

DESCARBONIZAÇÃO ATRAVÉS DO PROCESSO CLORO-ÁLCALI: MODELAGEM DE UMA CÉLULA DE MEMBRANA COM ASPEN PLUS™

Jonatas de Oliveira Souza Cavalcante¹; Fernando Luiz Pellegrini Pessoa²; Jose Luis Goncalves de Almeida³

¹ Mestrando em Mestrado profissional em desenvolvimento sustentável; Centro de Competências em Hidrogênio Verde; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador - BA; jonatas.cavalcante@fbter.org.br

² Professor Doutor; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador - BA; fernando.pessoa@fieb.org.br

³ Professor Doutor; Centro Universitário SENAI CIMATEC; Salvador - BA; jose.almeida@fieb.org.br

RESUMO

Em resposta à crescente necessidade global por descarbonização e sustentabilidade, o H₂ verde produzido pelo processo cloro álcali se destaca como um candidato promissor. Utilizando o Aspen Plus™, foi desenvolvida uma modelagem de uma célula de membrana do processo cloro-álcali. Os resultados sugerem que a simulação consegue representar um sistema real, e evidenciam a relevância do balanceamento de cargas em sistemas induzidos, como a eletrólise. A produção estequiométrica foi quase alcançada, com uma pequena variação devido à perda de Cl₂ na purga da salmoura esgotada. Além disso, as concentrações de NaOH e NaCl na corrente de NaOH estavam dentro do esperado. No entanto, a simulação atual ainda possui limitações, como a ausência de um sistema de tratamento de salmoura como também do cálculo de consumo da energia elétrica para a realização da eletrólise.

PALAVRAS-CHAVE: Processo cloro-álcali; Célula de membrana; Modelagem e simulação com Aspen Plus™.

1. INTRODUÇÃO

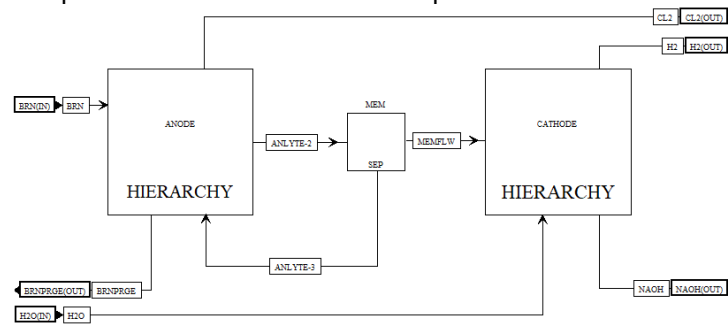
O Acordo de Paris e os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da ONU, ambos adotados em 2015, têm impulsionado a necessidade global de sustentabilidade e descarbonização. Estes acordos estabelecem metas para limitar o aquecimento global e promover um mundo mais justo e próspero, exigindo a adoção de tecnologias limpas e práticas industriais responsáveis. Neste contexto desafiador, a descarbonização surge como um pilar essencial para a comunidade global, exigindo a implementação de tecnologias limpas, fontes de energia renováveis e práticas industriais responsáveis.^{1,2}

O H₂ limpo é uma solução auspiciosa para a descarbonização em vários setores, onde o processo cloro álcali, que realiza a eletrólise da salmoura de NaCl, quando alimentado com fontes de energia limpas, é um método promissor para auxiliar na descarbonização, visto o seu potencial de reduzir as emissões de CO₂ e agregar valor ao H₂ produzido. As células de membrana, uma das principais tecnologias do processo cloro álcali, são especialmente mais relevantes devido à sua eficiência energética e menor impacto ambiental.^{3,4}

A partir disso, é evidente a necessidade de uma análise aprofundada do processo cloro álcali sendo a modelagem uma ferramenta valiosa para estudar o comportamento de um processo e avaliá-lo sob diferentes condições operacionais. Para isso, o Aspen Plus™ possui grande destaque nesta área devido a sua aplicabilidade ampla e generalista, seus modelos personalizáveis e a integração com outros softwares. Desta forma, o objetivo deste estudo é produzir um modelo para uma célula de membrana do processo cloro álcali utilizando o Aspen Plus™.⁵

2. METODOLOGIA

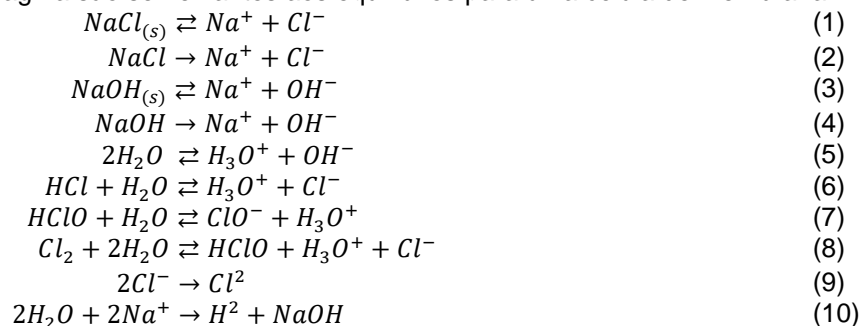
Seguindo o fluxograma na Figura 1, a corrente de 100 kg/h de salmoura de NaCl à 27%, 60°C e 1 bar entra pelo lado do ânodo, onde a temperatura sobe para 88°C e a pressão para 1,09 bar em um reator estequiométrico, gerando Cl₂ que é separado através de um *flash*. A membrana foi representada por um separador matemático, ela retém a maior parte do anólito, permitindo apenas a passagem de Na⁺, parte da H₂O e uma fração mínima de Cl⁻, o que equivale a uma concentração máxima de 0,02% na corrente de NaOH. Finalmente, o fluxo que atravessa a membrana chega ao cátodo, onde a temperatura se mantém em 88°C, mas a pressão cai para 1,05 bar em outro reator estequiométrico, produzindo H₂, que também é separado por um *flash*, e NaOH, que mantém sua concentração de 32% a partir da alimentação de H₂O de reposição à 25°C e 1 bar, com alimentação inicial de 20 kg/h.^{6,7}

Figura 1. Hierarquia da célula de membrana do processo cloro álcali no Aspen Plus™.


O modelo adotado foi o ENRTL-RK, uma fusão do modelo NRTL para eletrólitos assimétricos, que interpreta eficazmente fases líquidas de eletrólitos não ideais, e a equação de estado de Redlich-Kwong, que descreve corretamente fases gasosas. Adicionalmente, a lei de Henry foi aplicada a todos os gases presentes no sistema, com o objetivo de considerar a solubilidade deles na fase líquida.⁶

A fim de reduzir o grau de liberdade da modelagem, foram empregadas cinco especificações de design. As duas primeiras balanceiam as cargas do sistema, usando a conversão das Equações 9 e 10 como variáveis manipuladas, a terceira lida com a concentração de NaCl na corrente de NaOH através do fluxo de Cl⁻ na membrana, e as duas últimas garantem a concentração de 32% do NaOH na saída através da manipulação do fluxo de H₂O que passa pela membrana e da corrente de H₂O de reposição no lado do cátodo.

Para que fosse possível usar as especificações de design, foram aplicadas estratégias que asseguram a precisão e representatividade dos processos simulados. Por isso, foram aplicadas as reações de dissolução e dissociação do NaCl (Equações 1 e 2) e do NaOH (Equações 3 e 4), assim como as equações de equilíbrio para a auto hidrólise da H₂O (Equação 5), ionização do HCl (Equação 6) e do HClO (Equação 7) em H₂O, formação do HClO (Equação 8), além das reações de formação do Cl₂ (Equação 9) e do NaOH e H₂ (Equação 10). As reações de 1 a 8 e as constantes de equilíbrio das Equações de 1 a 4 foram baseadas nas equações usadas em um modelo disponível na plataforma *knowledgecenter*, onde assumiu-se que os equilíbrios para uma célula de diafragma são semelhantes aos equilíbrios para uma célula de membrana.^{7,8}



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O resultado das vazões mássicas da simulação, em kg/h, pode ser encontrado na Tabela 1.

Tabela 1. Resultado das vazões mássicas da simulação.

	BRN	BRNPRGE	CL2	H2	H2O	NAOH
H2O	73,00	38,85	5,62	1,77	20,00	38,58
NACL	0	0	0	0	0	0
CL2	0	1,73E-02	16,05	0	0	0
H2	0	0	0	4,55E-01	0	2,22E-03
NAOH	0	0	0	0	0	0
NA+	10,62	1,84E-01	0	0	0	10,44
H3O+	5,18E-07	4,87E-03	0	0	3,81E-08	5,33E-15
HClO	0	1,34E-02	4,70E-17	0	0	0
HCL	6,45E-18	9,44E-10	1,43E-06	1,71E-19	0	5,43E-28
CLO-	0	1,87E-07	0	0	0	0
CL-	16,38	2,93E-01	0	0	0	6,87E-03
OH-	4,63E-07	8,30E-11	0	0	3,41E-08	7,72
NAOH(S)	0	0	0	0	0	0
NACL(S)	0	0	0	0	0	0

Analisando a Tabela 1, é possível perceber que os *flashes* desempenharam um papel eficiente na separação dos gases, a existência de frações gasosas em linhas líquidas e frações líquidas nas linhas gasosas sugerem que a simulação de fato está representando um sistema real.

Também é interessante destacar a possibilidade de verificar se houve ou não precipitação no sistema, para este caso, como as frações dos compostos sólidos é nula para todas as correntes, isso significa que não houve precipitação.

Foi possível identificar que para cada 1 kg de Cl_2 foram produzidos aproximadamente 0,028 kg de H_2 e 1,13 kg de NaOH , o que está muito próximo da produção estequiométrica 1 para 0,028 para 1,128 kg. O motivo dessa diferença está na fração de Cl_2 perdida na purga da salmoura esgotada. Algo interessante de destacar é que essas proporções só foram alcançadas após o balanceamento das cargas da alimentação dos reatores. Isso ocorre porque o processo de eletrólise impulsiona uma reação não espontânea, desequilibrando o sistema. No entanto, o sistema tende intrinsecamente ao equilíbrio. Portanto, é crucial a utilização da especificação de design para definir essa condição de contorno.

Além disso, também foi possível verificar a concentração de NaOH e de NaCl na corrente de NaOH , que foram de aproximadamente 31,99% e 0,0199%.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir do que foi apresentado, é possível perceber indicativos de que a simulação está representando um sistema real de uma célula de membrana do processo cloro álcali. Os resultados da simulação demonstraram a eficácia das células de membrana e a relevância do balanceamento de cargas no sistema. A produção estequiométrica foi quase alcançada, com uma pequena variação devido à perda de Cl_2 na purga da salmoura esgotada. Além disso, as concentrações de NaOH e NaCl na corrente de NaOH estavam dentro do esperado.

No entanto, é importante ressaltar que a simulação atual possui limitações. Ainda não foi incorporado um sistema de tratamento de salmoura, além disso, a simulação atual não calcula o consumo de energia elétrica para a realização da eletrólise, sendo ambos fatores chaves para a análise técnica, econômica e ambiental do processo. Portanto, essas são as áreas em que os esforços futuros serão concentrados, com o objetivo de aprimorar a precisão e a aplicabilidade da simulação.

Agradecimentos

Quero expressar minha profunda gratidão aos professores e doutores Jose Luis Goncalves de Almeida e Fernando Luiz Pellegrini Pessoa, cuja orientação e dedicação desempenha um papel crucial no desenvolvimento da minha dissertação, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste estudo e ao Centro Universitário SENAI CIMATEC, que além de ter sido fundamental no meu desenvolvimento profissional, também fornece apoio financeiro através do centro de competências em hidrogênio verde.

5. REFERÊNCIAS

- ¹ UNFCCC. *The Paris Agreement*, 2015.
- ² UNITED NATIONS. *Sustainable Development Goals, United Nations*, 2015.
- ³ GUARIEIRO, L. *et al. Technological Perspectives and Economic Aspects of Green Hydrogen in the Energetic Transition: Challenges for Chemistry*, 2022.
- ⁴ SCHERPBIER, E. L. J.; EERENS, H. C. *Decarbonisation Options for the Dutch Chlor-Alkali Industry*, 2021.
- ⁵ ASPENTECH. *Aspen Plus™*, 2022.
- ⁶ DU, F. *et al. Sodium Hydroxide Production from Seawater Desalination Brine: Process Design and Energy Efficiency*, 2018.
- ⁷ MILLET, P. *Electrochemical membrane reactors*, Current Trends and Future Developments on (Bio)Membranes, p. 285–313, Elsevier, 2023.
- ⁸ ASPENTECH. *How to Model a Simple Chlor-Alkali Cell Using the RStoic Block*, Knowledgecenter, 2020.