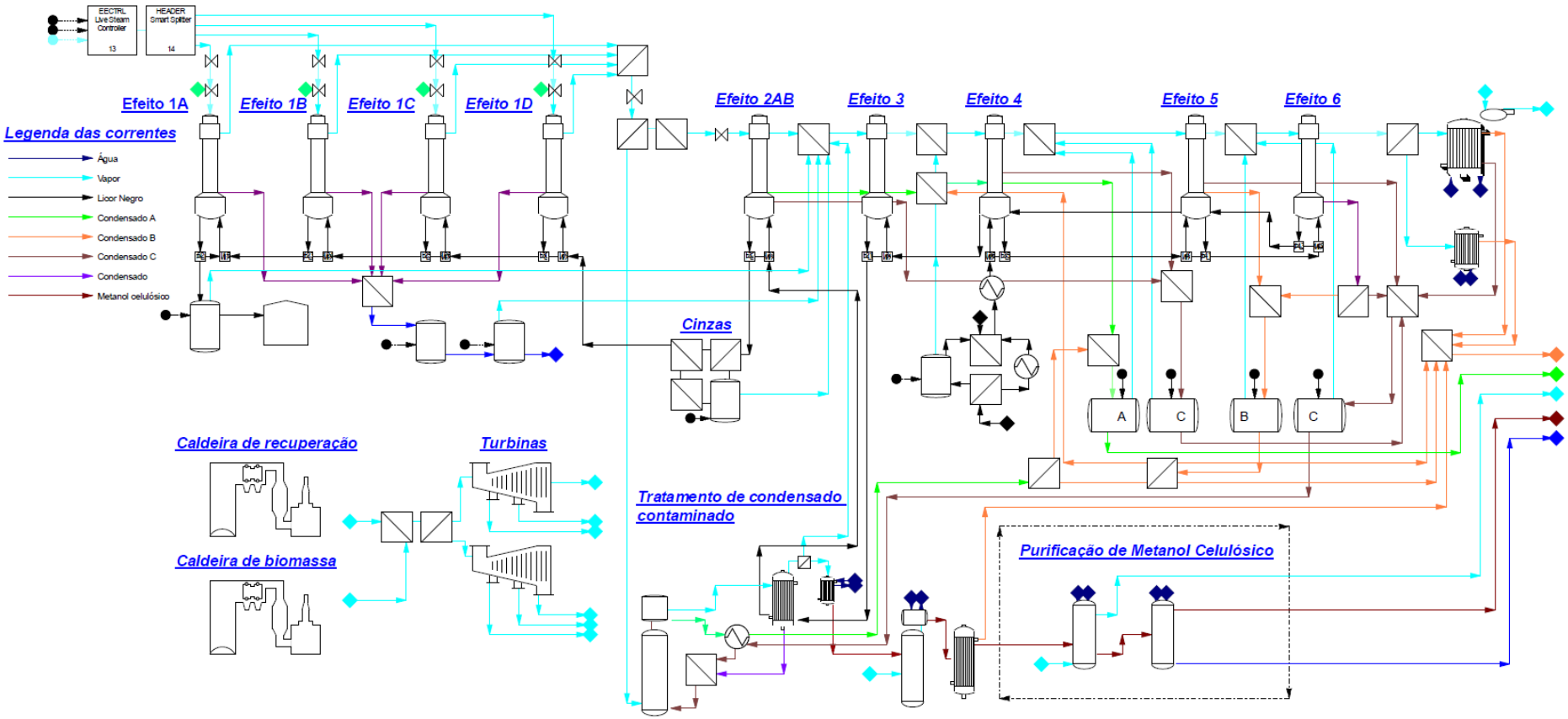


Figura 147. Diagrama xy (Metiltio)etanotiol (1) / (Metiltio)propanotiol (2).

APÊNDICE C. **Simulações da purificação de metanol celulósico – Coluna 01**

Eficiência de purifização	96.50%	97.50%	98.50%	99.00%	99.50%	96.50%	97.50%	98.50%	99.00%	99.50%	96.50%	97.50%	98.50%	99.00%	99.50%
Perda de produto de interesse	5%	5%	5%	5%	5%	3%	3%	3%	3%	3%	1%	1%	1%	1%	1%
Considerações															
Eficiência de prato	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%
Espacamento de prato(cm)	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72
Índice M&S	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473
Custo de Vapor ($/t)	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37
Custo Água ($/t)	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148
Enthalpia (MJ/hr)	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972
Enthalpia (MJ/hr)	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6
Dados simulador															
Número de Pratos	5	8	11	13	20	6	9	13	15	22	7	11	16	18	27
Prato de Carga	2	4	5	5	5	3	5	6	6	7	4	7	9	9	7
Razão de Refluxo	0.84	2.49	4.12	5.05	5.90	1.53	3.47	5.06	6.13	7.34	3.03	5.17	6.79	8.08	9.70
Condenser (MW)	0.04	0.13	0.24	0.31	0.38	0.05	0.14	0.24	-0.32	0.40	0.07	0.16	0.26	0.34	0.43
Reboiler (MW)	0.20	0.29	0.41	0.49	0.56	0.20	0.30	0.41	0.49	0.58	0.21	0.31	0.42	0.50	0.60
Diâmetro Teórico(cm)	33.22	40.53	48.76	51.20	56.69	33.52	41.14	48.15	52.73	57.3024	34.44	42.06	48.76	53.03	55.16
Diametro Real (cm)	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.2	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20
Parâmetros calculados															
Altura da Coluna (m)	2.74	4.26	5.79	6.70	10.6	3.04	4.87	6.70	7.92	11.58	3.65	5.79	8.53	9.44	14.32
Relation	3	6	8	9	14	4	6	9	10	15	5	8	11	12	19
Reboiler (MJ/h)	709	1053	1486	1755	2028	717	1083	1488	1762	2081	763	1132	1523	1809	2177
Condenser (MJ/h)	138	450	849	1101	1351	183	510	879	1136	1433	259	587	940	1210	1551
Consumo de utilidades															
Vapor (t/h)	0.4	0.5	0.8	0.890	1.0	0.4	0.5	0.8	0.9	1.1	0.4	0.6	0.8	0.9	1.1
Agua (t/h)	2	7	14	18	22	3	8	14	18	23	4	9	15	19	25
Custo capital anual															
Coluna	$8,332	$12,250	$15,905	$18,240	$25,968	$9,676	$13,492	$18,240	$20,511	$28,079	$10,979	$15,905	$21,626	$23,818	$33,213
Pratos	$1,666	$2,450	$3,181	$3,648	$5,194	$1,935	$2,698	$3,648	$4,102	$5,616	$2,196	$3,181	$4,325	$4,764	$6,643
Condensador	$4,763	$10,274	$15,522	$18,382	$20,994	$5,734	$11,149	$15,873	$18,751	$21,807	$7,182	$12,210	$16,587	$19,541	$22,962
Refervedor	$7,571	$9,788	$12,245	$13,644	$14,988	$7,627	$9,967	$12,257	$13,676	$15,242	$7,940	$10,257	$12,443	$13,915	$15,692
Somatória	$22,332	$34,761	$46,853	$53,913	$67,144	$24,971	$37,306	$50,017	$57,039	$70,744	$28,297	$41,553	$54,980	$62,038	$78,510
Custo de utilidades															
Vapor/h	$5.53	$8.21	$11.58	$13.68	$15.81	$5.59	$8.44	$11.60	$13.73	$16.22	$5.95	$8.82	$11.87	$14.10	$16.96
agua/h	$0.03	$0.11	$0.20	$0.26	$0.32	$0.04	$0.12	$0.21	$0.27	$0.34	$0.06	$0.14	$0.22	$0.29	$0.37
Custos totais															
Capital Anual	$105,852	$164,769	$222,084	$255,549	$318,261	$118,365	$176,830	$237,082	$270,366	$335,326	$134,127	$196,961	$260,607	$294,062	$372,136
Utilidade Anual	$45,320	$67,750	$96,044	$113,616	$131,446	$45,920	$69,760	$96,236	$114,083	$134,975	$48,977	$73,014	$98,570	$117,261	$141,251
Somatória Anual	$151,172	$232,519	$318,128	$369,165	$449,707	$164,285	$246,590	$333,318	$384,449	$470,301	$183,105	$269,975	$359,177	$411,323	$513,387

APÊNDICE D. **Simulações da purificação de metanol celulósico – Coluna 02**

Eficiência de purifização	96.50%	97.50%	98.50%	99.00%	99.50%	96.50%	97.50%	98.50%	99.00%	99.50%	96.50%	97.50%	98.50%	99.00%	99.50%
Perda de produto de interesse	5%	5%	5%	5%	5%	3%	3%	3%	3%	3%	1%	1%	1%	1%	1%
Considerações															
Eficiência de prato	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%	75%
Espacamento de prato(cm)	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72	45.72
Índice M&S	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473	1473
Custo de Vapor ($/t)	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37	15.37
Custo Água ($/t)	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148
Enthalpia (MJ/hr)	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972	1972
Enthalpia (MJ/hr)	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6	62.6
Dados simulador															
Número de Pratos	12	14	16	17	20	13	15	17	18	21	14	16	18	19	22
Prato de Carga	8	10	11	13	16	8	10	12	13	16	8	10	12	14	16
Razão de Refluxo	0.76	0.84	0.95	1.03	1.11	0.75	0.82	0.93	1.02	1.10	0.76	0.83	0.94	1.03	1.14
Condenser (MW)	0.77	0.79	0.83	0.85	0.88	0.79	-0.80	0.83	0.86	-0.89	-0.80	-0.82	-0.85	-0.88	-0.92
Reboiler (MW)	0.77	0.79	0.83	0.85	0.88	0.79	0.80	0.84	0.86	0.89	0.81	0.82	0.86	0.89	0.93
Diâmetro Teórico(cm)	67.01	68.88	71.62	73.76	75.59	67.36	69.18	71.93	74.06	76.20	68.27	70.10	72.84	75.28	77.72
Diametro Real (cm)	76.20	76.2	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	76.20	91.44
Parâmetros calculados															
Altura da Coluna (m)	6.40	7.31	8.53	8.83	10.6	6.70	7.92	8.83	9.44	10.97	7.31	8.53	9.44	10.05	11.58
Relation	8	10	11	12	14	9	10	12	12	14	10	11	12	13	13
Reboiler (MJ/h)	2795	2849	2974	3062	3158	2837	2896	3008	3113	3212	2910	2970	3084	3197	3347
Condenser (MJ/h)	2794	2847	2971	3058	3153	2830	2887	2999	3103	3201	2895	2954	3067	3180	3329
Consumo de utilidades															
Vapor (t/h)	1.4	1.4	1.5	1.6	1.6	1.4	1.5	1.5	1.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.6	1.7
Agua (t/h)	45	45	47	49	50	45	46	48	50	51	46	47	49	51	53
Custo capital anual															
Coluna	$17,081	$19,383	$21,626	$22,728	$25,968	$18,240	$20,511	$22,728	$23,818	$27,028	$19,383	$21,626	$23,818	$24,898	$34,102
Pratos	$3,416	$3,877	$4,325	$4,546	$5,194	$3,648	$4,102	$4,546	$4,764	$5,406	$3,877	$4,325	$4,764	$4,980	$6,820
Condensador	$33,661	$34,079	$35,035	$35,700	$36,416	$33,944	$34,391	$35,248	$36,043	$36,776	$34,452	$34,904	$35,770	$36,620	$37,724
Refervedor	$18,460	$18,693	$19,222	$19,588	$19,987	$18,641	$18,891	$19,364	$19,801	$20,209	$18,953	$19,204	$19,682	$20,148	$20,757
Somatória	$72,618	$76,032	$80,208	$82,561	$87,565	$74,474	$77,895	$81,886	$84,426	$89,418	$76,664	$80,059	$84,033	$86,646	$99,403
Custo de utilidades															
Vapor/h	$21.78	$22.21	$23.18	$23.86	$24.62	$22.11	$22.57	$23.44	$24.26	$25.04	$22.68	$23.15	$24.04	$24.92	$26.09
agua/h	$0.66	$0.67	$0.70	$0.72	$0.75	$0.67	$0.68	$0.71	$0.73	$0.76	$0.68	$0.70	$0.73	$0.75	$0.79
Custos totais															
Capital Anual	$344,210	$360,390	$380,188	$391,340	$415,057	$353,005	$369,222	$388,139	$400,179	$423,841	$363,389	$379,480	$398,318	$410,702	$471,172
Utilidade Anual	$182,903	$186,471	$194,646	$200,372	$206,689	$185,666	$189,494	$196,848	$203,724	$210,216	$190,442	$194,342	$201,824	$209,236	$219,033
Somatória Anual	$527,113	$546,861	$574,834	$591,712	$621,746	$538,671	$558,716	$584,987	$603,903	$634,057	$553,831	$573,822	$600,142	$619,938	$690,205

APÊNDICE E. **Modelo de unidade de evaporação de licor negro (WinGEMS®) acoplada a unidade de purificação de metanol celulósico (Aspen Plus®)**