

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA
ENGENHARIA QUÍMICA**

ELIZANDRA MARTINS CUPERTINO

**ANÁLISE DE BIORREFINARIA INTEGRADA À INDÚSTRIA DE CELULOSE E
PAPEL PARA SÍNTESE DE AMÔNIA**

**Bagé
2021**

ELIZANDRA MARTINS CUPERTINO

**ANÁLISE DE BIORREFINARIA INTEGRADA À INDÚSTRIA DE CELULOSE E
PAPEL PARA SÍNTESE DE AMÔNIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Tânia R. de Souza.

Coorientador: Prof. Dr. Rodolfo Rodrigues.

**Bagé
2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais).

C974a Cupertino, Elizandra Martins
Análise de biorrefinaria integrada à indústria de celulose
e papel para síntese de amônia / Elizandra Martins Cupertino.
59 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -- Universidade
Federal do Pampa, ENGENHARIA QUÍMICA, 2021.
"Orientação: Tânia Regina de Souza".

1. Gaseificação. 2. Licor preto. 3. Kraft. 4. Syngas. 5.
Amônia. I. Título.

**SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal do Pampa**

ELIZANDRA MARTINS CUPERTINO

**ANÁLISE DE BIORREFINARIA INTEGRADA À INDÚSTRIA DE CELULOSE E
PAPEL PARA SÍNTESE DE AMÔNIA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Química.

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 12 de maio de 2021.

Banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Tânia Regina de Souza
Orientadora
UNIPAMPA

Prof. Dr. Rodolfo Rodrigues
Coorientador
UFSM

Prof. Dr. Alexandre Denes Arruda
UNIPAMPA

Eng. Roberto Cezar Odorico
KLABIN

Assinado eletronicamente por **Roberto César Odorico, Usuário Externo**, em 12/05/2021, às 18:37, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **Rodolfo Rodrigues, Usuário Externo**, em 12/05/2021, às 19:39, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **ALEXANDRE DENES ARRUDA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 12/05/2021, às 19:40, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.

Assinado eletronicamente por **TANIA REGINA DE SOUZA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/05/2021, às 19:29, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais.

A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0517458** e o código CRC **51D84846**.

Dedico este trabalho a Deus pela oportunidade de ingressar em uma graduação, à minha querida mãe Elisabete Martins por apoiar todos os meus sonhos incondicionalmente, ao meu pai, aos meus irmãos, familiares professores e amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a Deus por permitir a realização dessa conquista, me dar forças para permanecer tão longe da minha família e meus amigos, e por suprir a ausência de todos colocando pessoas tão maravilhosas em meu caminho.

À minha general mamãe Elisabete Martins que nunca me deixou desistir dos meus sonhos, apoiando incondicionalmente todas as minhas escolhas e me amando apesar de tudo. À minha irmã Vanessa Gisele e meu cunhado Armênus Silva, por sempre acreditarem em meu potencial, e por realizarem meu sonho de ser tia dessa princesa maravilhosa chamada Annabele O. Martins de Amorim, que trouxe luz e esperança nessa pandemia. Ao meu pai Carlos José Cupertino e meu Irmão Vitor J. M. Neto por fazerem parte da minha vida.

Ao Prof. Dr. Rodolfo Rodrigues que teve paciência e empatia as dificuldades que passei ao longo do desenvolvimento deste trabalho, e por nunca desistir de ser meu orientador.

Ao Prof. Dr. Guilherme Frederico Marranguello e à Cecília Petinga Irala, pela oportunidade de fazer parte do meu primeiro projeto de pesquisa, realizado no Planetário da Unipampa, trazendo muitos conhecimentos a respeito da Astronomia, além de diversos momentos de confraternização e alegria. Ao professor Alexandre Denes Arruda que me incentivou desde o início para trocar de curso, sempre esclarecendo minhas dúvidas e auxiliando ao longo da graduação.

À Prof^a. Tânia Regina de Sousa que me deu a oportunidade de trabalhar com a extração de óleos essenciais e por se tornar uma grande amiga. À Prof^a. Ana Rosa Muniz pela oportunidade de conhecer sobre a carboquímica, além de promover momentos de descontração em sua casa e unir todos os membros do LEC (Laboratório de Energia e Carboquímica).

À grande amiga da família Ivone Eustáquio, por ter me dado a passagem para Porto Alegre e me convencer a vir atrás do meu sonho, sempre orando por mim, estando ao meu lado, dando muitos conselhos e oportunidades.

Às minhas tias Maria Geralda Martins e Rosimeire Aparecida, pelo amor, pela paciência, pelo afeto e os conselhos, além de me ajudarem financeiramente sem nunca pedirem nada em troca. Aos meus padrinhos Alessandra Menezes e José Geraldo pelo apoio, carinho, força, admiração e companheirismo.

Ao Eng. Mecânico e Analista de Projetos Sr. da Klabin Roberto César Odorico, por aceitar o convite para compor a banca examinadora deste trabalho, tornando possível a complementação deste estudo com seus 20 anos de experiência na indústria de celulose e papel.

Ao meu amigo Lucas Missias de Carvalho, à sua mãe Vania Missias e seu pai Paulo Cesar Batista de Carvalho (*in memoriam*) que partiu precocemente em novembro de 2020 deixando muita saudade a todas as pessoas que o admiram e o amam, a todos os parentes e amigos do Lucas, que me acolheram de braços abertos e se tornaram muito especiais neste ano de 2020.

Aos amigos e companheiros da Unipampa Maele Costa dos Santos, Matheus Felicio, Stefany Moreira, Carlos Airton Sabedra (vulgo Lalim), Taynara Fernandes, Fernanda Muniz, Camila Goerguem, Fernanda Costa e João Paulo Vieira que sempre estiveram ao meu lado, dando broncas, conselhos, segurando minha mão quando eu queria desistir, auxiliando nas matérias, e fazendo parte da minha equipe de trabalho.

Aos amigos da minha cidade natal Filipe Rosado, Guilherme Carvalho, Gabrielle Nascimento, Jullie Lacerda, Elisângela Machado que caminharam junto comigo ao longa dessa trajetória, dando todo o seu carinho e suporte para que eu não desistisse, mesmo que separados por 2274 Km.

Aos amigos e colegas da Divisão de Gestão Ambiental da Usina Termelétrica (DAUT) da indústria CGT Eletrosul de Candiota (RS) Alexander Oliveira, Carlos Severo, Simone Silva, Dilamar Silveira (Chocolate), Eng. Químico Luís Eduardo, Eng. Químico Antônio Siqueira, Juliana Silva, Elis Regina, Eng. Química Carolina P. Gonçalves e Débora L. de Lima por me proporcionarem um estágio cheio de experiências enriquecedoras, trabalho em equipe, dinamismo, proatividade, inovações, ao mesmo tempo que, regado por companheirismo e muitos laços de carinho. Em especial a Simone que me acolheu como uma filha durante esse período.

E por fim, a todas as pessoas que contribuíram para minha jornada de forma direta ou indireta, peço a Deus que abençoe todos vocês e peço desculpas se esqueci de mencioná-lo(a) de forma direta, pois são muitas pessoas que marcaram minha vida.

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus planos serão bem-sucedidos. [...] Prepare-se o cavalo para o dia da batalha, mas o Senhor é que dá a vitória”.

Bíblia Sagrada - Provérbios 16

RESUMO

A gaseificação de resíduos de biomassa possibilita a síntese de diversos compostos, que atualmente são obtidos por fontes de origem não-renovável, através do *syngas*. O licor preto faz parte deste rol de resíduos lignocelulósicos proveniente da polpação *kraft*. Esta última se trata de um dos métodos de remoção da lignina mais empregado nas indústrias de celulose e papel. A cada tonelada de madeira processada, meia tonelada corresponde à parcela gerada desse resíduo. Atualmente é efetuada a queima desse subproduto na caldeira de recuperação, dando origem ao vapor de alta pressão que é convertido em energia e o precipitado dessa etapa, é então dissolvido em água e retorna ao processo de polpação *kraft*, contudo, acredita-se que licor preto possui propriedades que possibilita sua destinação para processos mais nobres nas indústrias químicas. Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a implementação de uma biorrefinaria acoplada a uma planta industrial de celulose e papel para a produção de amônia, sendo esse, um produto de alto valor agregado, através do reaproveitamento do licor preto. O processo foi simulado por meio do *software UniSim® Design*, no qual, foi possível a implementação da gaseificação com vazão de licor preto operando a 1.233 ton/h, foram implementadas a unidade de separação do ar (ASU) em coluna de destilação criogênica, a gaseificação em reator de leito de arraste, remoção do gás ácido (AGR) em uma torre de absorção utilizando solvente o Rectisol, enriquecimento do gás em H₂ em reatores catalíticos sendo representados por reatores de equilíbrio (WGS) a 13,8 bar e, finalmente a síntese de amônia em um reator de equilíbrio 0,427 em base molar. Considerando uma planta operando 24 h por dia, com as condições propostas por esse trabalho, é possível uma receita média de 826 ton/d de amônia. Dessa forma, a adoção de um sistema de gaseificação integrado a indústria de celulose e papel, torna possível a potencialização de aproveitamento máximo de todos os produtos dessa síntese, além de diminuir as emissões de gases de efeito estufa, e de promover a possibilidade de lucro da indústria, que poderá optar pelo beneficiamento de outros produtos, ou a venda como matéria-prima para outras indústrias disponíveis no mercado.

Palavras-chave: Gaseificação. Licor preto. *Kraft*. *Syngas*. Amônia.

ABSTRACT

The gasification of biomass residues makes it possible to synthesize various compounds, which are currently collected by sources of non-renewable origin, through syngas. The black liquor is part of this list of lignocellulosic residues from kraft pulping. The latter is one of the most used lignin removal methods in the pulp and paper industries. For each ton of processed wood, half a ton corresponds to the portion generated from this waste. Currently, this by-product is burned in the recovery boiler, giving rise to high-pressure steam that is converted into energy. The precipitate from this stage is then dissolved in water and returned to the kraft pulping process, however, it is believed that black liquor has properties that allow its destination for more noble processes in related industries. Thus, the present work aims to evaluate the implementation of a biorefinery coupled to an industrial pulp and paper plant for the production of ammonia, a product with high added value, through the reuse of black liquor. The process was simulated using the UniSim® Design software, in which it was possible to implement gasification with black liquor flow rate of 1,233 ton / h, the air separation unit (ASU) was implemented in a cryogenic distillation column, the gasification in a drag bed reactor, removal of acid gas (AGR) in a solvent absorption tower, Rectisol, enrichment of the gas in H₂ in catalytic reactors (WGS) operating at 13.8 bar and, finally, tuning of ammonia in a 0.427 equilibrium reactor on a molar basis. Expecting a plant operating 24 hours a day, with the conditions proposed by this work, an average revenue of 826 ton / d of ammonia is possible. Therefore, the adoption of a gasification system integrated with the pulp and paper industry, makes it possible to maximize the maximum utilization of all the products of this synthesis, in addition to reducing emissions of greenhouse gases, and promoting the possibility of profit for the industry, which may choose to process other products, or sell them as raw material for other industries available on the market.

Keywords: Gasification. Black liquor. Kraft. Syngas. Ammonia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição do cultivo de pinheiro (a) e eucalipto (b) por estado brasileiro....	20
Figura 2 – Composição química e principais produtos da madeira.....	21
Figura 3 – Esquema Geral de uma planta industrial de celulose e papel.....	23
Figura 4 – Tecnologia Chemrec de gaseificação em leito de arraste.....	28
Figura 5 – Processo de absorção-regeneração do solvente Rectisol®.....	31
Figura 6 – Produtos obtidos a partir do gás de síntese.....	32
Figura 7 – Diagrama de blocos da produção de amônia.....	33
Figura 8 – Fluxograma simplificado da produção do <i>syngas</i> e síntese de amônia.....	36
Figura 9 – Fluxograma base para a simulação da separação do ar (ASU).....	37
Figura 10 – Separador de componentes empregado no <i>UniSim® Design</i>	41
Figura 11 – Produção de H ₂ em função da variação de alimentação de ar.....	42
Figura 12 – Fluxograma obtido no <i>software UniSim® Design</i> para a síntese de amônia...	44
Figura 13 – Estudo da absorção dos gases ácidos por meio da vazão de metanol.....	43
Figura 14 – Estudo da vazão de vapor para a unidade WGS.....	48
Figura 15 – Conversão de CO nos reatores de equilíbrio da etapa WGS.....	48
Figura 16 – Parâmetros de saída inseridos no separador de componentes.....	50
Figura 17 – Análise das proporções de reagentes para a síntese de amônia.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tipos de gaseificadores e principais características.....	26
Tabela 2 – Dados de entrada do ar na torre de destilação.....	37
Tabela 3 – Propriedades do licor preto.....	38
Tabela 4 – Composição elementar dos principais componentes do licor preto.....	38
Tabela 5 – Propriedades do processo de remoção dos gases ácidos Rectisol®.....	40
Tabela 6 – Composição química do gás de síntese.....	35
Tabela 7 – Composição química em base molar do syngas purificado.....	47
Tabela 8 – Composição do gás de síntese após o enriquecimento.....	49
Tabela 9 – Composição química obtida na síntese de amônia.....	51

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGR – Unidade de remoção de gás ácido (Acid Gas Removal)

ASU – Unidade de separação de ar (Air Separation Unit)

DME – Dimetil éter

FAO – Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (Food and Agriculture Organization)

PSA – Adsorção por Variação de Pressão (Pressure Swing Adsorption)

SNG – Gás Natural Sintético

tDS/d – Toneladas de sólidos secos processadas por dia

WGS – Deslocamento gás-água (Water-gas shift)

LISTA DE SÍMBOLOS

ΔH° – Entalpia de reação, kJ/kmol

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS	18
2.1 Objetivo geral.....	18
2.2 Objetivos específicos.....	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Polpação celulósica e licor preto.....	19
3.1.1 Dados gerais a respeito da produção e comércio da fibra celulósica.....	19
3.1.2 Distribuição da produção de celulose e papel no Brasil.....	20
3.1.3 Deslignificação da madeira e obtenção de fibra celulósica	21
3.1.4 Polpação kraft e licor preto	22
3.2 Gaseificação do licor preto e tecnologias de pré- e pós-tratamentos dos gases.....	25
3.2.1 Gaseificação e métodos de conversão termoquímica	25
3.2.2 Tecnologia de separação do ar (ASU).....	27
3.2.3 Tecnologia de gaseificação de licor preto	28
3.2.4 Tecnologia de limpeza do gás de síntese (AGR)	29
3.3 Biorrefinarias e síntese de amônia	31
3.3.1 Tecnologia de síntese de amônia.....	32
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Separação criogênica do ar (ASU).....	36
4.2 Parâmetros e equipamentos adotados na gaseificação do licor preto.....	38
4.3 Remoção de gases ácidos do syngas (AGR) e a síntese de amônia.....	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 Gaseificação do licor preto e purificação do gás de síntese (AGR).....	45
5.2 Enriquecimento de H₂ na unidade de WGS.....	47
5.3 Remoção de CO₂ da corrente de hidrogênio.....	49
5.4 Síntese de amônia.....	50
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	53
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	54
REFERÊNCIAS	55

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento populacional, cada vez mais são extraídos recursos naturais presentes no meio ambiente promovendo sua escassez e/ou a diminuição. Sendo assim, ocorre um acréscimo significativo na busca por estratégias tecnológicas que satisfaçam as necessidades atuais e promovam a sustentabilidade para otimizar o aproveitamento de tais recursos naturais. Atualmente diversos setores têm feito o uso da gaseificação de resíduos e efluentes do processamento da biomassa para a produção de gás de síntese (*syngas*), como matéria-prima alternativa para substituir o uso do petróleo. A tecnologia de gaseificação permite a síntese de diversos compostos, que atualmente são de origem não-renovável, através do *syngas*.

O licor preto é um composto proveniente da separação de compostos lignocelulósicos desenvolvida na indústria de celulose e papel. Essa substância tem origem na etapa de lavagem da polpa celulósica, que passa por um processo de digestão (polpação *kraft*), com o uso de hidróxido de sódio, sulfeto de sódio e a elevação da temperatura do meio para promover essa separação. Após a etapa de polpação *kraft*, essa polpa é lavada e a parcela de celulose segue pelo processo de refino, enquanto que, o licor preto passa pelo processo de evaporação de água, dando origem ao licor preto concentrado com 65-75% de sólidos em sua composição (PIOTTO, 2003; HOLMLUND; PARVIAINEN, 1999).

As indústrias deste ramo, geralmente fazem a combustão direta do licor preto na caldeira de recuperação, no qual produzem vapor de alta pressão e um precipitado composto por sais de sódio e sulfeto. Após a combustão, esses sais passam por um processo de causticização tornando possível sua reutilização na etapa de digestão. O vapor de alta pressão é capaz de gerar energia elétrica sendo responsável também por atender a demanda dessa utilidade pela indústria e ainda fazer o fornecimento para a concessionária de energia elétrica (SANTI, 2017).

No entanto, em algumas etapas do processo, ou até mesmo no vapor de alta pressão, podem conter a presença de ácido sulfídrico e dióxido de carbono, que são gases tóxicos capazes de aumentar o efeito estufa e colocar em risco a saúde humana e ambiental. Infelizmente, ocorrem vários episódios de vazamentos desses gases, que além dos impactos negativos ao meio ambiente, também geram multas caríssimas para a indústria que emite uma concentração maior desses gases, do que a estipulada em lei. Recentemente, na região metropolitana do Vale do Aço, uma indústria de celulose e papel recebeu duas multas somente no ano de 2020, uma em fevereiro no valor de R\$ 500 mil e outra em setembro de 1,5 milhão de reais, por não atender às exigências brasileira de emissão de gases tóxicos (LAGE, 2020; FONTES, 2020).

Estima-se que a implementação da gaseificação desse resíduo juntamente com a etapa de remoção de gases ácidos do *syngas*, podem diminuir esses episódios desconfortáveis tanto para a indústria que tem atenções negativas voltadas a ela, quanto para o meio ambiente, além de otimizar seu sistema de produção podendo gerar lucros com o beneficiamento desse resíduo. Conforme é destacado por Foelkel (2015), uma indústria de celulose e papel, que faz uso da polpação *kraft* para a separação dos compostos lignocelulósicos da madeira, pode elevar seus lucros, ao fazer adaptações em seu processo. O autor sugere a inserção de uma biorrefinaria operando conjuntamente com o sistema convencional de produção possibilitando ainda a transformação desse material em diversos produtos, tais como: amônia, etanol, biogás, composto orgânico e etc.

Desta forma, o presente trabalho tem por objetivo avaliar por meio de simulação computacional, a inserção de uma biorrefinaria interligada a uma planta celulósica, visando a produção de amônia. A simulação será realizada através do *software UniSim[®] Design*, no qual serão avaliadas as condições de gaseificação do licor preto, bem como, as exigências requeridas para a síntese da amônia.

Este trabalho é composto por Capítulos e seus respectivos subitens. No Capítulo 1 foram abordados os conceitos iniciais sobre o estudo proposto. No Capítulo 2 são apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho. O Capítulo 3 apresenta a revisão bibliográfica, no qual consiste em classificar o resíduo, sua origem, seu uso, e as formas de convertê-lo em produtos de alto valor agregado, destacando a síntese da amônia. No Capítulo 4 são abordadas a metodologia empregada na gaseificação do licor preto e a produção de amônia. O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos no processo de gaseificação, bem como, a comparação efetuada com outras obras para validar os estudos dispostos neste trabalho. Já o Capítulo 6 apresenta as considerações desenvolvidas a respeito dos objetivos traçados nessa obra, e por fim, o Capítulo 7 aborda as sugestões de linhas de pesquisas e melhorias a serem desenvolvidas a partir desta proposta de estudo.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a implementação de uma biorrefinaria acoplada a uma planta industrial de celulose e papel para a produção de amônia, produto de alto valor agregado, através do reaproveitamento do licor preto, resíduo gerado por essa indústria.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o processo de polpação celulósica, via processo *kraft* destacando o principal resíduo gerado que é o licor preto.
- Simular a gaseificação do licor preto pelo processo Chemrec.
- Simular a purificação do *syngas*, obtido na etapa de gaseificação, utilizando o processo Rectisol.
- Simular o enriquecimento em H₂, por meio da reação de deslocamento gás-água.
- Simular a síntese de amônia a partir do *syngas* purificado.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Polpação celulósica e licor preto

Esta seção apresenta um panorama geral das tecnologias adotadas no processo de deslignificação da celulose a partir do processo *kraft*. Esse processo se faz necessário, uma vez que, para a produção de produtos a partir da fibra celulósica, é necessária a etapa de remoção da lignina e de grande parte da hemicelulose. Isso ocorre, pois a presença desses compostos causa rigidez na parede de celulose dificultando sua transformação em produtos.

Apesar de existirem diversos métodos de separação dos compostos lignocelulósicos, o foco deste trabalho foi completamente voltado para o processo de polpação *kraft*. Esse processo consiste na separação termoquímica da lignina no interior de um vaso digestor, no qual são inseridos juntamente às fibras de madeira trituradas, o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S). Em seguida, o sistema sofre uma elevação na sua temperatura, o que por sua vez, é capaz de desmembrar a celulose da lignina e da hemicelulose. Essa pasta passa por uma etapa de lavagem e a celulose é direcionada a outros processos de refino, já o efluente composto pela lignina, hemicelulose e os compostos de sódio e enxofre é direcionado para a etapa de evaporação, sendo composto por cerca de 65-75% de sólidos. Esse composto recebe o nome de licor preto (PIOTTO, 2003; HOLMLUND; PARVIAINEN, 1999).

O licor preto vem sendo um forte gerador de energia elétrica pelas indústrias de celulose e papel. Atualmente esse processo é feito através de uma caldeira de recuperação no qual, além de gerar energia, também faz a recuperação dos solventes, possibilitando seu reuso no processo de digestão. Todavia, pesquisas desenvolvidas a partir desse efluente ressaltam que o mesmo possui expectativas promissoras em se tornar matéria-prima na conversão a produtos de alto valor agregado (SANTI, 2017).

3.1.1 Dados gerais a respeito da produção e comércio da fibra celulósica

Em um levantamento de dados promovido em dezembro de 2019 pela Organização das Nações Unidas, no Departamento de Alimentação e Agricultura (FAO, sigla do inglês *Food and Agriculture Organization*), pontua-se que no setor de produção e exportação de fibra celulósica, o Brasil superou a receita canadense, assumindo a vice liderança no *ranking* de produção de celulose, mantendo-se atrás apenas dos Estados Unidos, líder atual. Outro fator em destaque naquele ano, foi que as exportações brasileiras obtiveram um aumento de 38%,

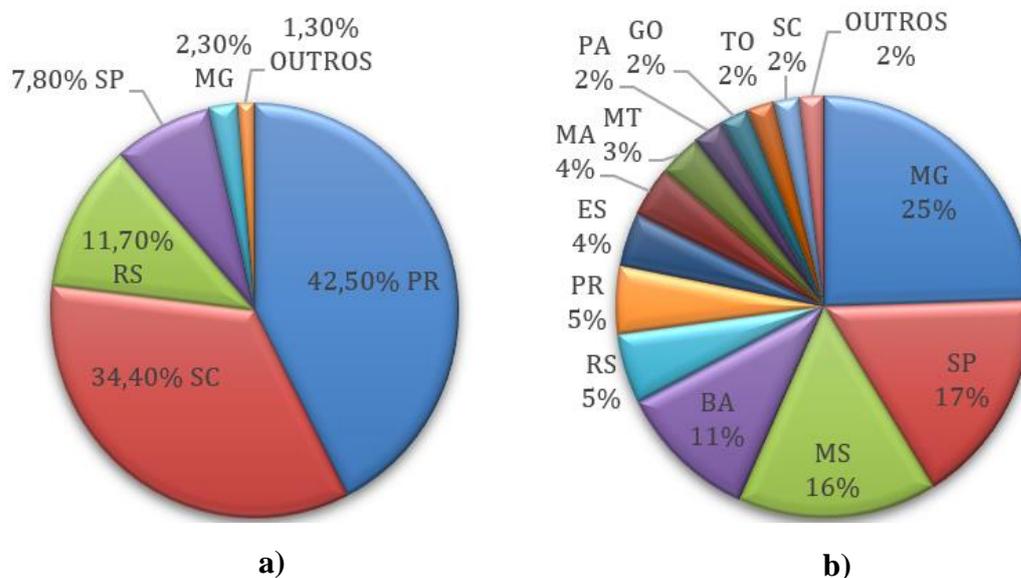
superando mais uma vez a indústria canadense, que até aquele ano, ocupava a liderança desde 2016 deste ranking, tornando-se o atual líder de exportação mundial de celulose (ONU NEWS, 2019).

O ponto principal responsável pela elevação brasileira na produção e comercialização desta fibra, é que além de sua posição geográfica, no qual se destaca por possuir um clima favorável para o cultivo de madeira, as indústrias nacionais atualmente fazem uso de biotecnologia e engenharia genética, como forma de beneficiamento dessa matéria-prima. Estima-se que enquanto no Brasil são necessários 140 mil hectares de madeira para a confecção de 1,5 milhão de tonelada de celulose, na Escandinávia e na China são utilizados 720 mil hectares e 300 mil hectares respectivamente para atingirem essa receita (INDÚSTRIA DE ÁRVORES BRASILEIRAS, 2019).

3.1.2 Distribuição da produção de celulose e papel no Brasil

O Brasil responde pela maior produção de celulose de fibra curta, uma vez que, o clima favorece o plantio de eucalipto (*Eucalyptus* sp.), entretanto os demais países produtores de celulose, principalmente os Estados Unidos e o Canadá confeccionam a polpa celulósica de fibra longa obtida por meio do branqueamento da madeira de pinheiro (*Pinus elliottii* Engelm.) (INDÚSTRIA DE ÁRVORES BRASILEIRAS, 2019). Os gráficos expostos na Figura 1 demonstram o percentual de cultivo das florestas de pinheiro e eucalipto, respectivamente.

Figura 1 – Distribuição do cultivo de pinheiro (a) e eucalipto (b) por estado brasileiro



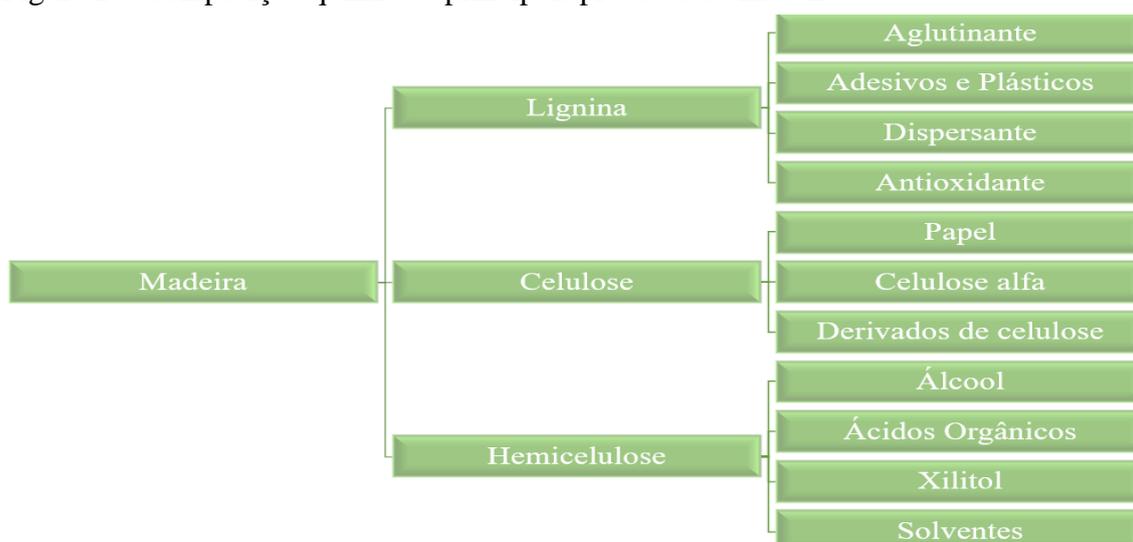
Fonte: Adaptado de Indústria de Árvores Brasileiras (2019)

Conforme explicitado na Figura 1-a, o pinheiro melhor se ambienta a climas frios, desta forma, os estados situados na região sul do país (Paraná, Rio Grande do Sul e Santa Catarina) detêm 88,63% do cultivo desta madeira. Enquanto que na Figura 1-b, destaca-se que os estados de Minas Gerais, São Paulo, Mato Grosso do Sul e Bahia concentra a maior produção de eucalipto, totalizando 69% de todo o plantio nacional, uma vez que, o eucalipto necessita de climas mais quentes para atingir o ponto de corte (INDÚSTRIA DE ÁRVORES BRASILEIRAS, 2019).

3.1.3 Deslignificação da madeira e obtenção de fibra celulósica

A madeira é composta majoritariamente por macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina, sendo o percentual da concentração desses compostos, o fator principal para determinar a estrutura da parede celular. Para quaisquer finalidades requisitadas no emprego da celulose, é necessário a etapa de processamento preliminar com o intuito de separar e/ou diminuir a presença dessas frações lignocelulósicas dependendo da sua aplicação (CASTRO, 2009). Apesar de possuírem pouca ou nenhuma aplicabilidade na indústria de celulose e papel, tanto a hemicelulose quanto a lignina podem ser empregadas para outras finalidades, a Figura 2 demonstra os principais usos desses compostos pela indústria química.

Figura 2 – Composição química e principais produtos da madeira



Fonte: Adaptado de Castro (2009, p. 22)

Conforme salienta o esquema apresentado pela Figura 2, todos os compostos da madeira possuem algum tipo de aplicação industrial. Entretanto, para a indústria de celulose e papel a

presença desses componentes, principalmente a lignina dificulta o beneficiamento da celulose. Isto ocorre, uma vez que, ela atua como uma barreira extremamente resistente de proteção da celulose e da hemicelulose sendo difícil de ser removida, além de: aumentar a rigidez da parede celular, unir as células umas nas outras, e reduzir a permeabilidade de água (PERISSOTO, 2005). Na ótica de Castro (2009), para a confecção de papel, necessita-se de uma certa concentração de hemicelulose, contudo, nos processos de fabricação de derivados de celulose sua presença deve ser o mínimo possível.

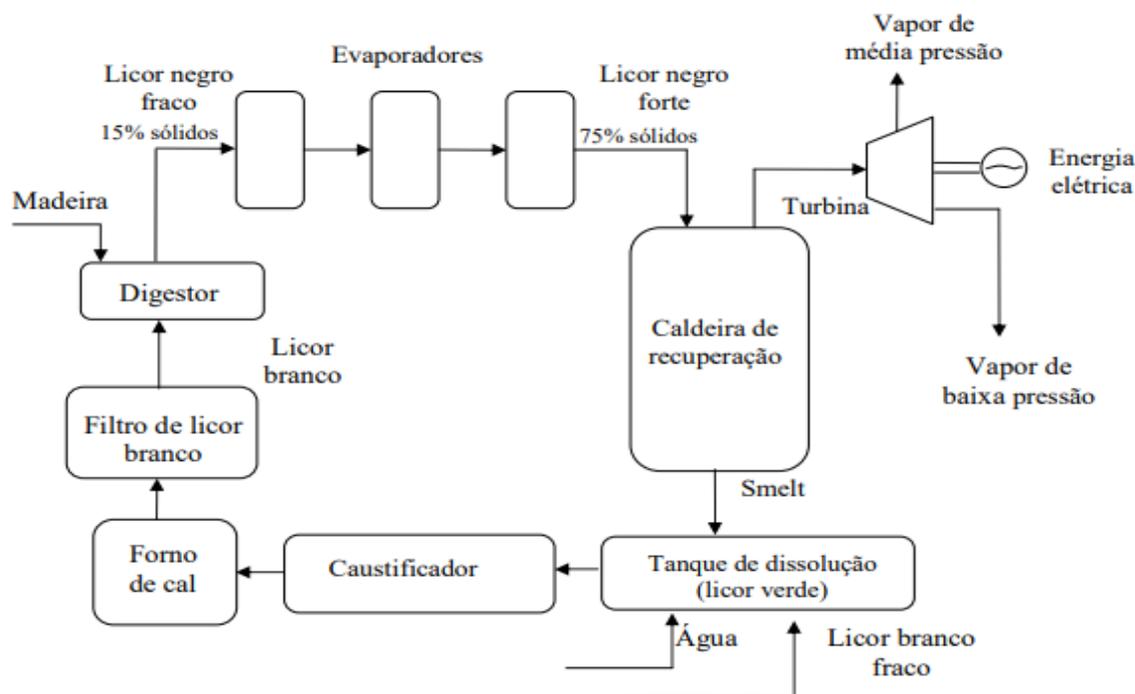
As técnicas de separação das frações lignocelulósicas podem ser feitas via processos mecânicos, térmicos, químicos ou a combinação destes. Vale ressaltar que, as propriedades físico-químicas da polpa celulósica sofrem influência direta do processo adotado para efetuar a remoção da madeira. Desta forma, ao efetuar a comparação entre processos de formação da pasta química (polpação *kraft*) e a mecânica (moagem), observa-se que na primeira ocorre a remoção de diversos compostos além da lignina, que se encontram interligados na fibra da madeira, enquanto na segunda, a separação é realizada entre as paredes celulares promovendo a quebra das fibras (KLOCK; ANDRADE; HERNANDEZ, 2013, p. 32).

3.1.4 Polpação *kraft* e licor preto

Favaro (2015), destaca que o método de polpação *kraft* é responsável pela maior produção de polpas químicas no mundo. O processo de produção de celulose via *kraft* foi desenvolvido em 1879 pelo químico alemão Carl F. Dahl. O nome “*kraft*” vem da língua Alemã e significa “força”, uma referência à resistência superior do papel obtido por esse método. Esta técnica, consiste na padronização da madeira sob forma de cavacos, no qual posteriormente será tratada em vasos de pressão do tipo digestores, com adição de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S) obtendo uma substância com pH acima de 12.

Por meio deste processo químico, é possível solubilizar a lignina presente na madeira, preservando a resistência das fibras, dando origem a polpa celulósica *kraft* (forte) contendo entre 50 e 60% de celulose. Essa forma de deslignificação de fibras, é geralmente adotada para a produção de papéis que necessitam preservar a sua resistência à tração, sendo empregado para diversas finalidades, como: as sacolas de supermercados, sacos para cimento dentre outros (FAVARO, 2015). No processo *kraft* pode ser empregue espécies lignocelulósicas para o branqueamento de celulose, a tecnologia implementada esta brevemente demonstrada na Figura 3.

Figura 3 – Esquema Geral de uma planta industrial de celulose e papel



Fonte: Santos (2007, p. 14)

Conforme demonstra a Figura 3, a madeira passa pelo processo de moagem e em seguida é direcionado para a etapa de digestão, na qual ocorre o processo de deslignificação via processo *kraft*. O principal objetivo da polpação *kraft* é desmembrar a estrutura da lamela da parede celular, individualizando as fibras. Com a remoção de grande parte da hemicelulose e da lignina interligadas nas paredes dos cavacos de madeira, ocorre o aumento significativo na elasticidade dessas fibras (TUTUS; ATES; DENIZ, 2010).

Após a etapa de digestão, a substância composta pela pasta celulósica, os extratos removidos e o licor preto, são encaminhados para o tanque de descarga e em seguida, são submetidos a uma corrente de água quente, com o intuito de remover o licor preto. Posteriormente, o licor é direcionado para o processo de recuperação e a polpa celulósica é encaminhada para a etapa de branqueamento e beneficiamento (PIOTTO, 2003). O licor preto advindo da etapa de lavagem, é composto basicamente por água e sólidos, estes sólidos são constituídos por: substâncias orgânicas desprendidas da madeira durante a digestão; lignina; hemicelulose; celulose; substâncias inorgânicas; compostos contendo sódio, enxofre e material inerte (HOLMLUND; PARVIAINEN, 1999).

Após ser evaporado, o licor preto é queimado na caldeira de recuperação, essa combustão ocorre em duas etapas, as condições de operação da caldeira permitem que ocorra a redução na parte inferior, concomitante ao processo de oxidação no topo do forno. Assim, o sódio e o enxofre podem ser recuperados como sulfeto de sódio fundido e carbonato de sódio,

esses sais recebem o nome de *smelt*, ficando armazenados no fundo da caldeira no qual posteriormente será dissolvido em água para formar o licor verde. O material orgânico é completamente oxidado no topo para fornecer calor e promover a formação de vapor de alta pressão (INTERNACIONAL ENERGY AGENCY, 2007).

A principal vantagem de submeter o licor preto à caldeira de recuperação, é a separação e o reaproveitamento dos reagentes, que poderão ser reutilizados na etapa de cozimento, entretanto, para que isso ocorra os íons carbonatos devem ser substituídos por íons hidróxido. Essa técnica é nomeada como causticização, no qual o licor verde reage com o óxido de cálcio (cal) produzindo o carbonato de cálcio e hidróxido de sódio, para formar o licor branco que será utilizado no digestor (INTERNACIONAL ENERGY AGENCY, 2007).

Segundo a revista O Papel (SANTI, 2017), a maior fonte de energia de uma indústria de celulose é proveniente da queima do licor de cozimento, no qual, cerca de 50 a 60% da madeira seca inserida no processo é convertida em celulose, já a parcela restante, composta majoritariamente pela lignina, é transformada em energia.

Nessa área, também trabalhamos com processos de alto rendimento, visando à recuperação máxima de calor nas etapas de temperaturas elevadas. Trabalhamos com um sistema de evaporação do licor de sete efeitos na evaporação, de forma que o processo de evaporação se dá com vapor de baixa pressão. Isso resulta em maior disponibilidade de vapor para geração de energia, pontua o diretor de Tecnologia e Unidade Celulose da Klabin. O que é responsável por atender a demanda energética da própria empresa e em alguns casos, podendo até fornecer energia elétrica para a concessionária local. O restante do sistema de geração de energia da Klabin é composto por duas turbinas de alta capacidade. Trabalhamos com 1.250 t/h de vapor e, com isso, conseguimos gerar até 250 MW/h de energia, revela Razzolini. Uma das turbinas utiliza o vapor e distribui o de baixa e média pressão para o processo industrial, enquanto a outra vai à condensação total, usando o vapor que não está sendo usado no processo para produzir energia em seu limite de capacidade, completa ele sobre os equipamentos. (SANTI, 2017, p. 60).

Entretanto, acredita-se que a queima direta do licor preto na caldeira de recuperação promove um uso ineficiente dessa matéria-prima, que pode ser destinada a finalidades mais nobres e de alto valor agregado. Na perspectiva de Foelkel (2015), uma empresa poderia aumentar seus lucros ao englobar um sistema contendo uma biorrefinaria interligada a uma planta celulósica, possibilitando ainda a transformação desse material em diversos produtos,

tais como: bio-óleo, *syngas* e derivados, etanol, biogás, composto orgânico, corretivos e fertilizantes para o solo.

3.2 Gaseificação do licor preto e tecnologias de pré- e pós-tratamentos dos gases

O licor preto é um produto alternativo difícil de ser manipulado, pois o teor de enxofre é bastante elevado, e seu desprendimento em H_2S causa a poluição do meio ambiente. Sendo assim, uma das formas de se obter a decomposição do licor preto em um composto mais fácil de ser manipulado, ao mesmo passo que possibilitar a síntese de outros compostos, dá-se por meio da gaseificação. A gaseificação ocorre no interior do gaseificador, no qual são inseridos a matéria a ser gaseificada e o agente oxidante responsável pela sua conversão. O produto da gaseificação é o gás de síntese (*syngas*), do qual, trata-se de uma substância composta majoritariamente por monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), gás hidrogênio (H_2), água (H_2O) e metano (CH_4) (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

Apesar de comumente ser utilizado o ar atmosférico como agente oxidante, o composto responsável por oxidar a matéria-prima é o oxigênio. Os demais compostos presentes no ar diminuem o poder calorífico do *syngas*, o que pode diminuir seu custo-benefício. Sendo assim, é feito um processo de separação do ar (ASU), com o intuito de fornecer apenas o gás O_2 para a etapa de oxidação parcial do licor preto.

Uma tecnologia que precisa ser inserida após a etapa de gaseificação, é a purificação do gás de síntese obtido (AGR), pois além do ácido sulfídrico, há também a presença do dióxido de carbono, que se trata de um dos poluentes capazes de potencializar o aquecimento global. Outro aspecto negativo da presença desses gases, é que eles minimizam a conversão química do *syngas* em produtos, o que diminui o rendimento de processos posteriores para a síntese de produtos químicos finais.

A seguir, nessa seção, serão abordadas as técnicas de gaseificação e tratamentos do ar e dos gases ácidos presentes no *syngas*. Também são apresentados os tipos de gaseificadores mais utilizados pelas indústrias, e qual melhor se adequa para a gaseificação de licor preto.

3.2.1 Gaseificação e métodos de conversão termoquímica

As tecnologias adotadas nas conversões termoquímicas, tais como, pirólise, gaseificação e combustão, são atualmente as técnicas mais promissoras para a transformação de resíduos e efluentes de biomassa em óleos líquidos e gases. Após serem submetidos a outras

etapas de beneficiamento, os produtos dessas tecnologias podem resultar em bens de consumo como: energia, biocombustíveis e produtos químicos (ZHANG *et al.*, 2002).

De acordo com Balat *et al.* (2009), diferente da combustão e da pirólise, a gaseificação é um processo termoquímico que consiste na oxidação parcial em elevadas temperaturas, do carbono e do hidrogênio presentes no material. A gaseificação resulta na produção de gás de síntese (*syngas*) e pequenas quantidades de carbono sólido residual (*char*), alcatrão e cinzas.

Conforme Younesi, Najafpour e Mohamed (2006), na pirólise as conversões químicas dentro do reator, ocorrem na ausência de um agente oxidante, enquanto que, no processo de combustão, faz-se necessário o uso do gás oxigênio (O₂) em excesso, além das condições de operação, os produtos gerados em cada processo também são distintos. Todavia, no gaseificador são empregadas quantidades de oxigênio abaixo das proporções estequiométricas necessárias, em virtude do teor de carbono presente no combustível.

A gaseificação e a pirólise estão correlacionados, uma vez que a etapa inicial no reator químico de gaseificação consiste na decomposição inicial, ou seja, a pirólise da biomassa desempenha um papel fundamental nas transformações físico-químicas posteriores (YOUNESI; NAJAFPOUR; MOHAMED, 2006). O reator químico projetado para gaseificação é nomeado de gaseificador. A Tabela 1 apresenta os principais tipos de gaseificadores e suas aplicações, conforme o estado físico da matéria a ser gaseificada.

Tabela 1 – Tipos de gaseificadores e principais características

Características	Leito Fixo	Leito Fluidizado	Leito de Arraste
Tipo de combustível	Sólido	Sólido ou líquido	Sólido ou líquido
Tamanho do combustível	5-80 mm	0,5-5 mm	< 1 mm
T/empo de residência	15-16 min	10-100 s	1-10 s
Temperatura na zona de combustão	1300-1800°C	900-1050°C	1200-1600°C
Condições das cinzas	Secas ou escórias	Secas ou aglomeradas	Escória

Fonte: Adaptado de Domenico (2013, p. 45)

De acordo com os dados fornecidos pela Tabela 1, observa-se que a gaseificação de materiais sólidos pode ser efetuada em todos os gaseificadores apresentados, modificando apenas as condições de operação, todavia o gaseificador de leito fixo não pode ser empregado na gaseificação de substâncias líquidas, outro ponto em questão é que, para o uso desse tipo de gaseificador, o tempo de residência e a temperatura alcançada é maior que nos outros gaseificadores.

Na perspectiva de Reimert e Schaub (1989), os gaseificadores de leito de arraste necessitam que a carga introduzida seja submetida à uma pré-secagem, a fim de manter o fluxo livre durante o processo, enquanto que, gaseificadores de leitos fluidizados suportam elevados índices de mistura, mas perdem em eficiência.

Outros aspectos como quantidade de cinzas, teor de carbono fixo e matéria volátil, reatividade, a dispersão geométrica dos particulados, são questões fundamentais na escolha do tipo de gaseificador. Além de decidir o tipo de tecnologia adotada no gaseificador, também deverão ser efetuados procedimentos de preparação e purificação do *syngas* para as próximas etapas o que é chamado de pós-processamento do gás. Já as etapas de preparação do agente gaseificante e do combustível é chamada de pré-processamento (REIMERT; SCHAUB, 1989).

3.2.2 Tecnologia de separação do ar (ASU)

Uma das etapas primordiais e de maior custo no processo para a gaseificação é o fornecimento de oxigênio para o gaseificador. Estima-se que o uso de compressores corresponde entre 10 a 15% do custo total da indústria. A escolha do sistema adotado para o fornecimento de oxigênio ao gaseificador é uma das questões mais importantes na fase de projeto (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

O processo de separação criogênica é o método mais adotado para efetuar a separação dos compostos do ar, isso ocorre, devido ao alto teor de pureza obtido e possuir uma ótima relação de custo-benefício na produção em larga escala de oxigênio, nitrogênio e argônio em estado líquido e gasoso. Comumente, uma unidade de separação de ar (ASU, do Inglês *Air Separation Unit*) é composta por duas colunas de destilação criogênica para produzir oxigênio de elevado teor de pureza, proveniente da compressão do ar atmosférico (SMITH; KLOSEK, 2001).

Geralmente nesse processo uma das duas colunas de destilação opera em alta pressão e a outra em baixa pressão. Visando a redução do consumo de energia da planta industrial, faz-se o uso de um condensador conectado à coluna de alta pressão e um refeedor na coluna de baixa pressão (QIAN *et al.*, 2014). O ar empregado na gaseificação, deve ser o mais rico em oxigênio possível, pois a perda de O₂, faz com que ocorra a formação de água e CO em outras etapas da planta, e ao longo do tempo, formar cristais de sólido no interior dos trocadores de calor, quando a presença desses compostos for acima do limite tolerável para a operação (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

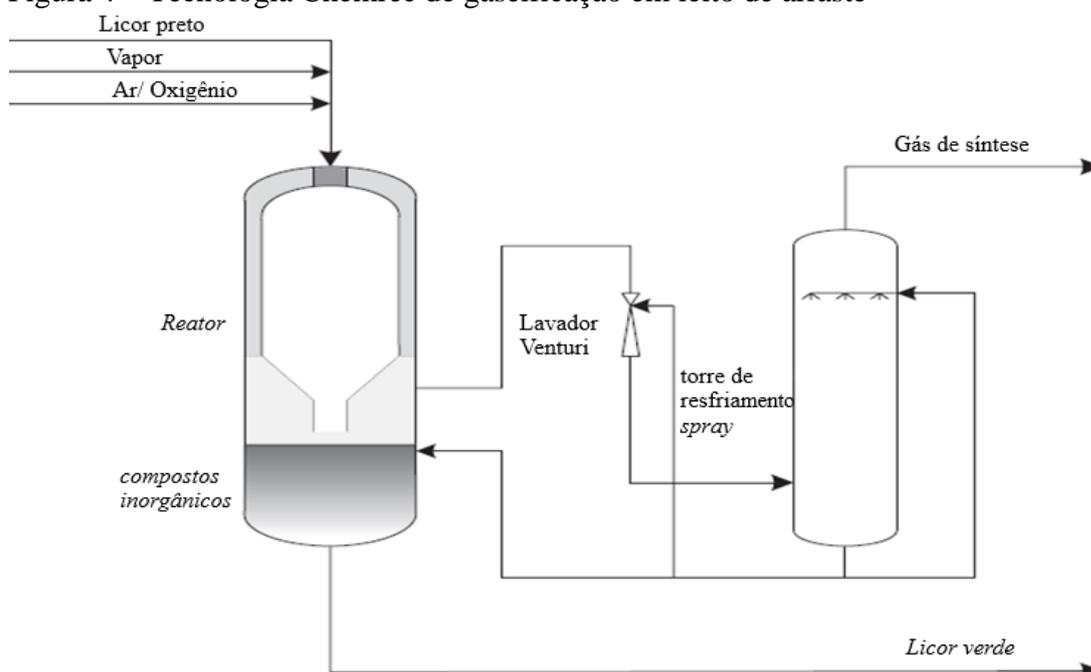
3.2.3 Tecnologia de gaseificação de licor preto

Conforme o esperado, para que uma indústria de celulose e papel adote o sistema de gaseificação do licor preto, algumas modificações deverão ser efetuadas na planta industrial a fim de satisfazer as necessidades exigidas para a realização desse processo. A primeira delas, é a substituição da caldeira de recuperação (vide Figura 3) por um sistema composto de um gaseificador apropriado para esse fim (INTERNACIONAL ENERGY AGENCY, 2007).

Na perspectiva de Higman e Van Der Burgt (2019), o sistema também deverá ser adaptado com o uso de torres de destilação para efetuar os procedimentos necessários na separação ar atmosférico, no qual será utilizado apenas o gás oxigênio (O_2) na etapa de gaseificação, enquanto que o gás nitrogênio (N_2) será direcionado para a síntese da amônia. Também se faz necessário a submissão do *syngas* obtido a um sistema de absorção, a fim de eliminar a presença de gases ácidos indesejados.

Segundo Foelkel (2015), as principais empresas que fornecem equipamentos com essa tecnologia são: Andritz, Chemrec, Metso e a Siemens. A Chemrec é uma empresa sueca que investe em tecnologias adotando o gaseificador de leito de arraste para a gaseificação do licor preto, para posterior síntese de diversos produtos de alto valor agregado como: o dimetil éter, o metanol, o biodiesel e a gasolina sintética. A Figura 4 apresenta o esquema adotado pela Chemrec, exemplificando cada etapa do processo de gaseificação do licor preto.

Figura 4 – Tecnologia Chemrec de gaseificação em leito de arraste



Fonte: Adaptado de Higman; Van Der Burgt (2019, p. 179)

Na Figura 4, observa-se que a carga de licor preto é efetuada pelo topo do gaseificador, também são inseridos os agentes gaseificantes (ar, oxigênio e/ou vapor d'água). Devido ao fato de conter fuligem e cinzas, antes de deixar o gaseificador, o gás de síntese sofre uma lavagem com água para a remoção desses particulados, o processo faz uso de lavador Venturi e torre de resfriamento de *spray* para a limpeza e o resfriamento do *syngas* (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

O gaseificador Chemrec possui uma parede refratária e opera em fluxo contínuo, com temperatura em torno de 950 a 1000°C. Os compostos orgânicos são gaseificados na zona de reação, enquanto que, os compostos inorgânicos são decompostos na forma de gotículas contendo sais de sódio e enxofre, esses sais são dissolvidos em água dando origem ao licor verde. O carbono possui uma conversão superior a 99,9% e a formação de alcatrão é baixa (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

A Chemrec desenvolveu plantas de demonstração da gaseificação do licor preto, nessas plantas cerca de 75 toneladas de sólidos secos são processadas por dia (tDS/d). A empresa também construiu uma planta comercial com capacidade de operação de 300 tDS/d, ambos os sistemas fazem uso da unidade de *quench*, adotando o ar como agente oxidante (INTERNACIONAL ENERGY AGENCY, 2007).

A unidade de *quench* (resfriamento) é adotada, pois o *syngas* necessita ser resfriado para remover impurezas como enxofre, álcalis e materiais particulados. No resfriamento do gás de síntese foram estabelecidas metodologias, no qual a principal diferença consiste no fato de o calor sensível do *syngas* é recuperado ou não. O gás de síntese deixa o gaseificador com a temperatura acima do ponto de fusão das cinzas, desta forma, as cinzas tendem a se fixarem nos equipamentos do processo provocando a corrosão e o entupimento, pois tendem a se depositar em superfícies (HOFFMANN, 2005).

3.2.4 Tecnologia de limpeza do gás de síntese (AGR)

Existem algumas espécies químicas que podem dificultar as etapas seguintes do processo, uma vez que são capazes de promover o envenenamento de catalisadores empregues em sínteses químicas, ou ainda, provocar emissões de gases poluentes indesejados. Vale ressaltar que o teor de nitrogênio, pode provocar a síntese de ácido cianídrico e óxido de nitrogênio (KALTSCHMITT; HOFBAUER; HARTMANN, 2001).

Esses produtos formam NO_x na etapa de combustão e devem ser removidos por questões ambientais, uma vez que, o NO_x é um contaminante atmosférico capaz de provocar o efeito

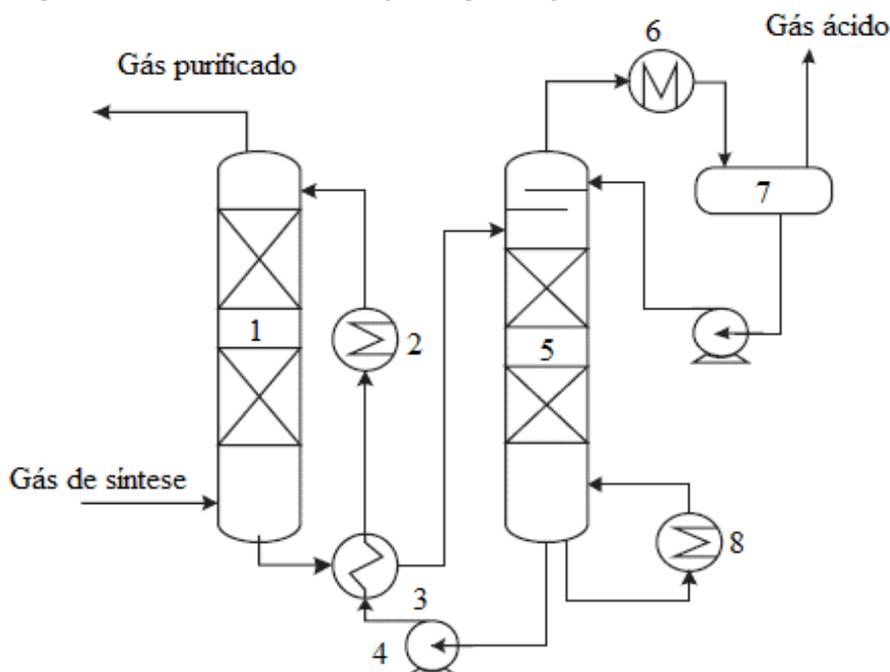
estufa. Na fase gasosa, o enxofre geralmente é convertido em H_2S e na etapa de combustão o enxofre pode formar SO_x , que por sua vez, também precisa ser removido pelas mesmas questões do NO_x (KALTSCHMITT; HOFBAUER; HARTMANN, 2001). Esta etapa é comumente chamada de remoção de gás ácido (AGR, do Inglês *Acid Gas Removal*).

De acordo com Higman e Van Der Burgt (2019), a metodologia de purificação depende exclusivamente das propriedades físico-químicas do gás a ser tratado, nos quais são destacadas: temperatura, pressão, concentração inicial do contaminante e a concentração residual desejada. Em geral, a remoção dos gases ácidos é feita pelo processo de absorção química ou física, a absorção consiste na lavagem do gás de síntese com o emprego de um solvente, que remove de forma seletiva os compostos ácidos (principalmente H_2S e CO_2) presentes no gás.

Além da afinidade com os compostos a serem removidos do gás, a escolha do solvente deve ser feita evitando perdas de produto e sem a necessidade de etapas adicionais de separação (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019; RAMDIN *et al.*, 2016). Após a etapa de absorção, é necessário que a planta industrial possua uma etapa de regeneração, com o intuito de remover os componentes ácidos do solvente e possibilitando o seu reuso no absorvedor.

A escolha da tecnologia de absorção sofre influência de diversos fatores, geralmente são utilizados os processos Rectisol[®], Selexol[®] e o Purisol[®]. De acordo com Olajire (2010), o processo Rectisol[®] permite a remoção de mais de 99% dos gases ácidos, e utiliza o metanol como solvente. Outros aspectos destacados pelo autor é o fato de o metanol não provocar a corrosão dos equipamentos, possuir estabilidade em altas temperaturas, além de ser solúvel em água. Entretanto, essa técnica requer alto consumo de energia para a refrigeração do solvente e um investimento tecnológico complexo na captura de gases ácidos. Na Figura 5, observa-se a purificação do gás de síntese e o processo de regeneração do solvente.

Figura 5 – Processo de absorção-regeneração do solvente Rectisol®



Fonte: Adaptado de Higman; Van Der Burgt (2019, p. 332)

Conforme a Figura 5, o gás entra na torre de absorção (1) pelo fundo e o metanol (solvente), por estar na fase líquida, é bombeado para o topo, no qual entra em contracorrente com o *syngas*. O solvente percola pela torre absorvendo os gases ácidos (H_2S e CO_2), e em seguida passa por um trocador de calor (3) para facilitar o processo de regeneração do gás, após a etapa de absorção, o metanol será aquecido e terá sua pressão parcial aumentada por um compressor (4), para que possa ser removido os gases ácidos absorvidos pelo solvente na torre de regeneração (5), o que possibilitará seu reuso no absorvedor (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

3.3 Biorrefinarias e síntese de amônia

Uma das principais vantagens de instalar uma biorrefinaria operando junto ao processo polpação *kraft* se dá pelo fato que, além de possibilitar a recuperação dos sais de sódio e sulfeto que serão reprocessados no digestor, o *syngas* possibilita a síntese de produtos químicos diversos como: metanol, dimetil éter (DME), ácido acético, formaldeído e etc. Dentre eles, destaca-se a amônia (FOELKEL, 2020).

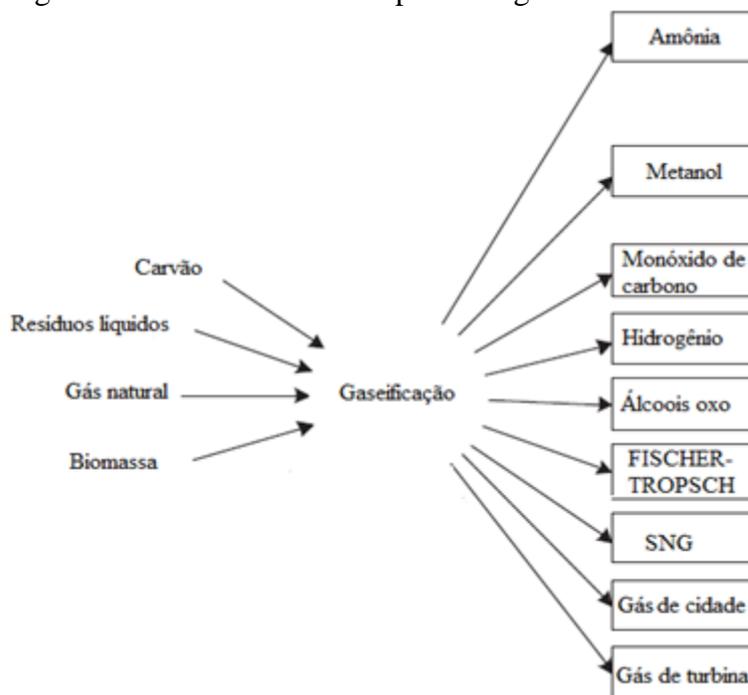
A amônia é um composto utilizado para a síntese da ureia que é a matéria-prima adotada na produção de fertilizantes nitrogenados. Os fertilizantes possibilitam o aumento na produção de alimentos, sem o uso desses, ocorreria a escassez de grande parte dos alimentos consumidos

pela humanidade, aumentando ainda mais a porcentagem de pessoas que sofrem com a fome no Planeta Terra. Esta seção destaca a rota de produção da amônia a partir da gaseificação de licor preto, bem como, os equipamentos e utilidades adotadas para essa síntese (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019; CHAGAS, 2007).

3.3.1 Tecnologia de síntese de amônia

A amônia é essencial para as indústrias químicas, atuando como matéria-prima na síntese de diversos compostos, principalmente para a produção de fertilizantes nitrogenados, sendo estes fundamentais para produzir alimentos. O uso inicial do nitrogênio como fertilizante, se deu de forma natural, por meio da fixação de nitrogênio por bactérias existentes em solos férteis. Contudo, com o aumento populacional se fez necessário outro método de absorção e fixação do nitrogênio pelas plantas, a fim de aumentar a produção alimentícia (CHAGAS, 2007). Uma das rotas para a produção de amônia é por meio do gás de síntese, conforme apresentado na Figura 6.

Figura 6 – Produtos obtidos a partir do gás de síntese

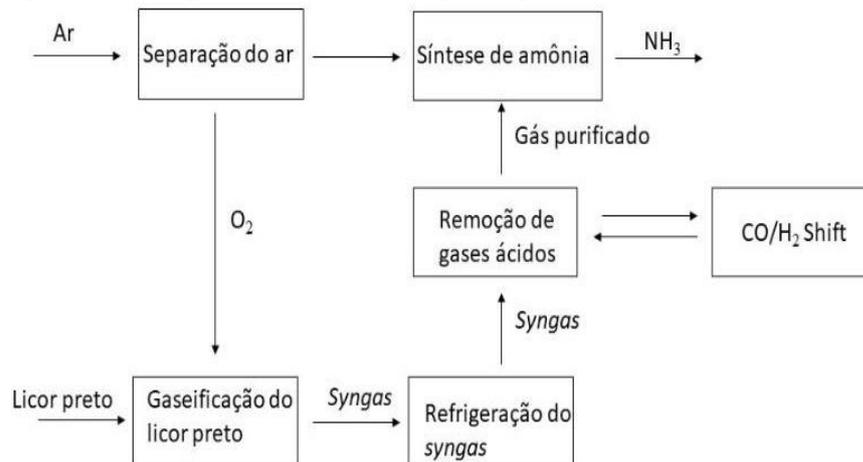


Fonte: Adaptado de Higman; Van Der Burgt (2019, p. 179)

Na ótica de Higman e Van Der Burgt (2019), as plantas industriais de amônia baseadas em tecnologias de gaseificação, geralmente fazem uma lavagem com nitrogênio líquido no último estágio de purificação. Destaca-se ainda que, para o processamento do gás de síntese,

faz-se necessário algumas etapas anteriores à síntese de amônia, sendo elas: remoção de alcatrão e voláteis (quando presente no gás bruto), dessulfurização, reforma de CO, remoção de CO₂, remoção residual de óxidos de carbono e água, ajuste da razão estequiométrica entre N₂:H₂ (1:3). A Figura 7 explicita o diagrama de blocos de processo adotado na síntese de amônia.

Figura 7 – Diagrama de blocos da produção de amônia



Fonte: Adaptado de Higman; Van Der Burgt (2019, p. 263)

Segundo a Figura 7, para a síntese de amônia, o licor preto (resíduo) é inserido concomitante ao gás oxigênio, proveniente da etapa de separação criogênica do ar (ASU), no gaseificador de leito de arraste. Após a remoção de particulados, o gás produzido no gaseificador passa por um procedimento de reforma do CO, que consiste no aumento da concentração de hidrogênio do gás de síntese, por meio da reação de deslocamento gás-água (WGS) (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019). A Reação R1 demonstra as proporções estequiométricas envolvidas no processo de reforma do CO.



O aumento da concentração de hidrogênio é feito em dois reatores adiabáticos de leito fixo catalíticos, conectados em série, com o intuito de elevar a taxa de conversão de CO e produzir uma corrente rica em H₂. Para Sues, Jurascik e Ptasiniski (2010) e Giunta *et al.* (2005), a temperatura de trabalho do primeiro reator varia entre 300 a 500°C, a pressão deve ser aproximadamente 30 bar e o catalisador adequado a essa etapa é a base de Fe/Cr. Enquanto que, para o segundo reator, ocorre uma diminuição na temperatura, variando em torno de 180 a 300°C, pressão de 25 bar e o catalisador a base de Cu/Zn/Al.

Em seguida o *syngas* é direcionado à etapa de remoção de gases ácidos até atingir a concentração permitida por lei para a emissão desses gases. De acordo com a Resolução CONAMA nº 8, de 6 de dezembro de 1990 (BRASIL, 1990), a concentração emitida diariamente de partículas inaláveis deve ser em média $150 \mu\text{g}/\text{m}^3$, já para compostos contendo dióxido de enxofre (SO_2) e dióxido de nitrogênio (NO_2) sua emissão não deve ultrapassar a $350 \mu\text{g}/\text{m}^3$ e $320 \mu\text{g}/\text{m}^3$, respectivamente.

A etapa de remoção dos gases ácidos geralmente é feita com o uso de uma torre de absorção, no qual a composição resultante de enxofre será inferior a 1 ppm e de CO_2 será em torno de 10 ppm, em seguida, o solvente usado na etapa de absorção segue para a etapa de regeneração, para ser novamente utilizado no processo. Nessa etapa, o gás é composto basicamente por 92% de H_2 , 5% CO , e o restante são outros gases em menores proporções (nitrogênio, argônio e metano). O gás é resfriado a uma temperatura de -196°C e lavado com nitrogênio líquido. Também é inserida a quantidade de nitrogênio necessária para a produção de amônia, e em seguida, sofre compressão até a pressão requerida para o processo de síntese (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

A etapa de purificação da corrente de gás de síntese é uma das mais importantes, pois o catalisador requerido para essa conversão é confeccionado de ferro metálico promovido por óxidos anfóteros (Al, Zr ou Si) e óxidos alcalinos (K_2O e CaO). Na presença de água e CO_2 , o catalisador tem sua taxa de conversão reduzida porque a água atua como agente oxidante, enquanto que o CO_2 reage com a amônia na presença de óxido de potássio, produzindo carbonato de amônia, que por sua vez, atua no bloqueio dos poros do catalisador (SHREVE; BRINK, 1977).

Shreve e Brink (1977), destacam ainda que a existência de H_2S na carga de alimentação do reator é ainda pior. Uma vez que, o ácido sulfídrico é um composto tóxico para o catalisador, alterando sua estrutura eletrônica e diminuindo permanentemente a taxa de conversão de amônia, isto torna necessário a substituição do catalisador.

Akbari *et al.* (2018), destacam que a reação de produção de amônia é exotérmica (conforme Reação R2), sendo assim, a taxa de reação tende a cair conforme ocorre a produção de amônia, o sistema tende a efetuar o deslocamento de equilíbrio químico inverso diminuindo a concentração de amônia. Entretanto, a cinética da reação estabelece que em altas temperaturas é possível obter uma maior concentração de produtos.

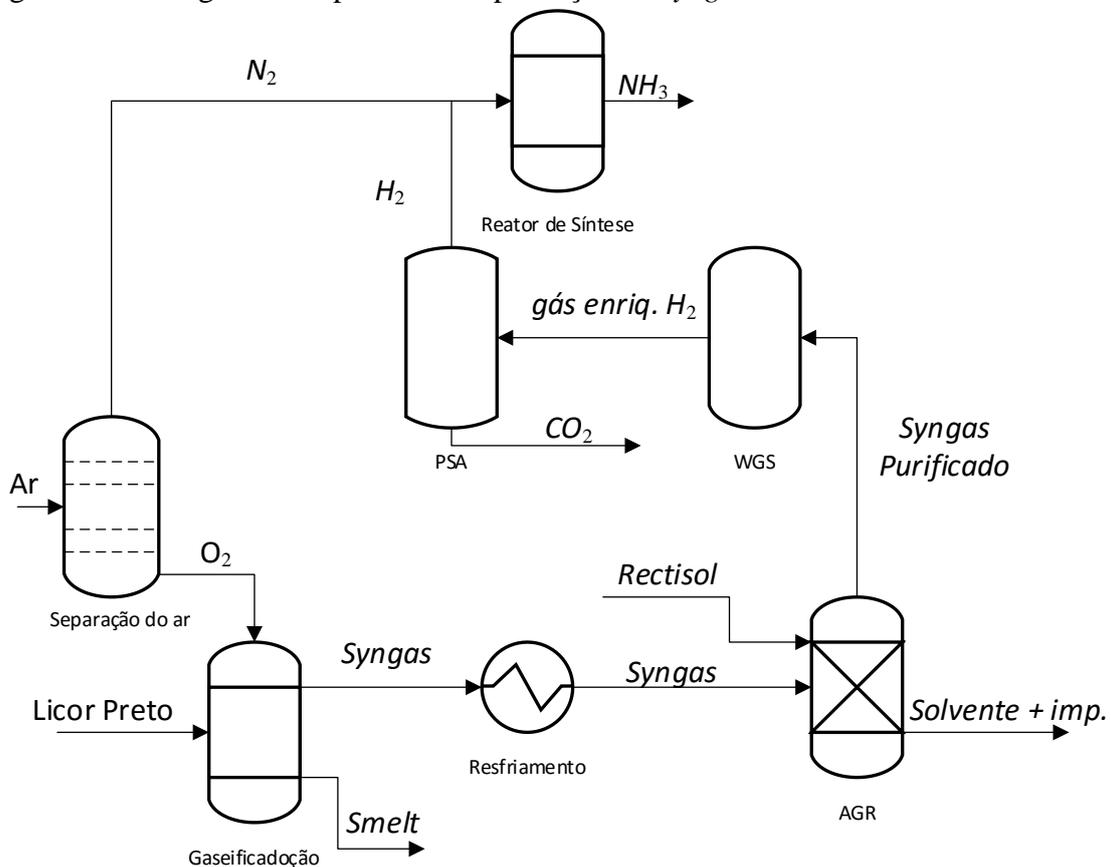


Para ser obtida a maior taxa de conversão dos reagentes em produtos, deve-se fornecer as proporções estequiométricas necessárias, diminuindo perdas e gastos com outras etapas adicionais. A razão ótima de $N_2:H_2$ para a síntese de amônia é de 1:3.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho avaliou a implementação de uma biorrefinaria à uma planta industrial de celulose e papel, no qual foi inserido um sistema de gaseificação do licor preto, resíduo gerado no processo de branqueamento da madeira, para a síntese de amônia. A simulação computacional desse processo, foi efetuada por meio do *software UniSim® Design*, versão 461, com licença disponibilizada para uso acadêmico no Laboratório de Simulação e Projetos de Processos da Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA), Campus Bagé. A Figura 8 demonstra o processo simplificado da gaseificação do licor negro e a síntese de amônia.

Figura 8 – Fluxograma simplificado da produção do *syngas* e síntese de amônia

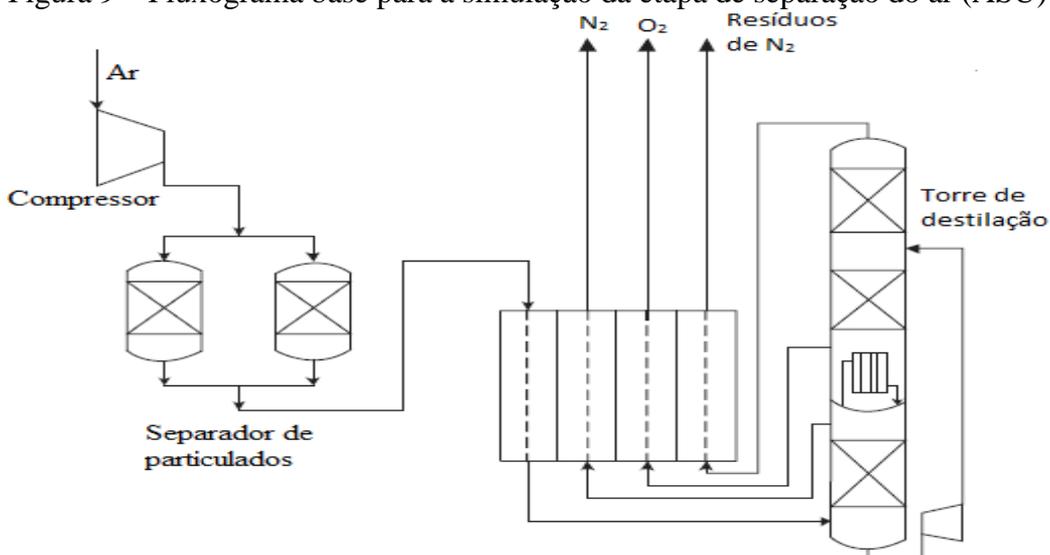


Fonte: Adaptado de Akbari *et al.* (2018, p. 137)

4.1 Separação criogênica do ar (ASU)

O processo de separação do ar foi baseado na metodologia adotada por Higman e Van Der Burgt (2019), conforme demonstrado na Figura 9, no entanto, algumas modificações foram efetuadas para que essa separação se tornasse o mais próximo possível das exigências requeridas, tanto na gaseificação, quanto para a síntese de amônia.

Figura 9 – Fluxograma base para a simulação da etapa de separação do ar (ASU)



Fonte: Adaptado de Higman; Van Der Burgt (2019, p. 324)

A Figura 9 demonstra sucintamente o processo de separação criogênica do ar, a etapa de separação de particulados presentes do ar, não foi simulada no *UniSim[®] Design*, como hipótese simplificadora, considerou-se que o ar entra livre de materiais particulados, em seguida, é direcionado para um trocador de calor, no qual foi resfriado até sua temperatura de liquefação (-196°C). O ar líquido é então destilado em seus dois constituintes principais, oxigênio e nitrogênio. Esses produtos separados são posteriormente aquecidos e vaporizados.

Para o dimensionamento da coluna de destilação foi adotado o método F.U.G., através do objeto *Short Cut Column*. Isto possibilitou a obtenção 23 estágios de separação e a razão externa de refluxo com o intuito de atingir 99,9% de teor de pureza de O₂ na corrente de saída do fundo da coluna. A razão de refluxo empregada foi de 1,2 vezes o valor de razão mínima de refluxo. Após levantamento dessas informações, foi utilizado o objeto *Distillation Column* para uma representação mais rigorosa no *UniSim Design* da coluna de destilação. A Tabela 2 apresenta as condições de entrada estimadas para a separação criogênica do ar.

Tabela 2 – Dados de entrada do ar na torre de destilação

Condições de entrada	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)
Ar	-196	200

Fonte: Adaptado de Santos (2013, p. 45); Lide (2003-2004, p. 717)

4.2 Parâmetros e equipamentos adotados na gaseificação do licor preto

O primeiro passo para gaseificar o licor preto é determinar suas propriedades físico-químicas por meio da análise imediata, poder calorífico superior e inferior, teor de umidade e composição elementar. Esses dados foram obtidos através da literatura e estão dispostos nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Propriedades do licor preto

Propriedades analisadas	Valor Obtido
Teor de Umidade	34,13%
Teor de Voláteis	49,94%
Teor de Carbono Fixo	15,94%
Teor de Cinzas	34,12%
Poder Calorífico Inferior	1757,2 kcal/kg
Poder Calorífico Superior	3323,9 kcal/kg

Fonte: Brandão (2015, p. 52)

Tabela 4 – Composição elementar dos principais componentes do licor preto

Elemento	Símbolo	Composição elementar (%)
Carbono	C	36,40
Oxigênio	O	34,30
Sódio	Na	18,6
Enxofre	S	4,8
Hidrogênio	H	3,5
Potássio	K	2,02
Cloro	Cl	0,24
Nitrogênio	N	0,14

Fonte: Higman; Van Der Burgt (2019, p. 80)

Para inserir os valores dispostos nas Tabelas 3 e 4, foi necessário a criação de uma corrente de alimentação para o gaseificador especificando detalhadamente a composição elementar de cada um dos componentes químicos presentes no licor preto, também foi inserido o teor de umidade de 34,13%. Todavia devido a algumas limitações presentes no *software*, não foi possível a inserção dos elementos químicos sódio e potássio. Para suprir a ausência desses compostos, ao mesmo passo que, equilibrar o percentual de todos os componentes dispostos no licor preto, foi utilizada o recurso de normalização da mistura, no qual possibilita o balanceamento do teor de compostos químicos existentes na corrente.

Conforme apresentado por Santi (2017), a Klabin produz em média 1.250 t/h de vapor na caldeira de recuperação, desta forma, foi utilizada a vazão de licor preto correspondente a 1.250 t/h, tendo em vista que muitos parâmetros adotados pelas indústrias são de caráter sigiloso

e não foi possível adotar um valor mais preciso. Como o licor preto a ser gaseificado advém da etapa de evaporação de água, foi estipulada a pressão de 200 kPa e a temperatura de 115°C para a gaseificação, os parâmetros de entrada do oxigênio nessa unidade foi de 275°C a 3000 kPa (SANTOS, 2007).

Foi avaliada a vazão de alimentação de ar na etapa de separação criogênica em função da vazão fixa de licor preto, com o intuito de atingir máxima produção de H₂ e a concentração mínima possível de CO₂ no gás de síntese. O processo de gaseificação simulado foi baseado na tecnologia desenvolvida pela Chemrec, na qual se faz uso de um gaseificador de leito de arraste.

Nessa etapa foram adotados os seguintes equipamentos: compressor, trocador de calor, misturador e reator de Gibbs adiabático, sendo esse último, o responsável por promover a gaseificação do licor preto convertendo-o em gás de síntese. As utilidades requeridas foram: licor preto, ar e fluido refrigerante.

4.3 Remoção de gases ácidos do syngas (AGR) e a síntese de amônia

De acordo com as informações apresentadas na seção 3.3.1, os gases ácidos prejudicam o meio ambiente e o rendimento da reação de síntese da amônia, pois promove o envenenamento do catalisador aumentando os custos de operação. Desta forma, foi inserido no processo a estação de tratamento do gás de síntese, para a remoção desses compostos, com o intuito de satisfazer as concentrações ótimas de operação: H₂S < 100 ppm e CO₂ < 10 ppm.

Nessa estação de tratamento, foi utilizado uma torre de absorção, operando inicialmente a pressão atmosférica e com uma vazão inicial de 3000 kmol/h de metanol a 3000 kPa a 15°C, como solvente. O número de estágios para separação da torre foi fixado em 23 e a vazão ótima do solvente foi obtida para atender a concentração máxima tolerável de H₂S e CO₂. Nessa etapa, foram inseridas ferramentas de estudos caso, com o intuito de determinar as melhores condições de vazão do solvente, além de estipular os valores de temperatura e pressão dentro dos intervalos dispostos na Tabela 5.

Tabela 5 – Propriedades do processo de remoção dos gases ácidos Rectisol®

Propriedades	Rectisol
Eficiência de remoção de H ₂ S	>99%
Temperatura de operação (°C)	-73 a 18
Pressão de operação (bar)	22 a 140
Solubilidade de CO ₂ (m ³ /L)	3,37x10 ⁻³
Solubilidade de H ₂ S (m ³ /L)	0,056
Solvente utilizado	Metanol
Massa específica do solvente (kg/m ³)	790

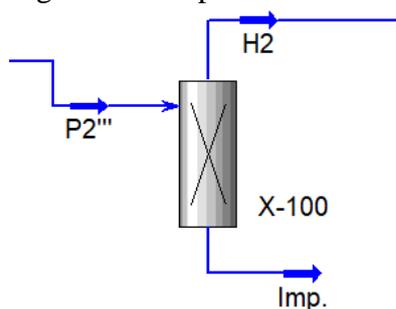
Fonte: Adaptado de Peters (2017, p. 34)

Apesar de ser extremamente essencial a etapa de regeneração do solvente utilizado na etapa de AGR, não foi realizada a etapa de purificação do solvente, visando simplificar o fluxograma de processos adotado, dando enfoque principal as etapas de beneficiamento do syngas.

Para a reforma de CO, foram empregados dois reatores catalíticos em série, representados por dois reatores de equilíbrio, obedecendo as condições da reação de deslocamento gás-água (Reação R1). Por se tratar de uma reação exotérmica, a entalpia de formação é negativa e corresponde a -41.165 kJ / mol.

Conforme Peters (2017) e Santos (2007), o vapor de água é inserido apenas no primeiro reator a 600°C e 1380 kPa, por se tratar de uma relação estequiométrica de 1:1, foi inserida inicialmente a mesma vazão molar de CO produzida no gás de síntese, desconsiderando possíveis interações químicas com os demais produtos desta síntese. Após as etapas de purificação e enriquecido, o gás encaminhado para outro processo de purificação denominado PSA, de acordo com a Figura 10.

Figura 10 – Separador de componentes empregado no *UniSim® Design*



Fonte: Autora (2021)

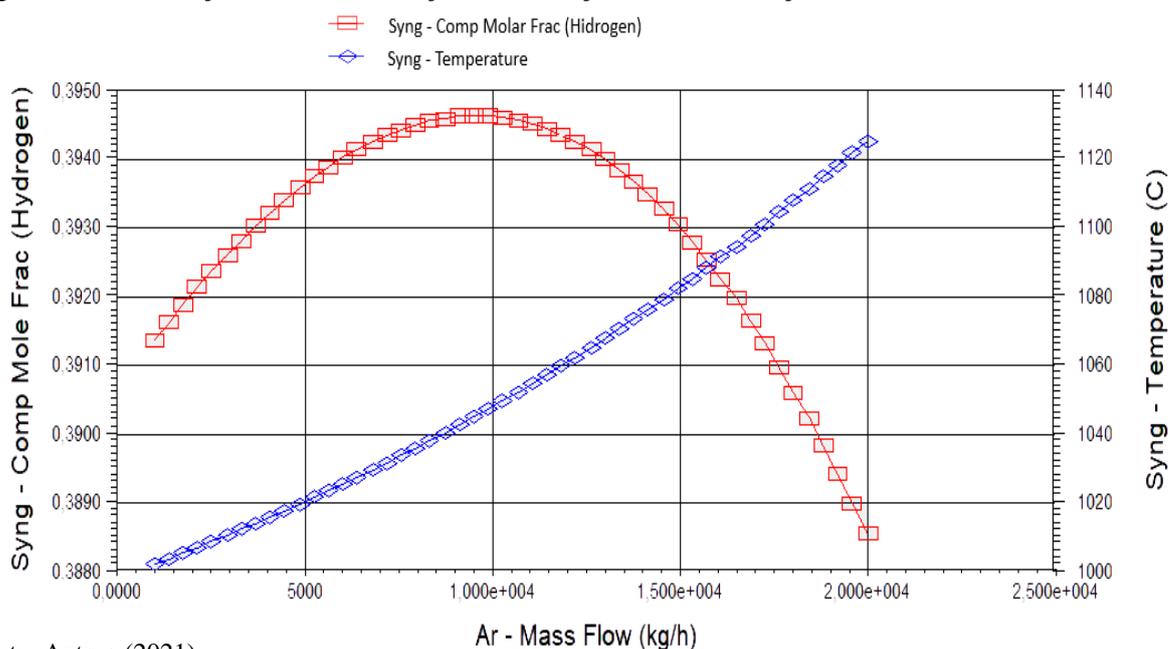
A Figura 10 apresenta unidade de PSA (Pressure Swing Adsorption), é adotada para remover o excedente de CO_2 não permitido na etapa de síntese da amônia. Esse processo foi empregado com o objetivo de produzir um produto gasoso rico em hidrogênio, com 99% de teor de pureza em base molar. O processo foi aproximado adotando um separador de componentes (*Compound Splitter*) no software *UniSim® Design*.

Em seguida o H_2 é pressurizado e encaminhado ao reator de equilíbrio para a síntese de amônia e reage com o N_2 a 500°C e 150 bar nas proporções de 3:1, conforme a reação R1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da alimentação de licor preto de $1,25 \times 10^5$ kg/h, foi desenvolvido um estudo de caso no *software UniSim® Design*, para determinar a vazão de ar necessária no processo de separação criogênica, no qual é responsável por gerar o agente gaseificante adotado no reator de gaseificação. Esse estudo se encontra disponível na Figura 11.

Figura 11 – Produção de H₂ em função da variação de alimentação de ar



Fonte: Autora (2021)

A Figura 11 estabelece que para a conversão máxima dos reagentes em H₂ (linha em vermelho), a vazão ótima de alimentação de ar deve ser entre 9×10^3 e 1×10^4 kg/h, outro destaque, é que por meio desse estudo é possível obter a temperatura ideal de operação do gaseificador (linha em azul), que foi de 1045°C. Esse valor está coerente com a simulação desenvolvida no *software Aspen Plus* por Akbari *et al.* (2018), no qual foram encontrados valores de temperatura e pressão equivalente a 1050°C e 27 bar, respectivamente. A fração molar de H₂ produzida adotando as melhores condições de vazão e temperatura gerada pelo estudo, foi de 0,3946 no produto de topo do gaseificador.

É importante ressaltar que apesar de ter sido determinada a vazão ótima de alimentação do ar no processo, houve a necessidade de aumentar essa vazão para a etapa de síntese da amônia, dessa forma, o excesso de oxigênio produzido na separação do ar é armazenado em um tanque podendo ser utilizado nas etapas anteriores a gaseificação, ou ainda, poderá ser comercializado para indústrias que utilizam essa reagente como matéria-prima. O fluxograma

obtido por meio da simulação da síntese de amônia a partir do licor preto, encontra-se disponível na Figura 12.

O fluxograma de processos, descrito na Figura 12, é composto por uma torre de destilação no qual possibilitou uma vazão de saída do produto de fundo contendo 99,9% de pureza de O₂ de 200,5 kmol/h, e uma vazão de saída de produto de topo de 841,56 kmol/h de N₂ com 99,9% de pureza. Após a etapa de aquecimento e compressão, o oxigênio entra a 272°C a 200 kPa. Também são apresentadas as etapas de gaseificação em um reator de Gibbs, a remoção de H₂S e COS do *syngas* em torre de absorção, o enriquecimento do *syngas* em H₂ pela reação de deslocamento gás-água em reatores de equilíbrio, a remoção de CO₂ em um separador de componentes e síntese de amônia que serão detalhadas nos tópicos a seguir.

5.1 Gaseificação do licor preto e purificação do gás de síntese (AGR)

Por meio das vazões de oxigênio e licor preto na etapa de gaseificação, foi obtido um gás de síntese a 1045°C e 2700 kPa, com uma vazão de saída de 6973,68 kmol/h, a composição química do produto dessa síntese é demonstrado na Tabela 5.

Tabela 6 – Composição química do gás de síntese

Componentes	Fração molar
H ₂	0,3913
CO	0,3873
H ₂ O	0,1127
CH ₄	0,0193
CO ₂	0,0653
H ₂ S	0,0232
COS	0,0001
Outros	0,0012

Fonte: Autora (2021)

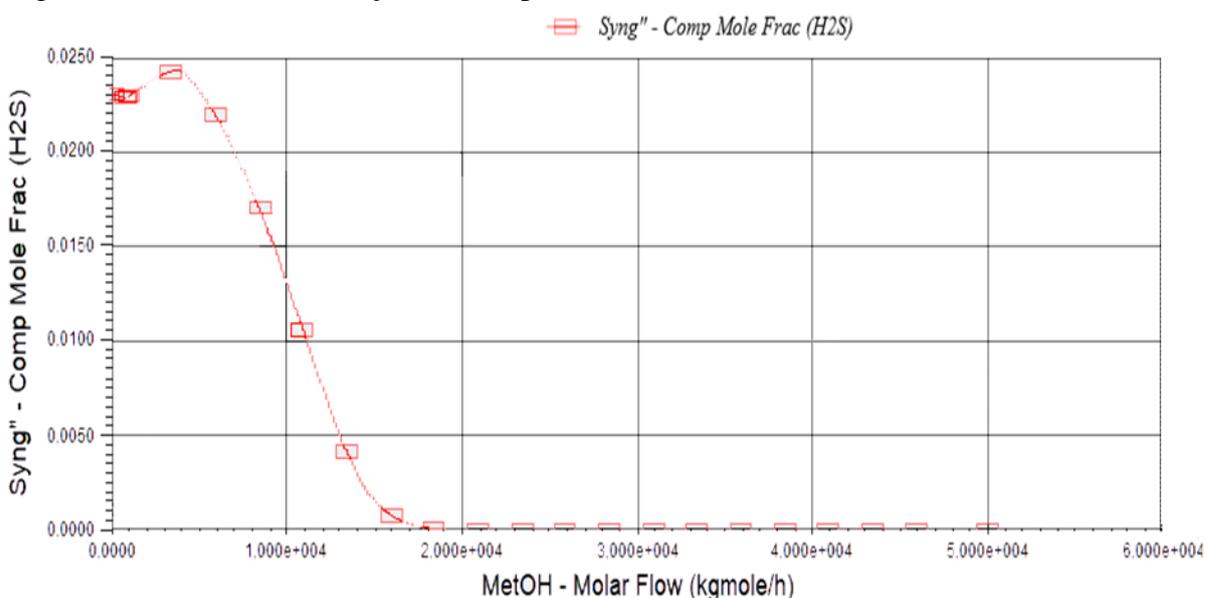
Conforme apresentado na Tabela 5, as frações molares de CO, CO₂ e H₂ foram de 0,3869, 0,0657 e 0,3913 respectivamente, esses valores foram distintos dos valores obtidos por Jafri *et al.* (2020), no qual foram encontrados valores de 0,253, 0,353 e 0,353 respectivamente, em uma simulação no *software ASPEN HYSYS*, adotando como combustível o licor preto e como agente gaseificante o O₂.

Essa discrepância pode ser explicada por meio da composição química do licor preto inserida no gaseificador, no qual não foi possível a inserção do sódio na etapa de gaseificação

deste estudo, ou ainda essa diferença pode ser ocasionada devido as condições adotadas em ambos os processos. No qual, a proporção de alimentação utilizada por Jafri *et al.* (2020), corresponde a 0,21 (kg de O₂/ kg de licor preto), enquanto que, a proporção empregada neste trabalho foi de 0,12 (kg de O₂/ kg de licor preto).

Para a limpeza do gás de síntese, foi desenvolvido o estudo apresentado pela Figura 13 com o intuito de obedecer a concentração máxima permitida de H₂S <1 ppm. A Figura 13 demonstra a relação entre a vazão do solvente e a concentração de saída de H₂S no produto de fundo e topo do absorvedor.

Figura 13 – Estudo da absorção de H₂S por meio da vazão de metanol



Fonte: Autora (2021)

Conforme a Figura 13, esse estudo estabelece que para valores acima de $1,9 \times 10^4$ kmol/h de metanol, a concentração de ácido sulfídrico no *syngas* purificado (linha em vermelho) tende a zero sendo. Porém, fez-se necessário o uso da vazão de $2,9 \times 10^4$ kmol/h de solvente para obter a concentração residual de 0,9 ppm. Após essa etapa, a vazão do gás purificado foi de 3410,76 kmol/h. Na Tabela 7 é apresentada a composição química do gás após a purificação.

Tabela 7 – Composição química em base molar do syngas purificado

Componentes	Fração molar
H ₂	0,4705
CO	0,4448
H ₂ O	0,0000
CH ₄	0,0207
CO ₂	0,0617
H ₂ S	9x10 ⁻⁷
COS	0,0000
Outros	0,0023

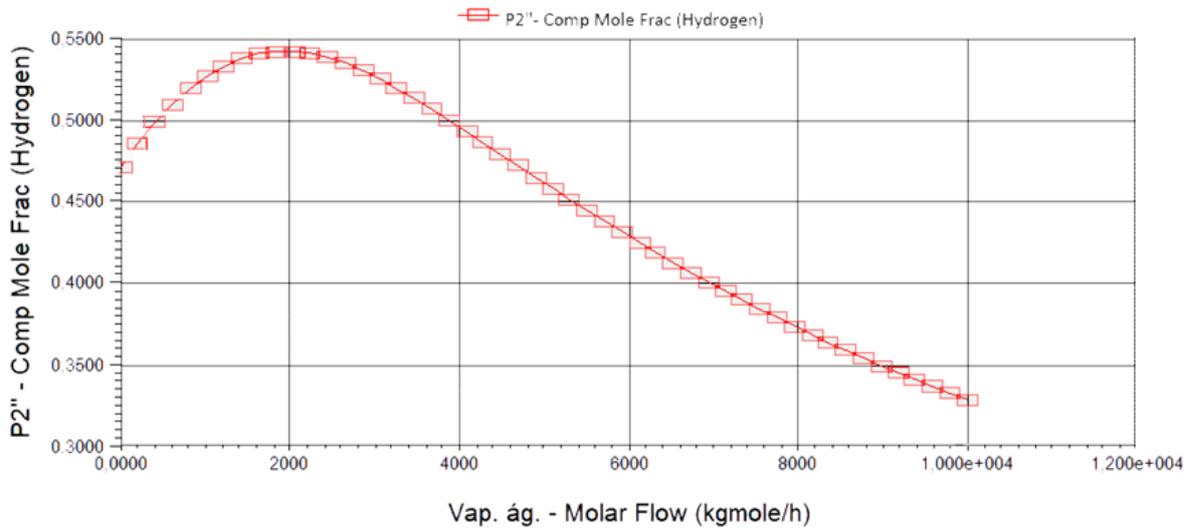
Fonte: Autora (2021)

Conforme o esperado, a Tabela 7 demonstra que na etapa de purificação do gás de sínteses, houve um aumento nas concentrações de H₂ e CO de 1,2024 e 1,1485 respectivamente. Isso ocorre porque além de promover a remoção do ácido sulfídrico, a unidade de Rectisol também promove a remoção de outros gases ácidos como o COS e o CO₂ (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

5.2 Enriquecimento de H₂ na unidade de WGS

A análise da vazão molar de vapor de água na etapa de enriquecimento em hidrogênio da corrente de *syngas* purificada foi expressa na Figura 14.

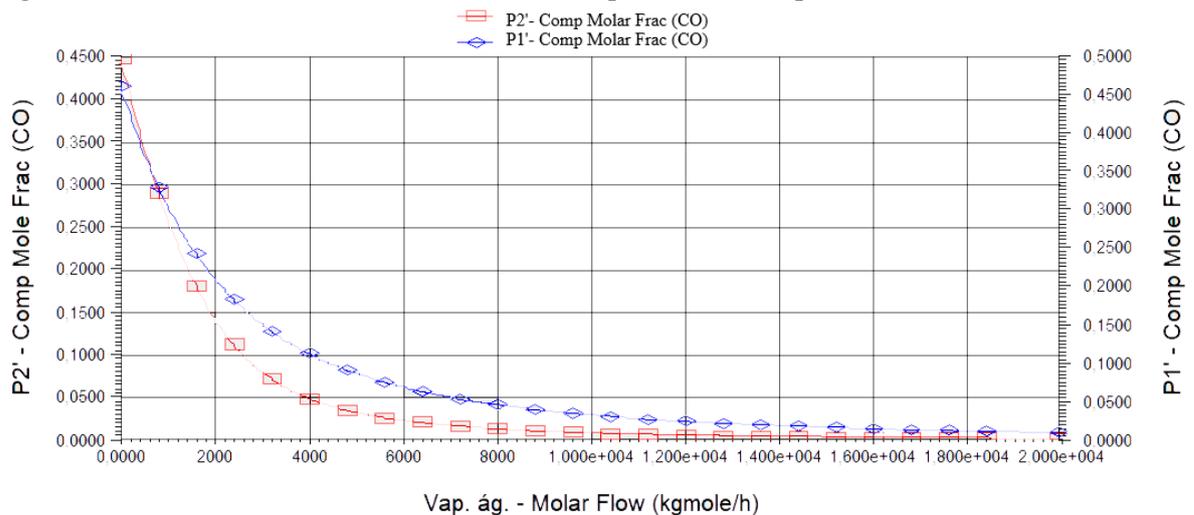
Figura 14 – Estudo da vazão de vapor para a unidade WGS



Fonte: Autora (2021)

Conforme estilizado na Figura 14, para que fosse obtida a máxima concentração de H_2 na corrente de saída (P2'') da unidade de WGS, foi utilizada a vazão de 2000 kmol/h, no qual possibilitou a fração molar de 0,5407 de hidrogênio nessa corrente. A razão de reciclo adotada foi de 0,1, pois ao aumentar esse reciclo não houve variações expressivas no aumento de hidrogênio na corrente de saída. A conversão de CO em ambos os reatores de equilíbrio foram esquematizadas na Figura 15.

Figura 15 – Conversão de CO nos reatores de equilíbrio da etapa WGS.



Fonte: Autora (2021)

De acordo com a Figura 15, é possível perceber que a fração de CO no reator 2 (linha em vermelho) é menor que no reator 1 (linha em azul), o que demonstra que o CO não convertido no reator 1 é convertido no reator 2. Segundo Raggio *et al.* (2005), isso ocorre devido

ao segundo reator operar a uma temperatura menor que o primeiro reator favorecendo a conversão de CO. A concentração residual de CO em base molar foi de 0,14. A Tabela 7 apresenta o enriquecimento do gás de síntese após dois reatores de *Shift* no *software Unisim Design*.

Tabela 8 – Composição do gás de síntese após o enriquecimento

Componentes	Fração molar
H ₂	0,5407
CO	0,1331
H ₂ O	0,0685
CH ₄	0,0166
CO ₂	0,2397
H ₂ S	9x10 ⁻⁷
COS	0,0000
Outros	0,0014

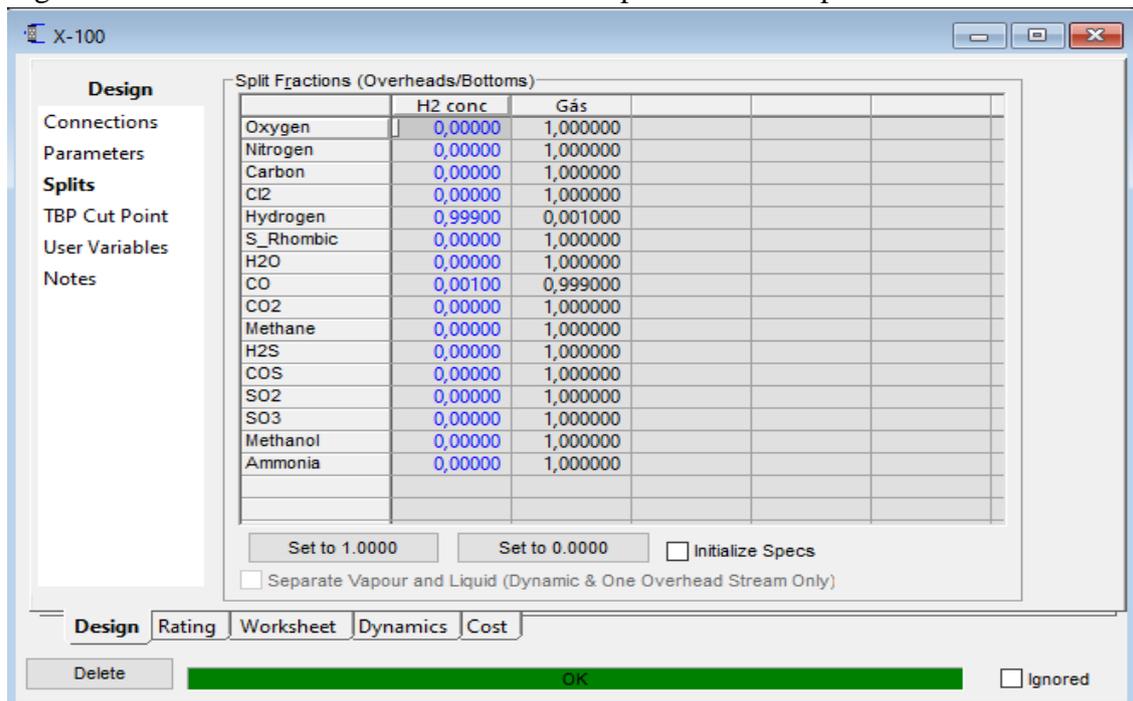
Fonte: Autora (2021)

A Tabela 7, demonstra que após o enriquecimento em H₂ ocorreu um aumento de 2,8849, isso ocorre porque a reação de deslocamento gás-água R1, além produzir H₂, também promove a geração de CO₂ como subproduto da reação (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

5.3 Remoção de CO₂ da corrente de hidrogênio

A Figura 16 apresenta as condições de saída imposta ao separador de componentes na unidade de PSA.

Figura 16 – Parâmetros de saída inseridos no separador de componentes



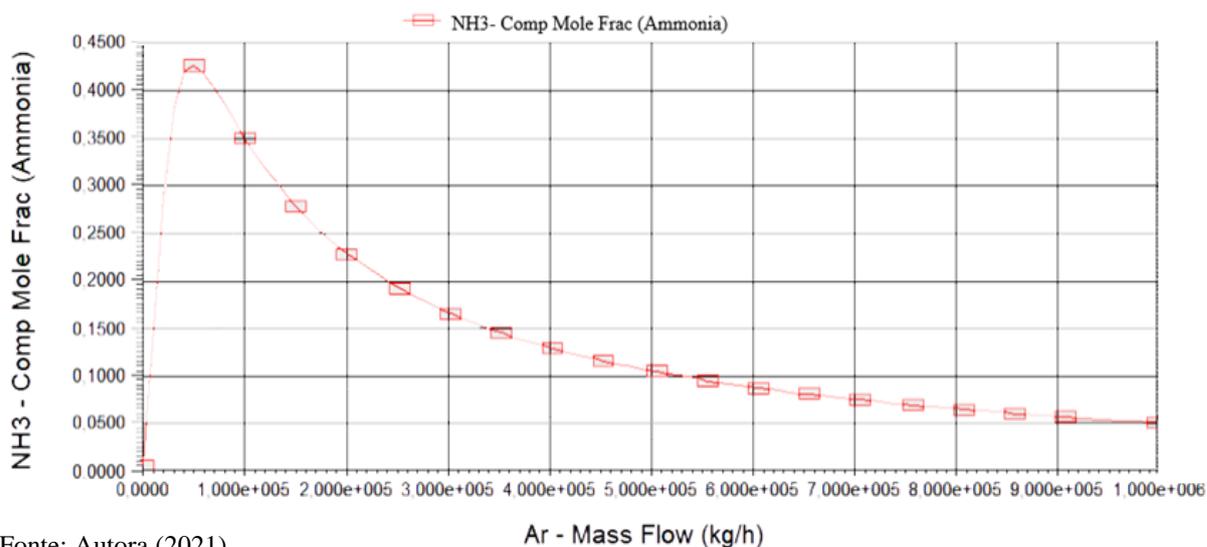
Fonte: Autora (2021)

Conforme a Figura 16, foram determinadas as condições do produto de topo do separador de componentes requeridas para a síntese de amônia, o teor de 99,9% de pureza do hidrogênio foi fixado no equipamento visando a concentração de 10 ppm de CO₂ na corrente de entrada do reator de síntese atendendo as especificações adotadas por Akbari *et al.* (2018). A vazão de saída de H₂ no separador foi de 4089 kmol/h com temperatura e pressão de 145°C e 202 kPa, respectivamente.

5.4 Síntese de amônia

Por meio da Figura 17, é possível observar o estudo da máxima concentração possível de amônia na saída do reator em função da vazão de ar na etapa de separação criogênica. Essa etapa de separação que promovia a separação do ar em O₂ e N₂ que, então, este último era encaminhado a etapa de síntese de amônia.

Figura 17 – Análise das proporções de reagentes para a síntese de amônia



Fonte: Autora (2021)

Conforme a Figura 17, a máxima fração molar produzida de amônia (linha em vermelho) corresponde nessa síntese corresponde a 0,427, no qual foi necessário a alimentação de ar na torre de destilação de 50979,78 kmol/h. A vazão de nitrogênio obtido na torre foi de 15000,0 kmol/h. A Tabela 8 apresenta a concentração final do produto obtido na saída do reator de equilíbrio.

Tabela 9 – Composição química obtida na síntese de amônia

Componentes	Fração molar
NH ₃	0,4274
H ₂	0,4240
N ₂	0,1475
Outros	1,1x10 ⁻³

Fonte: Autora (2021)

Na Tabela 9 é possível observar que existe grande concentração de reagentes na saída do reator, isso ocorre, pois na ótica de Akbari et al. (2018), para que seja atingido a conversão de 97% dos reagentes em produto, é preciso que parte da corrente de saída de produtos seja reciclada para o reator de síntese. A produção de amônia obtida em razão do licor preto utilizado foi de 0,28 kg de amônia / kg de licor preto.

Considerando uma planta operando nas condições propostas por esse trabalho, em uma jornada de 24 horas por dia, é possível uma produção média de 826 toneladas por dia de amônia. Atualmente a produção média diária de uma planta industrial típica de produção de amônia gira

entorno de 1.500 a 2.000 t / d, sua principal aplicação é na produção de fertilizantes nitrogenados (HIGMAN; VAN DER BURGT, 2019).

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio do estudo da polpação celulósica, foi possível determinar que o Brasil é vice-líder em produção de celulose e líder exportação, isso só foi possível, pois desde o fim de 2016, o país tem investido no cultivo da madeira, além de desenvolver tecnologias voltadas para a biotecnologia e engenharia genética para elevar sua receita anual de cultivo e beneficiamento da madeira. Outro destaque importante dessa pesquisa, é o fato de uma planta de celulose e papel ser auto sustentável, uma vez que os reagentes utilizados no branqueamento da celulose, são restaurados na caldeira de recuperação, além de ser possível a geração de energia elétrica por meio da combustão do licor preto.

Apesar de serem necessárias algumas modificações na planta industrial, a gaseificação permite a valorização do licor preto, dessa forma, o mesmo deixa de ser considerado como um resíduo do processo, passando a ser visto como matéria-prima para finalidades mais nobres, possibilitando a síntese de diversos produtos.

Além da remoção dos gases ácidos, a etapa de purificação do gás de síntese, permite promover a geração de outros subprodutos que possuem aplicabilidade na indústria química. Outro aspecto importante, é a possibilidade de regeneração do solvente adotado nessa técnica, o que possibilita reutilização para a remoção de gases ácidos. O metanol pode ser regenerado utilizando vapor de água, que torna extremamente vantajoso a técnica de remoção dos gases ácidos utilizando o Rectisol.

Na unidade de criogenia, é possível a separação tanto do O_2 , quanto do N_2 contendo uma pureza de 99.99% em ambas as correntes de saída do destilador. O oxigênio atua como comburente na gaseificação, enquanto que o nitrogênio atua como reagente na síntese de amônia, ou ainda como líquido refrigerante em sistemas de troca de calor. Além da obtenção de amônia, que é o foco principal deste trabalho, o H_2S poderá ser direcionado para uma planta Claus visando a recuperação de enxofre, e o CO_2 pode atuar como reagente na produção de ácido carbônico e gelo seco, ou ainda inserido em bebidas gaseificadas.

Desta forma, ao adotar um sistema de gaseificação integrado a indústria de celulose e papel, é possível potencializar o aproveitamento máximo de todos os produtos dessa síntese, além de diminuir as emissões de gases de efeito estufa, e de promover a possibilidade de lucro da indústria, que poderá optar pelo beneficiamento de outros produtos, ou a venda como matéria-prima para outras indústrias disponíveis no mercado.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Implementação de uma planta Claus, utilizando o ácido sulfídrico produzido na gaseificação do licor preto como matéria-prima neste processo.
- ✓ Avaliação econômica do processo
- ✓ Simular uma planta de gelo seco a partir do dióxido de carbono obtido na unidade PSA.
- ✓ Estimar o ganho econômico da recuperação e comercialização dos gases ácidos.
- ✓ Simular a uma unidade de absorção de CO₂.
- ✓ Estimar a quantidade de catalisador necessário para a síntese de amônia.

REFERÊNCIAS

AKBARI, M.; OYEDUN, A. O.; KUMAR, A. Ammonia production from black liquor gasification and co-gasification with pulp and waste sludges: A techno-economic assessment: a techno-economic assessment. **Energy**, [S. l.], v. 151, p. 133-143, 2018. Mensal. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S036054421830464X?via%3Dihub>.

Acesso em: 21 nov. 2020.

ARAUJO, Paula B. de. **Simulação e análise da utilização de CO₂ emitido por termelétrica NGCC: biofixação por microalga, gaseificação e síntese de amônia**. 2016. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Curso de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://tpqb.eq.ufrj.br/download/simulacao-e-analise-da-utilizacao-de-co2-emitido-por-termeletrica-ngcc.pdf>. Acesso em: 27 abr. 2021.

BALAT, M. *et al.* Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. **Energy Conversion and Management**, Amsterdam, v. 50, n. 12, p. 3158-3168, 2009. Disponível em:

https://www.researchgate.net/publication/222422840_Main_routes_for_the_thermo-conversion_of_biomass_into_fuels_and_chemicals_Part_2_Gasification_systems. Acesso em: 12 set. 2020.

BRANDÃO, A. B. B. **O uso do licor negro como fonte de energia para uma indústria de polpa e papel**. 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Industrial Madeireira) – Universidade Federal do Paraná. Departamento de Engenharia e Tecnologia Florestal do Curso de Engenharia Industrial Madeireira, Curitiba, 2015. Disponível em: [https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/45031/ANNA%20BEATRIZ%20BENCKE%20BRANDAO.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=Algumas%20propriedades%20f%C3%ADsicas%20do%20licor,t%C3%A9rmica%20\(THOMPSON%2C%202007\)](https://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/45031/ANNA%20BEATRIZ%20BENCKE%20BRANDAO.pdf?sequence=1&isAllowed=y#:~:text=Algumas%20propriedades%20f%C3%ADsicas%20do%20licor,t%C3%A9rmica%20(THOMPSON%2C%202007)). Acesso em: 28 set. 2020.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 8/1990. **Diário Oficial da União**: Seção 1, Brasília, DF, p. 25539, 28 de dezembro de 1990. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=277702>. Acesso em: 01 dez. 2020.

CASTRO, H. F. **Processos químicos industriais II: papel e celulose**. Apostila. Lorena: Universidade de São Paulo, 2009. Disponível em: <https://sistemas.eel.usp.br/docentes/arquivos/5840556/434/apostila4papelecelulose.pdf>. Acesso em: 04 nov. 2020.

CHAGAS, A. P. A síntese da amônia: alguns aspectos históricos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 1, p. 240-247, 2007. Disponível em: https://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000100039. Acesso em: 04 nov. 2020.

COUPER, J. R. *et al.* **Chemical process equipment: selection and design**. 2. ed., Amsterdam: Elsevier, 2010.

CRUZ, F. E. **Produção de hidrogênio em refinarias de petróleo: avaliação exergetica e custo de produção.** 2010. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3150/tde-17082010-123008/publico/Dissertacao_Flavio_Eduardo_da_Cruz.pdf. Acesso em: 20 out. 2020.

DOMENICO, M. **Gaseificação de carvão mineral brasileiro na presença de ortossilicato de lítio visando a produção aumentada de hidrogênio.** 2013. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/122608>. Acesso em: 20 out. 2020.

FAVARO, J. S. C. **Estudos de polpação kraft, branqueamento e refino de Eucalyptus grandis X Eucalyptus urophylla.** 2015. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2015. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/132735/000855548.pdf?sequence=1>. Acesso em: 14 set. 2020.

FOELKEL, C. As biorrefinarias integradas no setor brasileiro de fabricação de celulose e papel de eucalipto. **Eucalyptus Online Book & Newsletter**, [S. l.], n. 7, 2015. Disponível em: https://www.eucalyptus.com.br/eucaliptos/PT29_BiorrefinariasCelulosePapel.pdf. Acesso em: 14 set. 2020.

FONTES, L. PORTAL O TEMPO. **MPMG multa Cenibra em R\$ 1,5 milhão por danos ambientais no Vale do Aço.** Belo Horizonte: O TEMPO, 2020. Disponível em: <https://www.otempo.com.br/cidades/mpmg-multa-cenibra-em-r-1-5-milhao-por-danos-ambientais-no-vale-do-aco-1.2384369#:~:text=O%20Minist%C3%A9rio%20P%C3%BAblico%20de%20Minas,R%24%201%2C5%20milh%C3%A3o>. Acesso em: 10 set. 2020.

GIUNTA, P.; AMADEO, N.; LABORDE, M. Simulation of a low temperature water gas shift reactor using the heterogeneous model/application to a PEM fuel cell. **Journal of Power Sources**, Amsterdam, v. 156, n. 2, p. 489-496, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775305007780?via%3Dihub>. Acesso em: Acesso em 20 out. 2020.

HIGMAN, C.; VAN DER BURGT, M. Gasification. 2. ed., United Kingdom: Elsevier, 2008.

HOFFMAN, Z. **Simulation and economic evaluation of coal gasification with sets reforming process for power production.** 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Louisiana State University. The Department of Chemical Engineering, Baton Rouge, 2005. Disponível em: https://digitalcommons.lsu.edu/gradschool_theses/2269. Acesso em: 14 set. 2020.

HOLMLUND, K.; PARVIAINEN, K. **Evaporation of black liquor.** In: GULLICHSEN, J.; FOGELHOLM, C. J. Chemical Pulping. Book 6B. Atlanta: TAPPI Press, 1999. p. 396-417.

INDÚSTRIA DE ÁRVORES BRASILEIRAS. Departamento de Pesquisas e Estudos Econômicos. **Papel e Celulose**. Apostila. Osasco: Banco Bradesco, 2019. Disponível em: https://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf. Acesso em 20 out. 2020.

INTERNACIONAL ENERGY AGENCY. **Bioenergy** – black liquor gasification. Summary and conclusions from the IEA Bioenergy. 2007. Disponível em: <https://www.ieabioenergy.com/wp-content/uploads/2013/10/Black-Liquor-Gasification-summary-and-conclusions1.pdf>. Acesso em: 14 set. 2020.

Jafri, Y. *et al.* Performance of a pilot-scale entrained-flow black liquor gasifier. **Energy Fuels**, [S. l.], 2016, 30, 3175-3185. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.energyfuels.6b00349>. Acesso em 20 abr. 2021.

KALTSCHMITT, M.; HOFBAUER, H.; HARTMANN, H. (ed.). **Energie aus biomasse: Grundlagen, Techniken und Verfahren**. Berlin: Springer Verlag, 2001.

KLOCK, U.; ANDRADE, A. S.; HERNANDEZ, J. A. **Manual didático polpa e papel**. 3. ed., Curitiba: UFPR, 2013. Disponível em: <http://www.madeira.ufpr.br/disciplinasklock/polpaepapel/manualpolpa2013.pdf>. Acesso em: 14 set. 2020.

LAGE, B. Diário do Aço. **Cenibra será penalizada por crime ambiental**. 2020. Disponível em: <https://www.diariodoaco.com.br/noticia/0075999-cenibra-sera-penalizada-por-crime-ambiental#:~:text=%E2%80%9CN%C3%B3s%20n%C3%A3o%20fomos%20comunicados%20e,para%20identificar%20se%20est%C3%A1%20vazando>. Acesso em: 16 out. 2020.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84. ed., Boca Raton: Crc Press, 2003-2004. 2475 p. Disponível em: http://fap.if.usp.br/~jhsevero/Fisica_Experimental_C_Semestral_2020/crc.pdf. Acesso em: 02 abr. 2021.

NAYAK-LUKE, R. M.; BAÑARES-ALCÁNTARA, R. Long-term energy storage: what is the need and is ammonia a solution? **Computer Aided Chemical Engineering**, Amsterdam, v. 44, p. 1843-1848, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444642417503025?via%3Dihub>. Acesso em: 19 out. 2020.

OLAJIRE, A. A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications – a review. **Energy**, Amsterdam, v. 35, n. 6, p. 2610-2628, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544210000848>. Acesso em: 21 out. 2020.

ONU NEWS. **FAO**: produção de fibra de celulose no Brasil cresceu 7% em 2018. [S.l.], 2019. Disponível em: <https://news.un.org/pt/story/2019/12/1698801>. Acesso em: 21 nov. 2020.

PERISSOTO, D. O. **Estudo comparativo das propriedades químicas de polpas kraft convencionais e mcc de eucalipto**. 2005. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Química, Curitiba, 2005. Disponível em: http://www.if.ufrj.br/biolig/art_citados/Estudo%20comparativo%20das%20propriedades%20qu%C3%ADmicas%20de%20polpas%20Kraft%20convencionais%20e%20MCC%20de%20eucalipto.pdf. Acesso em: 21 nov. 2020.

PIOTTO, Z. C. **Eco-eficiência na indústria de celulose e papel** - estudo de caso. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003. Disponível em: <http://docplayer.com.br/5202645-Eco-eficiencia-na-industria-de-celulose-e-papel-estudo-de-caso.html>. Acesso em: 19 out. 2020.

QIAN, F. *et al.* An advanced cryogenic air separation process based on self-heat recuperation for CO₂ separation. **Energy Procedia**, Amsterdam, v. 61, p. 1673-1676, 2014. Disponível em: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S1876610214032184?token=887C843D028DE979D1607E47A6018684951DF732675DAA40B788C081647A01F3A25077566ABDCD994CA15E94586C1B95>. Acesso em: 19 out. 2020.

RAGGIO, G. *et al.* Coal gasification pilot plant for hydrogen production. Part B: syngas conversion and hydrogen separation, Second International Conference on Clean Coal Technologies for Our Future, **Castiadas**, Sardinia, Italy, 10-12 May 2005.

RAMDIN, M. *et al.* Solubilities of CO₂, CH₄, C₂H₆, and SO₂ in ionic liquids and Selexol from Monte Carlo simulations. **Journal of Computational Science**, Amsterdam, v. 15, p. 74-80, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1877750315300168?via%3Dihub>. Acesso em: 14 set. 2020.

REIMERT, R.; SCHAUB, G. **Gas production**. In: Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. 5. ed., v. A12. Weinheim: Wiley-VCH, 1989. Disponível em: <https://www.pdfdrive.com/ullmanns-encyclopedia-of-industrial-chemistry-e184052072.html>. Acesso em: 14 set. 2020.

SANTI, T. 50 anos ABTCP: a história dos 50 anos da ABTCP é dos apaixonados pelo setor e pela associação. **Revista O Papel**, São Paulo, n. 1, p. 22-34, 2017. Disponível em: http://www.abaf.org.br/wp-content/uploads/2017/02/O-papel_50-anos-abtcp.pdf. Acesso em: 20 out. 2020.

SANTOS, Paulo Renato dos. **Análise termodinâmica de um sistema de cogeração com gaseificação do licor preto**. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Área de Concentração Sistema de Processos Químicos e Informática, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. Cap. 8. Disponível em: http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/266304/1/Santos_PauloRenatodos_M.pdf. Acesso em: 15 nov. 2020.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1977.

SMITH, A. R.; KLOSEK, J. A review of air separation technologies and their integration with energy conversion processes. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 70, n. 2, p. 115-134, 2001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838200100131X>. Acesso em: 21 out. 2020.

SUES, A.; JURASCIK, M.; PTASINSKI, K. Exergetic evaluation of 5 biowaste-to-biofuels routes via gasification. **Energy**, Amsterdam, v. 35, n. 2, p. 996-1007, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544209002424?via%3Dihub>. Acesso em: 29 out. 2020.

PETERS, S. R. **Análise da produção do hidrogênio a partir da cogaseificação do carvão mineral e casca de arroz no software UniSim® Design**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2017.

TUTUS, A.; ATEŞ, S.; DENİZ, I. Pulp and paper production from Spruce wood with *kraft* and modified *kraft* methods. **African Journal of Biotechnology**, Sapele, v. 9, n.11, p. 1648-1654, 2010. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/228371160_Pulp_and_paper_production_from_Spruce_wood_with_kraft_and_modified_kraft_methods. Acesso em: 30 out. 2020.

YOUNESI, H.; NAJAFPOUR, G; MOHAMED, A. R. Liquid fuel production from synthesis gas via fermentation process in a continuous tank bioreactor (CSTBR) using *Clostridium ljungdahlii*. **Iranian Journal of Biotechnology**, Tehran, v. 4, n. 1, p. 45-53, 2006. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/235257465_Liquid_fuel_production_from_synthesis_gas_viafermentation_process_in_a_continuous_tank_bioreactorCSTBR_using_Clostridium_ljungdahlii. Acesso em: 12 set. 2020.

ZHANG, A. *et al.* Investigation on initial stage of rapid pyrolysis at high pressure using Taiheiyo coal in dense phase. **Fuel**, Amsterdam, v. 81, n. 9, p. 1189-1197, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236102000170>. Acesso em: 16 set. 2020.