



Simulação da reciclagem química, via pirólise, da fração plástica de RSU

**Vitor Cordeiro Pereira
Thyago Andrade da Silva**

Trabalho de Conclusão de Curso

Orientadores

Profa. Ana Mehl, D Sc.

Prof. Argimiro R. Secchi, D Sc.

Profa. Júlia Pancini de Oliveira, M Sc.

Agosto de 2021

SIMULAÇÃO DA RECICLAGEM QUÍMICA, VIA PIRÓLISE, DA FRAÇÃO PLÁSTICA DE RSU

Vitor Cordeiro Pereira

Thyago Andrade da Silva

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de graduação em Engenharia Química.

Aprovado por:

Sidney Martins, Msc.

Roymel Rodriguez Carpio, Dsc.

Orientado por:

Prof^a Ana Mehl, DSc

Prof Argimiro R. Secchi, DSc

Prof^a Júlia Pancini de Oliveira, MSc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

Agosto de 2021

Pereira, Vitor Cordeiro.

Da Silva, Thyago Andrade.

Simulação da reciclagem química, via pirólise, da fração plástica de RSU/ Vitor Cordeiro Pereira e Thyago Andrade da Silva. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2021.

x, 93 p.;il.

(Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2021.

Orientadores: Ana Mehl, Argimiro R. Secchi e Júlia Pancini de Oliveira.

1. Plásticos. 2. Pirólise. 3. Reciclagem 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Ana Mehl, Argimiro R. Secchi e Júlia Pancini de Oliveira. I Simulação da reciclagem química, via pirólise, da fração plástica de RSU.

“Os cientistas estudam o mundo como ele é, enquanto os engenheiros criam um mundo como ele nunca havia sido”.

Theodore Von Kármán.

Agradecimentos

Vitor Cordeiro

Primeiramente agradeço a Deus pela maravilhosa dádiva da vida e por seu infinito amor e misericórdia comigo, sem isso, nada seria.

Agradeço aos meus pais por todo o apoio, instrução, carinho e amizade que recebi durante toda a minha vida. Obrigado por me mostrarem que o caminho da educação, do respeito e da ética sempre serão a escolha certa.

A minha querida esposa por estar ao meu lado desde o começo desta jornada, independentemente das circunstâncias. Obrigado por ser a calma em momentos de turbulência e incertezas, sinta-se parte disso, pois tu és.

Aos diversos amigos que fiz durante essa caminhada, por tanto contribuírem para meu desenvolvimento pessoal e poder enxergar que nada disso fará sentido se não for para deixar meu legado no coração de cada um de vocês.

Por último, a todos os professores que contribuíram para minha formação até aqui, que com seus ensinamentos me ajudaram a ter esperança e ambição em um mundo melhor.

Thyago Andrade

Agradeço primeiramente a Deus pela benção da saúde que me possibilitou a ter forças para atingir meus objetivos pessoais e profissionais. Por toda a proteção espiritual e amor que sempre me rondaram.

Ao meu pai Nilson Alves da Silva, a minha mãe Rita de Cassia Andrade da Silva e a minha irmã Lhyvia Andrade da Silva que sempre foram meu porto seguro. Nunca me deixaram desistir dos meus sonhos e sempre forneceram um ambiente familiar saudável que proporcionou estabilidade emocional para que eu conseguisse atingir minhas metas.

Aos meus colegas de faculdade que me acompanharam durante todos esses anos de graduação e nunca me deixaram sozinho em meio as minhas dúvidas e frustrações. Sempre proporcionaram um ambiente acolhedor e me deram forças para os estudos por meio da admiração que tenho por eles.

Aos meus amigos de vida que sempre estiveram presentes nos piores e nos melhores momentos, nunca desacreditando de mim e sempre me incentivando a ser sempre a minha melhor versão.

Aos mestres que me acompanharam e orientaram durante a graduação sempre mostrando o melhor lado da engenharia e o como podemos fazer a diferença para um mundo melhor dentro da profissão. Levarei cada ensinamento por toda a vida e honrarei o título de engenheiro sempre visando tornar o mundo um lugar mais próspero por meio da tecnologia.

Agradeço a Associação Atlética Acadêmica Escola Politécnica pela oportunidade de aprender e trabalhar em prol do esporte universitário. Sem dúvidas foi uma jornada de grande crescimento pessoal e profissional que me possibilitou alcançar as vitórias profissionais de início de minha carreira.

Resumo do Trabalho de conclusão de curso apresentada à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química.

SIMULAÇÃO DA RECICLAGEM QUÍMICA, VIA PIRÓLISE, DA FRAÇÃO PLÁSTICA DE RSU

Vitor Cordeiro Pereira

Thyago Andrade da Silva

Agosto de 2021

Orientadores: Profa. Ana Mehl, DSc.

Prof. Argimiro R. Secchi, DSc.

Profa. Júlia Pancini de Oliveira, MSc.

A reciclagem plástica segue sendo um tema muito atual em todo o mundo. Inúmeras são as formas de se reciclar o plástico pós-consumo e, dependendo do método utilizado, um grande leque de possibilidades para produtos se abre. Uma das alternativas para uma reciclagem ambientalmente controlada e que gera produtos de alto valor de mercado é a pirólise catalítica que pode contribuir significativamente para a gestão dos resíduos plásticos urbanos uma vez que uma vasta gama de plásticos pode ser reciclada pelo método. Em comparação a métodos mais tradicionais de reciclagem, a reciclagem química ainda não está tão bem estabelecida ao redor do mundo, o que evidencia oportunidades no setor. Com isso, o presente trabalho visou avaliar uma planta com pirólise catalítica em leito fluidizado da fração plástica do resíduo sólido urbano, utilizando para isso o software Aspen Plus. Como principais resultados, obteve-se três correntes de produto, sendo uma corrente com >99 % (m/m) de compostos aromáticos, outra com >99 % (m/m) de compostos parafínicos e uma mistura composta exclusivamente por compostos naftênicos e olefínicos, com composição mássica respectivamente de 17 % (m/m) e 83 % (m/m). Quanto à análise energética do processo, foi possível observar que a queima do coque gerado na pirólise mais cerca de 4,8% (m/m) dos Leves gerados foram suficientes para suprir a demanda energética do reator de pirólise. Além disso, a partir da análise pinch foi possível verificar que o processo modelado apresentou consumo mínimo de utilidades frias e quentes de respectivamente ~4 MW e ~1 MW.

Índice

Capítulo I – Introdução	9
Capítulo II – Revisão Bibliográfica.....	11
2.1 - Resíduos Plásticos urbanos e Circularidade	11
2.2 - Processos de reciclagem do plástico	12
2.2.1 - Reciclagem mecânica dos plásticos	13
2.2.2 - Reciclagem química dos plásticos.....	15
2.3 - Considerações	18
2.4 - Pirólise dos resíduos plásticos.....	19
2.4.1 - Parâmetros reacionais.....	20
2.4.2 - Modos de operação	25
2.4.3 - Reatores de pirólise.....	26
2.5 - Produtos da pirólise	30
2.5.1 - Óleo de pirólise.....	30
2.5.2 - Gases	33
2.5.3 - Carvão	34
2.6 - Direcionamento bibliográfico.....	35
Capítulo III – Modelagem Matemática do Processo	37
3.1 Descrição do processo.....	37
3.1.2 Capacidade.....	39
3.2 Descrição do modelo para simulação do processo.....	40
3.2.1 Premissas	40
3.2.2 – Simulação do processo.....	41
3.2.2 Composição do plástico.....	51
3.2.3 Rendimento e eficiência.....	52
3.2.4 Parâmetros reacionais	56
3.3 Modelo termodinâmico.....	58
Capítulo IV – Resultados e discussão.....	59
4.1 – Pureza dos produtos obtidos.....	59
4.1.1 - Produto “C2-TOP”.....	61
4.1.2 - Produto AROM	67
4.1.3 - Produto PARAF	68
4.2 – Consumo e geração de energia	69
Capítulo V - Conclusão e sugestões	76
Referência Bibliográfica	80

Apêndice A.....	85
Anexo B.....	90
Apêndice C.....	92

Capítulo I – Introdução

Analisando o avanço da produção de plástico no mundo, verifica-se que entre 1950 e 2017 foram produzidas 9,2 bilhões de toneladas de plástico, sendo 56,9 % produzidos após o ano 2000. Tal crescimento acelerado de produção não foi acompanhado pela velocidade do setor de reciclagem na absorção desse plástico. Apenas 10% de todo o plástico já produzido no mundo desde 1950 foi reciclado (Atlas do plástico, 2020).

Estima-se que 75 % de todo plástico produzido já é resíduo, e 37 % deste resíduo plástico não está sendo tratado de forma eficiente. Essa má gestão gera números negativos quanto à poluição. Estima-se que um terço de todo o plástico já descartado se encontra na natureza como poluição (WWF, 2019).

Esse cenário de má gestão do resíduo plástico gera preocupações e debates a respeito do plástico sobre o meio ambiente, mas também indica uma forte oportunidade para setores que se utilizam desse resíduo para geração de valor. Em meio ao cenário exposto, a pirólise surge como grande esperança tanto para a problemática ambiental quanto para o fechamento do ciclo do plástico, gerando produtos com alto valor agregado que aqueceriam o setor de reciclagem e impulsionariam o mercado.

– Objetivo

O presente trabalho irá avaliar uma planta para conversão de resíduos plásticos através da pirólise catalítica em leito fluidizado, utilizando como ferramenta o simulador comercial, Aspen Plus. Essa tecnologia é uma das alternativas para o aproveitamento do resíduo plástico urbano, utilizando esse material para a geração de produtos com propriedades físicas e químicas semelhantes a produtos comercialmente estabelecidos.

Para alcançar tal objetivo os seguintes objetivos específicos se fazem necessários:

- Levantamento da geração de resíduos plásticos no território nacional para que se possa projetar a planta mediante a disponibilidade de resíduo plástico;

- Levantamento dos diferentes tipos de reciclagem plástica;
- Estudo aprofundado da pirólise de resíduos plásticos;
- Análise inicial de uma possível integração energética da planta levando-se em consideração as correntes de processo e a utilização de sílica.

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos, descritos a seguir:

No Capítulo 2, é feito um levantamento sobre a geração de resíduos plásticos em cenário nacional e regional a fim de trazer dados para a definição da capacidade de produção da planta. Também são estudados os tipos de reciclagem plástica conhecidos no intuito de se levantar suas vantagens e desvantagens, justificando a escolha da pirólise como técnica de estudo. Por fim, é realizado um estudo sobre a pirólise de resíduos plásticos e todos os seus parâmetros.

O Capítulo 3 visa a descrição do processo simulado. É exposta a tecnologia utilizada como referência para a modelagem do processo. Nesse capítulo são discutidas as premissas adotadas para a realização da simulação e também são abordadas outras especificações da simulação como composição do plástico usado, rendimento, eficiência e parâmetros reacionais.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos a partir da simulação e as discussões sobre cada um deles, buscando elucidar a composição dos produtos obtidos e a geração e consumo de energia da planta.

No último capítulo, finalmente, são listadas as conclusões do trabalho assim como sugestões de trabalhos futuros.

Capítulo II – Revisão Bibliográfica

2.1 - Resíduos Plásticos urbanos e Circularidade

Entre 2010 e 2019 observou-se aumento de aproximadamente 18 % na geração de resíduo sólido urbano (RSU), subindo de 67 milhões de toneladas para 79 milhões de toneladas geradas em território nacional (Abrelpe, 2020).

Um estudo gravimétrico, realizado entre os municípios envolvidos no levantamento da Abrelpe (2020), apontou que a fração plástica representa 16,8 % de todo o RSU gerado em território nacional, o que indica um número absoluto de aproximadamente 13,3 milhões de toneladas de resíduo plástico urbano produzido no Brasil no ano de 2019 (Abrelpe, 2020).

O estudo supracitado não se limitou a um enfoque nacional e realizou um estudo por regiões e por estados, o que é de suma importância para a análise de instalação de polo industrial do presente trabalho.

Observou-se, na divisão por regiões, que a região sudeste apresenta os maiores números de geração de RSU. A região produziu aproximadamente 40 milhões de toneladas no ano de 2019, o dobro da região nordeste, a segunda maior região em termos de produção de RSU (Abrelpe, 2020). Em se tratando de disponibilidade de resíduos plásticos, a região sudeste mostrou-se como a de maior potencial.

Tomando como base os valores do levantamento de geração de RSU para o ano de 2019 nos estados de São Paulo e Rio de Janeiro e os dados da gravimetria do RSU nacional, chega-se ao valor de 1.381.600,92 toneladas por ano de resíduo plástico gerados no estado do Rio de Janeiro e 3.875.730,6 toneladas por ano em São Paulo.

O Rio de Janeiro por ser o estado de segunda maior geração de resíduos plásticos a nível nacional e sede da universidade, se torna o estado foco no estudo. A avaliação da planta tomará como base os valores expostos.

2.2 - Processos de reciclagem do plástico

Uma vez mapeada toda a geração de resíduos plásticos a nível nacional e estadual, o foco do trabalho passa a ser os métodos de reciclagem plástica.

Segundo a definição adotada pela Environmental Protection Agency (EPA), reciclagem consiste no processo de coletar e processar materiais que iriam se tornar rejeito, transformando-os em novos produtos.

A reciclagem plástica pode ser dividida em quatro tipos (AURREKOETXEA et al., 2001):

- Reciclagem primária (Pré-consumo): Usada em resíduos plásticos de origem limpa e conhecida, geralmente oriundos de processos industriais. Passam por processos de moagem (quando normalmente são transformados em *pellets*), lavagem e secagem, sendo injetados ou extrusados para a formação de novas peças com propriedades e eficiência semelhantes de peças feitas com resina virgem.
- Reciclagem secundária (Pós-consumo): Nessa categoria de reciclagem, a fração plástica é obtida do RSU, passando pelas mesmas etapas de processamento da reciclagem primária, porém gerando materiais com propriedades mais distantes de produtos feitos a partir da resina virgem. Assim como a reciclagem primária, também é categorizada como “reciclagem mecânica”.
- Reciclagem terciária: Também conhecida como “reciclagem química”, esse tipo de processo visa a quebra das ligações químicas do polímero gerando moléculas de cadeia menor ou até mesmo os monômeros iniciais, que podem ser utilizados em outros processos visando a geração do mesmo polímero ou outros.

- Reciclagem quaternária: Por fim a última categoria de reciclagem também conhecida como “recuperação energética” visa a utilização desse resíduo plástico como fonte de energia. Um exemplo seria a incineração controlada.

A reciclagem primária e a quaternária não foram debatidas no presente trabalho. A primeira trata materiais pré-consumo, provenientes de aparas de processos, que não são descartados (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005) e não compõem o RSU.

Embora a quaternária (recuperação energética) apresente vantagens como (BONNER et al., 1981):

- Redução considerável do volume do resíduo;
- O processo de combustão permite a geração de energia antes presente nas ligações químicas dos polímeros;
- Caso o material apresente moléculas danosas ao meio ambiente, o processo as degrada em produtos de queima menos agressivos.

Ainda assim existe a problemática ambiental devido às emissões de tal processo, sendo assim tal método não foi considerado no presente estudo.

2.2.1 - Reciclagem mecânica dos plásticos

São muitos os aspectos positivos da reciclagem mecânica. A cada tonelada de material reciclado produzido, reduz-se 1,1 tonelada de resíduos plásticos em aterros (ABIPLAST, 2019). Além disso, se ganha uma economia de cerca de 75 % em energia e 450L de água (ABIPLAST, 2018).

A reciclagem mecânica pode ser dividida em cinco etapas (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005):

- Separação do resíduo polimérico: Nessa etapa são limitados os níveis de impurezas. Excedendo tais limites, a concentração de contaminantes pode alterar as propriedades do polímero ao final do processo. A separação pode ser automatizada ou manual, dependendo de fatores como custo de mão de obra, CAPEX do projeto, necessidades do mercado etc. No Brasil, em sua maioria, as empresas de reciclagem são de pequeno porte e somando-se a isso o fato da mão de obra brasileira ser barata leva-se a um cenário onde na maioria dos casos há uma separação manual.
- Moagem: Após a separação o material passa por equipamentos com facas rotativas e peneiras a fim de se formarem “pellets” do material para uma melhor disposição na extrusora ou injetora. Essa uniformização na granulometria também é de suma importância para a fusão uniforme do material na etapa de reprocessamento.
- Lavagem: Esta etapa consiste na lavagem dos pellets com água ou solução detergente a fim de que eventuais impurezas solúveis remanescentes sejam retiradas.
- Secagem: A retirada de água remanescente do processo anterior também é muito importante, pois existem materiais que sofrem hidrólise no reprocessamento na presença de água (ex: poliésteres e poliamidas). Caso a solução detergente também não tenha sido completamente retirada na lavagem, ela pode agir como catalisador dessa hidrólise. A secagem pode ser feita por processo mecânico ou térmico.
- Reprocessamento: Dependendo-se da utilização final da peça e das propriedades que se deseja alcançar, aditivos podem ser adicionados aos pellets pós-secagem. A essa sub-etapa dá-se o nome de “formulação”. Tais aditivos podem ser antioxidantes, plastificantes, cargas de reforço etc. Que geralmente são os mesmos utilizados no produto virgem. Após formulação o material enfim pode ser reprocessado.

Durante essas etapas, o polímero sofre degradações que acabam por acarretar uma heterogeneidade em sua composição. Somando-se a isso há o fato dos polímeros pós-consumo apresentarem uma variedade de cores. Tais aspectos físicos (de desempenho e visual) tornam a extrusão como etapa fundamental no reprocessamento. Não é comum que o material vá direto para uma etapa de injeção ou termoformagem sem que antes tenha passado por uma etapa de extrusão.

2.2.2 - Reciclagem química dos plásticos

Genericamente pode se dividir as tecnologias de reciclagem química em três macro-categorias: métodos de purificação à base de solvente; despolimerização química e despolimerização térmica (SIMON; MARTIN, 2019).

Poliésteres, poliuretanas e poliamidas são mais indicados a serem tratados pelo método da solvólise, enquanto métodos térmicos e/ou catalíticos são mais indicados para poliolefinas (SPINACÉ e DE PAOLI, 2005).

1 - Purificação por solvente

Processos baseados na purificação por solvente ocorrem devido à solubilidade de um determinado polímero em um determinado solvente. A peça plástica quando exposta a um determinado solvente é dissolvida. Ao final do processo uma etapa de purificação é necessária para separar o polímero do solvente, que é recolhido como um precipitado sólido de alta pureza. Por apresentar esta etapa de purificação, o método é indicado para materiais que apresentem pigmentos para coloração ou impurezas, porém o método não pode ser utilizado para misturas poliméricas (SIMON; MARTIN, 2019).

Como se pode avaliar, a purificação por solvente apresenta algumas problemáticas. Primeiramente, pode-se citar a pureza do produto final, que é estritamente dependente da carga inicial. Em seguida tem-se o fato de que por se tratar de uma extração, sempre há a possibilidade de se encontrar traços do solvente no polímero recuperado e vice-versa. Somando-se a isso, o efluente de solvente deve ser tratado pós-processo, fator este que aumenta o custo e a toxicidade.

Por fim, esse modelo de reciclagem não agride a qualidade do polímero, porém o material precisa ser reprocessado após o fim da reciclagem para que possa se formar uma nova peça. O stress físico e térmico acaba por formar um encurtamento das cadeias poliméricas, sendo assim não é um método que permite que o material seja reciclado infinitamente (SIMON; MARTIN, 2019).

2- Despolimerização química

“Despolimerização” é o processo contrário ao de polimerização. Em geral é utilizado em polímeros provenientes de um processo de policondensação, onde há a união dos monômeros com a liberação de uma molécula de menor peso molecular (ex: água, metanol etc).

Justamente essas ligações formadas na condensação são os alvos da despolimerização, utilizando-se as moléculas menores liberadas no processo como agente de quebra, calor e podendo ou não utilizar catalisadores.

Dependendo do solvente utilizado, que será o agente de quebra, o processo ganha um nome diferente. Hidrólise quando o solvente for a água, alcoólise quando o solvente é um álcool (glicólise se o solvente for o etileno glicol e metanólise se o solvente for o metanol) e amilose quando o solvente for o amido (SIMON; MARTIN, 2019).

Como a glicólise ocorre em temperaturas relativamente baixas, após a devida recuperação do catalisador pós-reação, o mesmo pode ser reutilizado, baixando assim os custos operacionais (SIMON; MARTIN, 2019).

3 - Despolimerização térmica

A despolimerização térmica consiste no uso do calor para a quebra das ligações químicas da cadeia polimérica, porém, diferentemente da recuperação energética, há uma atmosfera controlada para que se garanta ou a ausência (pirólise) ou níveis baixos (gaseificação) de oxigênio. Tais processos têm como objetivo transformar o plástico em sua total composição (incluindo aditivos, contaminantes e o polímero em si) em moléculas menores e mais simples (SIMON; MARTIN, 2019).

Polímeros oriundos de uma poliadição (poliolefinas, poliestireno (PS), Poli(metacrilato de metila) (PMMA)) normalmente são mais utilizados nesses processos (SIMON; MARTIN, 2019).

É válido ressaltar que se encontra na literatura uma subdivisão entre os processos de despolimerização térmica (SIMON; MARTIN, 2019). Despolimerização térmica com temperaturas controladas, podendo ser uma pirólise a baixa temperatura, e despolimerização térmica de craqueamento, que basicamente são pirólises a altas temperaturas e a gaseificação (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Nos processos de despolimerização térmica controlada são obtidos óleos de alto ponto de ebulição como ceras e matéria-prima para geração de olefinas. Também são produzidos aromáticos e gases leves (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Os processos de despolimerização térmica de craqueamento visam, em geral, a produção de monômeros para a produção de outros plásticos ou combustível, tendo como grande vantagem a possibilidade de utilização de uma carga plástica com alto grau de impureza. Porém destaca-se a grande variedade de produtos como aspecto negativo, o que gera um custo considerável em separação (SIMON; MARTIN, 2019).

Ocorre a degradação térmica do resíduo plástico com a formação de uma fração líquida (óleos), gasosa (hidrocarbonetos leves) e sólida (coque). Pode ser realizada na presença de catalisadores, como zeólitas, buscando-se um aumento no rendimento e uma maior seletividade nos produtos formados. Por ser uma reação endotérmica é necessária a adição de calor (SIMON; MARTIN, 2019), o que não precisa significar um aumento expressivo por fornecimento de energia para a reação. Existem processos de pirólise que realizam integração energética em seu projeto utilizando, por exemplo, o reciclo de catalisador regenerado como fonte de energia para o reator (ABDELOUAHED et al., 2012).

A gaseificação difere da pirólise pela presença de oxigênio suficiente para a combustão completa para que se ocorra a pirólise e a combustão no interior do reator. Além do oxigênio ocorre na presença de água a altas temperaturas e gera predominantemente hidrogênio e monóxido de carbono com pequenas quantidades de metano e dióxido de carbono (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Impurezas como amônia, ácido sulfídrico, NO_x, coque também são produzidas muitas vezes sendo necessária uma etapa de purificação pós processo (SIMON; MARTIN, 2019).

2.3 - Considerações

Tomando como base o exposto nas seções anteriores, a Tabela 1 visa resumir vantagens e desvantagens da reciclagem química e mecânica a fim de se justificar a escolha do presente trabalho.

Tabela 1 - Características da reciclagem química e mecânica do plástico.

Aspecto comparado	Reciclagem Mecânica	Reciclagem Química
Quanto ao material a ser processado	Qualidade do produto final é altamente dependente do processo de separação por conta da presença de contaminantes e resinas diferentes	É possível o processamento de vários tipos de resinas plásticas diferentes
Quanto ao produto gerado	Obtenção de resina plástica reciclada. Baixo valor de mercado.	Obtenção de produtos com alto valor de mercado que podem ser usados na indústria petroquímica
Quanto a utilização do processo no mundo	Processo amplamente difundido no mundo.	Poucos exemplos de empresas que se utilizam do processo e implementação recente em escala industrial.
Quanto a demanda energética	Baixa demanda energética.	Alta demanda energética.

Fonte: Elaboração própria

A reciclagem mecânica, embora mais barata e muito mais difundida no mundo, não consegue atender de forma efetiva a fração plástica oriunda do RSU sem um sistema muito eficiente de separação e descontaminação e, além disso, não abrange na totalidade os tipos de plásticos do RSU.

Outro fator são os baixos valores das peças pós-consumo por conta de uma perda de eficiência em comparação às peças feitas de resina virgem caso não aditivadas. Caso sejam aditivadas, o custo dessa peça excede aqueles de peças 100 % virgem, tornando muitas vezes o processo inviável do ponto de vista econômico.

Por fim, o desafio científico do estudo de uma tecnologia ainda não difundida no mundo frente a uma já muito bem consolidada motivou o trabalho atual.

Dentre os tipos de reciclagem química a purificação por solvente apresenta uma problemática em torno do efluente líquido gerado no processo, não indo de acordo com os princípios do grupo do atual trabalho, sendo assim foi prontamente descartada.

Um fator relevante já citado no estudo sobre causas do não investimento no setor de reciclagem é a lucratividade do setor, que está diretamente ligada ao valor de mercado dos produtos desse processo. Métodos químicos que visam a formação de novos plásticos apresentam inúmeras problemáticas quanto ao balanço econômico positivo do processo uma vez que os preços dos materiais recicladas são superiores ao dos materiais virgens, já a pirólise catalítica quando utilizada para a geração de produtos utilizados no setor energético, embora apresente elevados custos, pode ser usada para gerar produtos de alto valor de mercado para a indústria petroquímica o que pode vir a gerar um processo lucrativo.

2.4 - Pirólise dos resíduos plásticos

O processo de pirólise de resíduos plásticos consiste basicamente na degradação térmica de longas cadeias poliméricas em moléculas menores, favorecido por altas taxas de transferência de calor em curtos intervalos de tempo, sendo fundamental que a atmosfera reacional seja isenta de oxigênio (ANUAR SHARUDDIN et al., 2016a). Sua principal aplicação é o tratamento e destinação final de resíduos plásticos, em que é possível gerar diversos produtos como óleos e gases com valor econômico.

Outra importante aplicação desse processo consiste no aproveitamento do potencial energético dos resíduos poliméricos como alternativa à combustão, que pode implicar em importantes problemas ambientais como quando não ocorre em combustão completa, geração de fuligem e gases nocivos como NO_x e CO (OKUNOLA A et al., 2019).

Na pirólise, diferentemente da reciclagem mecânica, são gerados fragmentos de menor massa molar que possuem diversas aplicações, como combustível para fornos,

caldeiras e motores (BRIDGWATER, 2012) ou podem ser utilizados como óleos de composição semelhante à nafta após processos de melhoramento (LARRAIN et al., 2020).

O rendimento e a composição dos produtos obtidos durante a pirólise apresentam importante relação com algumas variáveis de processo como temperatura, catalisador e regime de operação. Outro importante fator é o tipo de reator a ser utilizado no projeto.

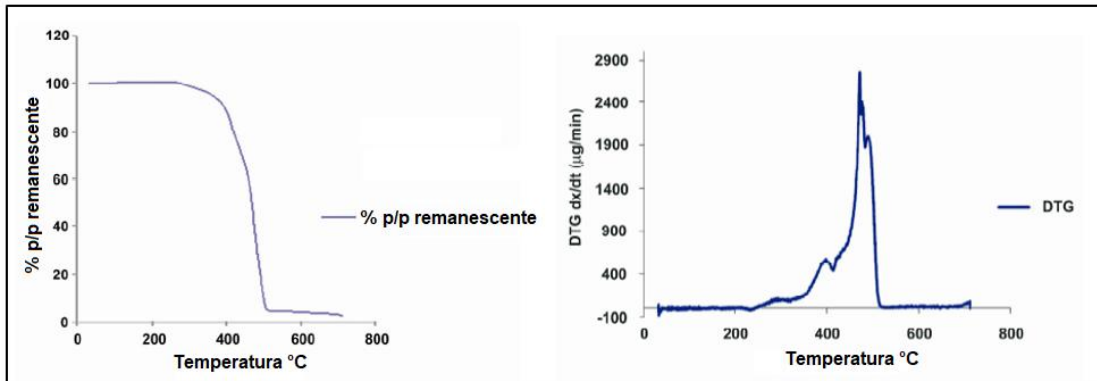
2.4.1 - Parâmetros reacionais

Durante o processo de pirólise, inúmeras variáveis influenciam a reação, como pressão, temperatura, tempo de residência, catalisadores, relação carga/catalisador, entre outras. Nesta seção, são discutidas as três variáveis mais importantes do sistema reacional, sendo elas: temperatura, catalisador e tempo de residência.

A temperatura é um dos parâmetros operacionais mais importantes da pirólise, uma vez que irá controlar a reação de craqueamento das cadeias poliméricas. As moléculas de hidrocarbonetos são atraídas pelas forças intermoleculares de Van der Waals de forma a evitar que se separem. Conforme a temperatura do sistema aumenta a energia cinética das moléculas aumenta proporcionalmente, fazendo com que estas se desprendam uma das outras e evaporem da superfície do material.

O comportamento da degradação térmica pode ser medido por termogravimetria, sendo as principais técnicas a análise termogravimétrica (TGA), responsável por medir a variação de massa da substância em função do tempo e da temperatura, e a análise termogravimétrica diferencial (DTG) que fornece a informação sobre a etapa de degradação durante o processo, o que é mostrado a partir dos picos apresentados na Figura 1.

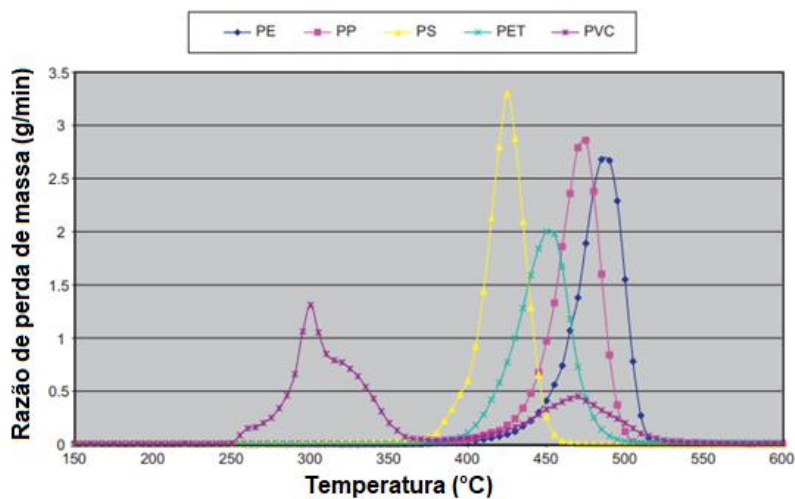
Figura 1 - Curvas típicas de análises termogravimétricas de mistura plástica (PVC, PE, PP e PS). Esquerda: TGA e Direita: DTG.



Fonte: (LÓPEZ et al., 2011).

Um importante desafio para o processo de pirólise se deve ao fato de que cada material polimérico apresenta temperatura de decomposição térmica diferente, como apresentado na Figura 2, além disso, a temperatura influenciará também nas propriedades físicas e químicas do produto a ser obtido, uma vez que baixas temperaturas implicarão em óleo de pirólise de alta viscosidade ao passo que altas temperaturas favorecerão o craqueamento do material em moléculas ainda menores, resultando produtos gasosos não condensáveis desfavorecendo a formação de óleo.

Figura 2 - Temperatura de decomposição térmica para diferentes tipos de polímeros.



Fonte: (LÓPEZ et al., 2011)

Embora a temperatura mínima necessária para a pirólise completa da fração plástica seja de 460 °C, a qualidade do óleo gerado ainda apresenta problemas, principalmente a sua elevada viscosidade. Desta forma, Lopez concluiu que a temperatura ótima para o processo de pirólise de mistura plástica (PE, PP, PS, PVC e PET) é 500 °C, devido à melhor qualidade do óleo de pirólise gerado e também pela menor viscosidade (LÓPEZ et al., 2011).

Além da temperatura, outro importante parâmetro a ser levado em consideração são os catalisadores. No processo de pirólise a utilização de catalisadores apresenta o importante papel de alterar a seletividade reacional, apresentando importante atuação no direcionamento da obtenção de produtos de maior interesse comercial durante a pirólise de plástico, como os combustíveis diesel e gasolina (RATNASARI; NAHIL; WILLIAMS, 2017) e olefinas (PETERS; IRIBARREN; DUFOUR, 2015).

Além disso, a utilização deste diminui a energia de ativação necessária para que a reação ocorra, conseqüentemente, menor será a energia requerida pelo sistema reacional para que se obtenha os produtos de interesse. No ponto de vista econômico esta é uma importante característica deste material, haja vista que reações de pirólise, normalmente, exigem altas temperaturas reacionais o que torna o processo financeiramente custoso.

São dois os principais tipos de catalisadores usados comercialmente, os homogêneos e os heterogêneos. Os catalisadores homogêneos são aqueles que envolvem reações em apenas uma fase, sendo normalmente classificados como Ácidos de Lewis, como o $AlCl_3$ (IVANOVA et al., 1990). No entanto, os catalisadores mais comumente usados nas reações de pirólise são os do tipo heterogêneo, uma vez que sua separação dos produtos obtidos ocorre mais facilmente por intermédio de processos de separação (ciclones, filtros etc.).

Os catalisadores heterogêneos podem ser divididos em três diferentes categorias, sendo elas os catalisadores zeolíticos, ácidos sólidos convencionais e catalisadores mesoestruturados. Dentre estas categorias, os três catalisadores que possuem maior predominância no cenário mundial são as zeólitas, catalisadores de craqueamento catalítico (FCC) e os catalisadores alumino-silicatos.

As zeólitas são descritas como peneiras moleculares cristalinas de alumino-silicatos ordenados com poros bem definidos e alta capacidade de troca iônica (ZAREMBA; SMOLEŃSKI, 2000). Sua estrutura é formada por arranjo tridimensional onde os átomos de oxigênio formam os lados dos tetraedros. Existem diferentes tipos de zeólitas, em que a principal característica de diferenciação é a proporção de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta proporção afeta diretamente a reatividade da zeólita, impactando indiretamente a composição dos produtos finais gerados durante a reação. Quanto menor for a razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ maior será a acidez do catalisador, conseqüentemente, maior será a fração de olefinas leves geradas em detrimento à fração de hidrocarbonetos (HC) pesados (ARTETXE et al., 2013).

Além da proporção $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, outro importante parâmetro que diferencia as zeólitas são suas estruturas cristalinas. Neste contexto, diferentes estruturas zeolíticas despontam, como HZSM-5, HMOR e HUSY (Ultrastable Y Zeolite), no entanto, dentre estas, a HZSM-5 é a que apresenta melhor desempenho devido a sua capacidade de proporcionar alta reatividade com baixa taxa de desativação (GARFORTH et al., 1998).

Os catalisadores de FCC são em sua larga maioria constituídos de Zeólitas Y (Faujasitas) suportadas em matriz ácida de alumina e sílica aderidas pela ação de uma substância ligante (ANGELA et al., 2020). Este tipo de catalisador é normalmente utilizado no processo de refino de petróleo durante o craqueamento de gásóleo pesado em frações mais leves como gasolina, diesel e GLP. Sua utilização no processo de refino ocorre na Unidade de Craqueamento de Catalítico (UFCC), em que o catalisador é submetido a elevadas temperaturas no interior do reator de regeneração, responsável pela queima do coque que se deposita em sua superfície no reator de craqueamento. Neste processo, devido à perda de atividade, parte do catalisador precisa ser renovada constantemente através da reposição de catalisador fresco e conseqüente purga do denominado Catalisador-Gasto (Spent FCC-Catalyst), que apesar de “gasto” ainda apresenta grande potencial para utilização como catalisador de pirólise de plástico (LEE et al., 2002). No entanto, um problema na utilização deste catalisador se deve a variabilidade da composição de contaminantes presentes em sua estrutura, uma vez que durante o processo de craqueamento de petróleo diferentes cargas são processadas e a quantidade de metais e heteroátomos

como enxofre, níquel e vanádio podem ser encontrados na carga, o que poderia comprometer a qualidade do produto da pirólise.

Alumino-Silicatos consistem em catalisadores ácidos amorfos que contêm sítios ácidos de Bronsted com átomos ionizáveis de hidrogênio e sítios receptores de elétrons em sua estrutura. Inversamente ao exposto anteriormente para as zeólitas, a acidez desses catalisadores é determinada pela razão molar entre $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, de forma que quanto maior for esta razão, maior será sua acidez (SAKATA et al., 1997). Apesar de sua acidez poder ser manipulada, esses catalisadores apresentam menor produção de fração líquida no processo de pirólise quando comparados aos catalisadores zeolíticos descritos acima.

Por último, outro importante fator na pirólise é o tempo de residência, que é definido como o tempo médio em que as partículas permanecem no interior do reator.

Lopez (LÓPEZ et al., 2011) mostrou em seu estudo sobre a influência do tempo no processo de pirólise de plásticos que a conversão completa do plástico ocorre na faixa de 15 a 30 minutos de reação, o que sugere que o tempo de residência mínimo para que o plástico seja convertido em produtos seja de 15 minutos. Apesar disso, embora a conversão da carga plástica seja completa, diferentes tempos de residência superiores aos mencionados irão influenciar a distribuição das moléculas componentes do produto da pirólise. Isto ocorre, pois, tempos de residência longos favorecem a conversão de produtos primários em moléculas menores, favorecendo assim a formação produtos termodinamicamente mais estáveis como hidrocarbonetos de baixo peso molecular (Iudlow).

Martínez e colaboradores (MARTÍNEZ et al., 2013) estudaram o efeito do tempo de residência e da temperatura simultaneamente na distribuição das moléculas do produto da degradação térmica de HDPE em atmosfera inerte. De acordo com seu trabalho, Mastral verificou que o tempo de residência se apresenta como um fator determinante quanto a composição do produto obtido somente até a temperatura de 685 °C, onde a partir desta temperatura os diferentes tempos de residência avaliados não apresentaram diferenças significativas quanto ao tamanho de partículas do produto da pirólise.

2.4.2 - Modos de operação

Os três principais modos de operação são em batelada, semi-contínuos e contínuos.

A operação em batelada, normalmente, consiste em um sistema fechado sem entrada ou saída de correntes de produto/reagentes. Para o processo de pirólise, é descrito operações em batelada que permitem a saída dos componentes gasosos formados durante o processo. Neste caso, a operação em batelada será caracterizada pela operação cíclica de alimentação de carga, limpeza e recarga. Uma das principais vantagens desse modo de operação se deve ao fato de poderem alcançar altas taxas de conversão devido ao longo tempo de exposição dos reagentes ao calor e/ou catalisadores. No entanto, como principais desvantagens deste processo têm-se o alto custo por batelada, variabilidade entre bateladas e dificuldade na produção em larga escala (STRICKER; BÉLAND, 2014).

Por outro lado, os processos semi-contínuos permitem a alimentação de reagentes e a retirada de produtos simultaneamente, mas não durante todo o período reacional. Sendo esta uma importante vantagem quanto à seletividade da reação. No entanto, semelhante ao processo de batelada, as desvantagens desse método são o alto custo operacional e a dificuldade em produzir grandes quantidades (H. SCOTT FOGLER, 2016).

O regime contínuo, semelhantemente ao semi-contínuo, permite a retirada e inserção simultânea, respectivamente, de produtos e reagentes. No entanto, este processo ocorre durante todo o período reacional, sem a necessidade de carregamentos ou retirada de matéria em etapas, evitando assim a perturbações do sistema reacional, além de apresentar menor custo operacional (STRICKER; BÉLAND, 2014).

Desta forma, os modos não contínuos são indicados para pirólises térmicas na finalidade de obter altos rendimentos da fração líquida de produtos, uma vez que os parâmetros de processo podem ser melhor controlados. Já para pirólises catalíticas, esses regimes não são recomendados devido ao alto potencial de formação de coque na superfície externa do catalisador. Assim, as reações de pirólise realizadas em grandes proporções serão favorecidas por sistemas contínuos, dada a menor variabilidade do produto e o menor custo operacional do sistema (KAMINSKY; KIM, 1999).

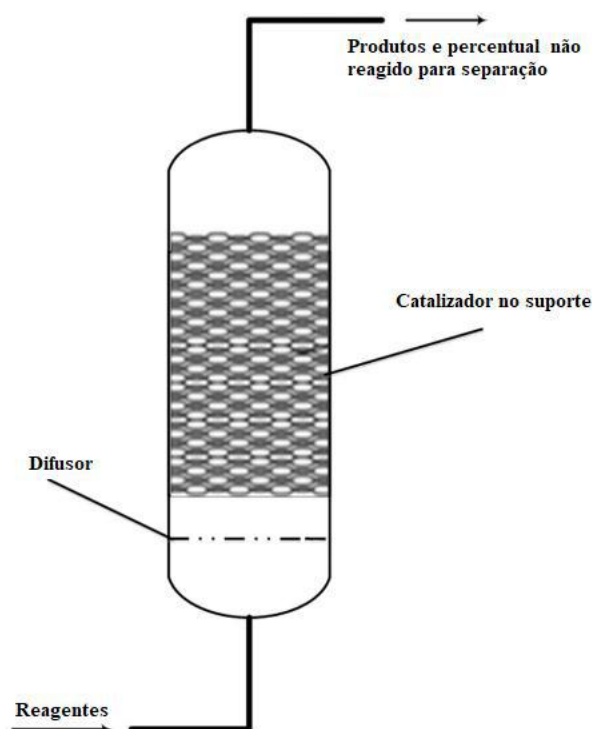
2.4.3 - Reatores de pirólise

Outro importante fator a ser levado em consideração no projeto de um processo de pirólise são os diferentes tipos de reatores que podem ser utilizados. A escolha deste equipamento apresenta importante papel na condição de mistura do plástico com o catalisador, tempo de residência, taxa de transferência de calor e eficiência da reação.

Tendo em vista as vantagens trazidas pela utilização dos catalisadores durante o processo de pirólise, nesta seção levaremos em consideração apenas as pirólises catalíticas. Assim, quanto aos tipos de reator que normalmente são utilizados para o processo de pirólise catalítica, pode-se dividi-los em duas principais categorias, sendo elas os reatores de leito fixo e os reatores de leito fluidizado.

O primeiro, usualmente, consiste em empregar catalisador “pelletizado” formando um leito estático no interior do reator, apresentado na Figura 3. A partir da diferença de pressão entre a base e o topo do reator os reagentes são forçados a percolar o leito entrando em contato com o catalisador. Os principais desafios para o uso desse reator se devem à distribuição irregular das partículas de catalisador e, principalmente, à necessidade de alto controle na forma da matéria-prima plástica que fluirá no leito, que pode causar problemas operacionais importantes no processo. Apesar dessas dificuldades, é comum usar este tipo de reator em escala laboratorial devido às facilidades tanto de projeto quanto de operação em menor escala (SAAD; NAHIL; WILLIAMS, 2015).

Figura 3 - Esquema simplificado de um reator de leito fixo.



Fonte: (SHARUDDIN et al., 2016b).

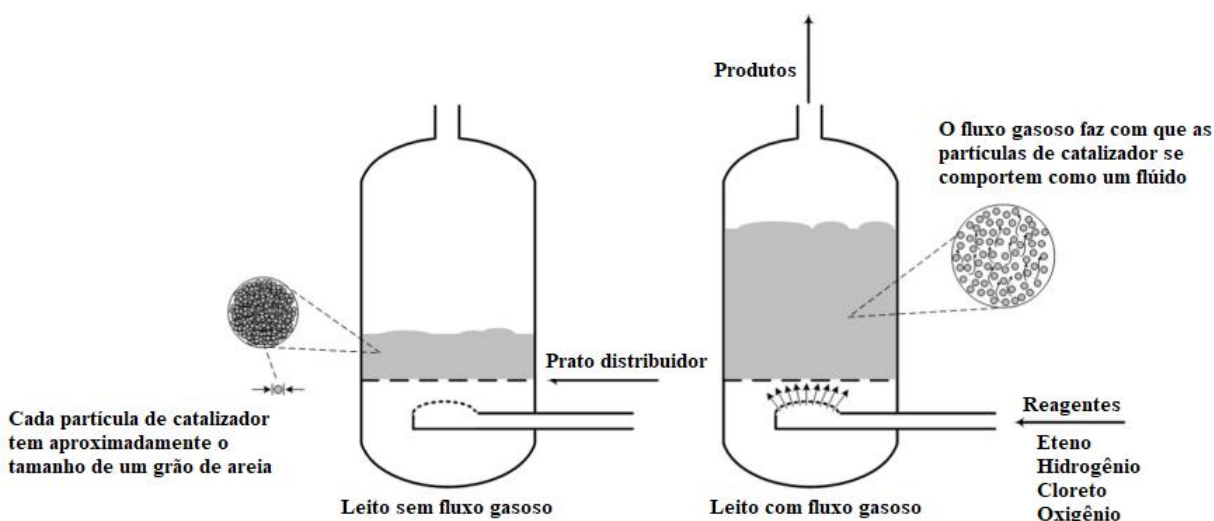
Já os reatores de leito fluidizado solucionam alguns dos principais problemas dos reatores de leito fixo, uma vez que o catalisador está livremente disposto em uma placa distribuidora no interior do reator e por apresentar menor granulometria que o catalisador do reator de leito fixo, ao entrar em contato com o gás de fluidificação, torna-se fluido, como representado na Figura 4. Esta característica garante maior mistura entre as partículas de catalisador e plástico no interior do reator, promovendo grande área de contato, altas taxas de transferência de calor e massa, assim, reduzindo variabilidades do processo (KAMINSKY; KIM, 1999).

JUNG et al. (2010) observaram em seu estudo sobre pirólise da fração plástica de PP e PE que os reatores de leito fluidizado apresentaram temperatura reacional constante ao longo do leito catalítico, com altas taxas de transferência de massa e de energia, garantindo assim um espectro constante de produtos da pirólise.

Sendo assim, dentre as duas principais categorias de reatores de pirólise discutidas, em sua revisão bibliográfica, SHARUDDIN et al. (2016b) concluíram que para

processos de pirólise em escala piloto ou industrial os reatores contínuos de leito fluidizado apresentam-se como a melhor alternativa do ponto de vista econômico, uma vez que o catalisador disposto em seu interior pode ser reutilizado diversas vezes sem a necessidade de interrupção do sistema, considerando que o catalisador é um insumo caro na indústria. Além disso, esta categoria de reatores apresenta maior flexibilidade quando comparada aos reatores de leito fixo, uma vez que o processo apresenta operação contínua não sendo necessárias interrupções para troca de inventário de catalisador.

Figura 4 - Esquema simplificado de um reator de leito fluidizado.



Fonte: (SHARUDDIN et al., 2016b).

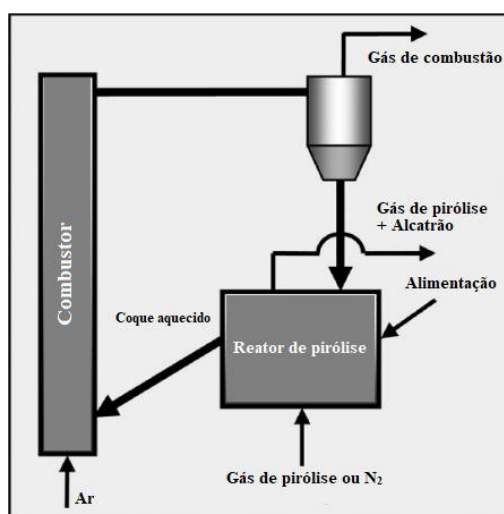
Apesar da maior flexibilidade do reator de leito fluidizado quanto à reutilização do catalisador disposto em seu interior, um importante desafio se deve a deposição gradual de coque em sua superfície externa, que aos poucos vai bloqueando os poros catalíticos e diminuindo as taxas reacionais (MULLEN; DORADO; BOATENG, 2018).

Como solução, existem sistemas reacionais que contemplam um segundo reator responsável pela regeneração do catalisador através da queima do coque depositado em sua superfície. Um sistema reacional que leva em consideração este processo é o sistema reacional do tipo Dual Fluidized Bed (DFB), onde dois reatores de leito

fluidizado são interconectados, como apresentado na Figura 5, de forma a permitir o fluxo contínuo de regeneração do catalisador e de pirólise catalítica da matéria-prima (ABDELOUAHED et al., 2012).

Existem diferentes tecnologias que levam em consideração a utilização do sistema reacional do tipo DFB. Normalmente estas tecnologias são descritas para a gaseificação de biomassa, sendo a alimentação do material no estado sólido. A principal característica que diferencia estas tecnologias são as velocidades de fluidização dos leitos do combustor e do pirolisador. A velocidade de fluidização do leito do reator de pirólise terá forte influência no tempo de contato do catalisador com as partículas de plástico, assim como influenciará no tamanho médio de partículas do catalisador que migrarão para o combustor. Velocidades de fluidização mais baixas proporcionarão um maior tempo de contato do catalisador com as partículas de plástico, favorecendo reações secundárias de conversão de produtos primários e aumentando a geração de moléculas de baixo peso molecular. Ao passo que altas velocidades de fluidização terão o efeito contrário, podendo até mesmo permitir o escape de partículas de polímero não convertido ou catalisador sólido no topo do reator. Já no combustor, a velocidade de fluidização terá efeito no tempo de combustão e tamanho médio de partículas de catalisador regenerado. A fim de garantir a combustão total do coque adsorvido na superfície do catalisador, grandes volumes de ar são exigidos nesse sistema, favorecendo altas velocidades de fluidização neste equipamento (ZHANG et al., 2013).

Figura 5 - Esquema simplificado do DFB.



Fonte: (ZHANG et al., 2013)

Diante disso, uma das principais Tecnologias apresentadas na literatura científica é a TNEE (*Tunzini Nessi Equipment Companies*). Suas principais características consistem na associação de dois reatores de leito fluidizados (DFB) por uma conexão na porção intermediária do reator, responsável por transportar gravitacionalmente o catalisador usado para a câmara de combustão. Uma vez nesta, ocorre a queima do coque presente na superfície do catalisador e posteriormente a separação e recirculação do catalisador regenerado ao pirolisador. Para ambos os reatores, haverá fluxo ascendente de gás de fluidização, enquanto no combustor essa fluidização é realizada pela entrada de ar, no pirolisador é recirculado parte do gás gerado na pirólise.

Além disso, a característica que diferencia esta tecnologia das demais que utilizam o método DFB é a baixa velocidade de fluidização no pirolisador ao passo que na câmara de combustão a velocidade de fluidização é alta. Essa característica permite tanto a regeneração eficiente do catalisador, quanto a estabilidade do leito catalítico e longo tempo de contato do catalisador com o polímero no reator (ABDELOUAHED et al., 2012).

Apesar da tecnologia TNEE ser descrita para o processo de gaseificação de biomassa, é possível observar seu potencial para a utilização no processo de pirólise de plástico, haja visto que em muitos casos de pirólise de biomassa que utilizam esta tecnologia, parte da matéria-prima de alimentação do reator também é plástico (NAROBÉ et al., 2014).

2.5 - Produtos da pirólise

2.5.1 - Óleo de pirólise

O óleo produzido durante o processo de pirólise consiste basicamente em hidrocarbonetos saturados e insaturados condensáveis a temperatura ambiente, podendo possuir compostos aromáticos, naftênicos, olefinicos e parafinicos (ONWUDILI; INSURA; WILLIAMS, 2009). Quanto a sua qualidade, os óleos podem ser classificados principalmente por suas propriedades físicas e químicas, podendo

ser utilizados diretamente como misturas com outros combustíveis como diesel e gasolina ou como matéria-prima para o setor petroquímico (JOO; GUIN, 1997). Essas propriedades variam de acordo com o tipo de material. Para cada tipo de plástico pirolisado o óleo obtido apresentará características diferentes, se assemelhando mais ou menos aos diferentes tipos de combustíveis fósseis.

De acordo com a Tabela 2 é possível observar os valores de algumas propriedades físicas avaliadas nos óleos da pirólise de plásticos puros e compará-los com a gasolina e o diesel. Como pode ser visto, as principais propriedades analisadas são o poder calorífico, grau API, viscosidade, octanagem, ponto de fluidez e ponto de fulgor (SHARUDDIN et al., 2016b).

Tabela 2 - Propriedades dos combustíveis provenientes de cada tipo de plástico

Propriedades do óleo de pirólise de cada tipo de plástico								
Propriedades Físicas	Tipo de plástico (Valores típicos experimentais)						Valores de mercado (ASTM 1979)	
	PET	PEAD	PVC	PEBD	PP	PS	Gasolina	Diesel
Valor calorífico (MJ/kg)	28,20	40,50	21,10	39,50	40,80	43,00	42,50	43,00
Grau API @ 60°F	n.d	27,48	38,98	47,75	33,03	n.d	55,00	38,00
Viscosidade (mm ² /s)	n.d	5,08 ^a	6,36 ^b	5,56 ^c	4,09 ^a	1,4 ^d	1,17	1,9-4,1
Densidade @ 15°C(g/cm ³)	0,90	0,89	0,84	0,78	0,86	0,85	0,78	0,81
Cinzas (%p/p)	n.d	0,00	n.d	0,02	0,00	0,01	-	0,01
Octanagem (Método motor MON) (min)	n.d	85,30	n.d	n.d	87,60	n.d	81-85	-
Octanagem (Método pesquisa RON) (min)	n.d	95,30	n.d	n.d	97,80	90-98	91-95	-
Ponto de fluidez (°C)	n.d	-5,00	n.d	n.d	-9,00	-67,00	-	6,00
Ponto de ignição (Flash) (°C)	n.d	48,00	40,00	41,00	30,00	26,10	42,00	52,00
Ponto de anilina	n.d	45,00	n.d	n.d	40,00	n.d	71,00	77,50
Índice de Diesel	n.d	31,05	n.d	n.d	34,35	n.d	-	40,00

n.d., Não disponível na literatura
^a Viscosidade à 40°C
^b Viscosidade à 30°C
^c Viscosidade à 25°C
^d Viscosidade à 30°C

Fonte: (SHARUDDIN et al., 2016b).

O poder calorífico é definido pela quantidade de energia liberada pela queima de determinada massa do material em análise. Experimentalmente, os óleos provenientes da pirólise de HDPE, PP e PS apresentam valores superiores a 40 MJ / kg e são uma boa fonte para geração de energia (SHARUDDIN et al., 2016b). De acordo com (AHMAD et al., 2015), o poder calorífico calculado para o óleo oriundo

desses polímeros apresenta significativa similaridade com os combustíveis comerciais gasolina e diesel, ao passo que para os polímeros do tipo PVC e PET apresentaram baixo valor de poder calorífico (< 30 MJ/kg) devido à presença de ácido benzóico no PET e a compostos de cloro no PVC diminuindo assim a qualidade do combustível gerado.

O °API é uma escala estabelecida pelo American Petroleum Institute (API) utilizada para relacionar a densidade do petróleo em relação à água (RICHARD F. MEYER, EMIL D. ATTANASI, 2007).

O °API dos óleos obtidos a partir de HDPE, PP, PVC e LDPE de acordo com (AHMAD et al., 2015) apresentaram similaridade com as mesmas propriedades dos combustíveis gasolina e diesel.

A viscosidade, por sua vez, é definida como a resistência do fluido ao escoamento. Para os combustíveis desempenha papel crucial no processo de injeção destes em motores e câmaras de combustão (AHMAD et al., 2015). Como pôde ser observado na Tabela 2, o valor de viscosidade para a grande maioria dos óleos analisados foi semelhante à viscosidade do diesel, com exceção do óleo de pirólise do PS, que apresentou viscosidade similar à da gasolina.

A octanagem é a propriedade física que caracteriza a capacidade de determinado combustível resistir à detonação. Para aferir a octanagem dos óleos de pirólise, comparam-se os seus valores de RON (*Research octane number*) e MON (*Motor octane number*) com os de combustíveis comercialmente estabelecidos, como o diesel e a gasolina. Através do observado na Tabela 2 é possível verificar que o óleo de pirólise obtido a partir das frações plásticas de HDPE, PP e PS apresentaram valores de octanagem semelhantes aos da gasolina.

O ponto de fluidez é conhecido como a menor temperatura na qual o líquido apresenta características de fluidos, ou seja, que consegue escoar (BOZBAS, 2008). Óleos com menor teor de parafina em sua composição apresentam menores pontos de fluidez, e normalmente possuem maiores teores de aromáticos em sua composição. É possível observar que os produtos provenientes da pirólise de HDPE, PP e PS apresentam pontos de fluidez menores que o do diesel, sendo respectivamente -6 °C, -9 °C, -67

°C e 6 °C (ANUAR SHARUDDIN et al., 2016a), justificando o fato de que em suas composições há maior presença de compostos aromáticos.

Uma das propriedades mais importantes para o correto manuseio de combustíveis é a ponto de fulgor, também chamado de temperatura de flash. Esta é definida pela menor temperatura na qual o líquido combustível irá gerar voláteis suficientemente para formar uma mistura inflamável com o ar (LIAW; TANG; LAI, 2004).

2.5.2 - Gases

Altas temperaturas e longo tempo de residência são os dois principais parâmetros de processo que favorecem a produção de hidrocarbonetos leves não condensáveis a temperatura ambiente. Estas condições contrastam com aquelas de aumento da fração líquida (óleo), afinal, altas temperaturas aumentam a energia cinética das moléculas e favorecem a reação no sentido do craqueamento das moléculas em partículas cada vez menores. Da mesma forma, longos tempos de residência favorecem que a mesma partícula seja clivada diversas vezes em regiões diferentes (BASU, 2013). No entanto, embora a composição química seja quase sempre constituída exclusivamente das mesmas moléculas, a quantidade de cada uma dessas está diretamente relacionada à composição da matéria-prima alimentada no reator, que para cada tipo de plástico pirolisado os gases apresentarão composições químicas diferentes. Na Tabela 3 é possível observar a composição típica dos gases gerados na pirólise de diferentes cargas plásticas.

Tabela 3 - Composição gasosa dos produtos da pirólise em leito fixo, por tipo de carga plástica.

Plástico	PEAD	PEBD	PP	PS	PVC	PET
Hidrogênio	0,12	0,05	0,05	0,04	0,12	0,31
Metano	1,90	1,14	0,93	0,53	0,77	0,71
Etano	2,21	1,67	1,45	0,08	0,47	0,03
Eteno	6,08	4,00	3,52	0,26	0,15	1,41
Propano	1,31	1,33	1,00	0,02	0,24	0,13
Propeno	4,56	4,00	3,53	0,05	0,19	0,09
Butano	0,22	0,32	0,23	0,00	0,11	0,00
Buteno	0,36	2,00	1,29	0,06	0,15	0,00
Dióxido de carbono	-	-	-	-	-	22,71
Monóxido de carbono	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	13,29
Ácido clorídrico	0,00	0,00	0,00	0,00	52,93	0,00

Fonte (BASU, 2013).

Outra importante informação sobre os gases de pirólise é seu alto poder calorífico, que dependendo da matéria-prima pirolisada pode variar entre 42 e 50 MJ/kg (JUNG et al., 2010). Por isso, os gases de pirólise com frequência são utilizados como fonte de energia para os próprios reatores de pirólise (altamente endotérmicos), fazendo com que o processo de pirólise se torne menos custoso devido à integração energética desses sistemas.

Além dessa aplicação, outro potencial de uso dos gases de pirólise são a formação de gases de síntese (Syngas), principalmente se houver PET na matéria-prima alimentada no reator, uma vez que para este polímero ocorrerá significativa formação de gases H₂ e CO, e utilização do eteno e do propeno como matéria-prima para a geração de poliolefinas, desde que separados dos outros gases gerados (FERNANDEZ; ARENILLAS; ANGEL, 2011).

2.5.3 - Carvão

De acordo com o trabalho publicado de (JAMRADLOEDLUK; LERTSATITTHANAKORN, 2014), a composição do carvão consiste basicamente em matéria volátil e carbono fixo, que juntos constituem >97 (%wt). Este material sólido formado durante a pirólise é favorecido por baixas taxas de aquecimento e alto tempo de residência no reator.

Já quanto ao poder calorífico deste sólido encontra-se na faixa de 18,8 MJ/kg e apresenta baixos teores de contaminantes como enxofre (S). Apesar de apresentar outras aplicações, normalmente o carvão obtido durante a pirólise é destinado a uma câmara de combustão com a finalidade de gerar energia para o reator de pirólise, outras aplicações seriam sua utilização para formação de pneus ou pigmentos.

2.6 - Direcionamento bibliográfico

Tendo em vista a enorme gama de desafios que permeiam a reciclagem de plásticos, buscou-se avaliar neste capítulo as melhores tecnologias e processos encontrados na literatura científica capazes de contornar o maior número de possíveis de obstáculos. Sendo assim, inicialmente, o primeiro dado de processo que se procurou foi a maximização de produtos em fase líquida (óleo), uma vez que a finalidade base deste trabalho é a reutilização do plástico de RSU no setor de combustíveis ou petroquímico.

É bem estabelecido que os principais parâmetros de processo para este fim são: catalisador, temperatura e tempo de residência (SHARUDDIN et al., 2016a). Ao permitir operar em menores temperaturas, a presença de catalisador proporciona uma maior fração de produtos de interesse e uma redução na quantidade de energia requerida no processo, sendo um importante aliado na redução dos custos operacionais do processo e valorização dos produtos (KUNWAR et al., 2016).

Optou-se neste trabalho pelo estudo de reatores de leito fluidizado uma vez que estes apresentam excelentes taxas de transferência de calor e de massa entre as partículas de catalisador e polímeros e por permitir condições uniformes no interior do reator (PETERSSON; SVENSSON, 2019).

Além disso, outra importante funcionalidade deste tipo de reator se deve ao fato das partículas do catalisador fluírem em seu interior. Esta característica permitiu que pesquisadores desenvolvessem tecnologias de processo capazes de regenerar o catalisador a partir da utilização de dois reatores de leito fluidizado associados, um para as reações de pirólise do plástico, outro onde as partículas de catalisador serão regeneradas a partir da combustão do coque depositado em sua superfície (ZHANG et al., 2013).

Dentre as tecnologias DFB, existem diferentes configurações, dependendo da posição das conexões entre os reatores e, principalmente, as velocidades de fluidização dos leitos. Abdelouahed et al. (2012) reforçam em seu trabalho que as melhores condições de processo são baixas velocidades de fluidização no pirolisador e altas velocidades de fluidização no combustor. Sendo assim, a tecnologia escolhida para a realização das simulações neste trabalho foi a TNEE (Tunzini Nessi Equipment Companies).

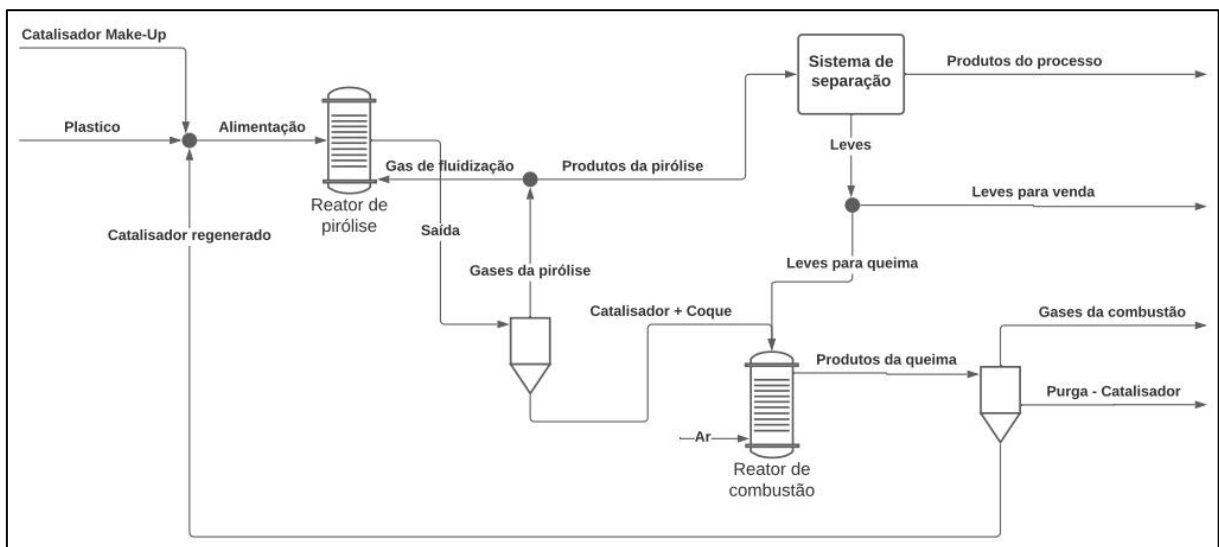
O principal motivo pela escolha desta tecnologia neste trabalho se deve ao seu elevado potencial de integração energética e restituição do catalisador, uma vez que o reator de combustão se apresenta como uma boa estratégia para essas finalidades.

Capítulo III – Modelagem Matemática do Processo

3.1 Descrição do processo

Antes de dar início a modelagem matemática e análise do processo, foi preciso seguir pela etapa de síntese do processo, descrevendo quais seriam as etapas e operações que seriam consideradas na montagem do processo. Para isso, primeiramente, a partir do processo descrito na referência (ABDELOUAHED et al., 2012) e de todos os parâmetros discutidos no capítulo anterior, foi montado o diagrama de blocos preliminar, apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Diagrama de blocos do processo.



Fonte: Elaboração própria.

O primeiro reator, definido como reator da pirólise, será alimentado por uma corrente contendo catalisador e outra corrente contendo material plástico a fim de que no interior do reator os reagentes mencionados encontrem-se na proporção mássica de 1:10 respectivamente. Tanto o estado físico quanto a forma de alimentação da corrente plástica no reator de pirólise ainda são importantes objetos de estudos uma

vez que sua adição ao reator de pirólise apresenta grande dificuldade técnica devido à obstrução e formação de grumos com catalisadores. Não é objetivo do presente trabalho apresentar soluções para estas dificuldades, portanto, a alimentação de plástico foi considerada estar no estado sólido com tamanho de partículas regular. Quanto à corrente de alimentação de catalisador, tendo em vista o sistema DFB, é formada por outras duas correntes: a primeira correspondendo ao catalisador de *make-up*, responsável por gradativamente manter constante a proporção de catalisador fresco / catalisador regenerado, que deverá ser realizada por uma moega capaz de transportar gravitacionalmente o catalisador fresco para o interior do reator; a segunda corrente é composta por catalisador regenerado, oriunda do combustor, tendo importante papel na integração energética do processo e também é transportada gravitacionalmente para o interior do reator de pirólise. No reator, a temperatura reacional é mantida a 500 °C, temperatura esta que conforme discutido anteriormente apresenta alta formação de produtos líquidos. A manutenção desta temperatura a 500 °C pode ser realizada de diversas formas. Na simulação a ser apresentada neste trabalho, buscou-se realizar o aquecimento da carga a partir da troca térmica com a corrente de gases de combustão gerados no combustor. Passado o reator, a sua corrente de saída passa por um ciclone, onde haverá a separação dos sólidos (catalisador + coque) da corrente de gases. Os sólidos são direcionados para a câmara de combustão, ao passo que os gases passam por um divisor de correntes responsável por separar a corrente em outras duas. A primeira será reciclada para o reator de pirólise a fim de servir como gás de fluidização para o leito catalítico. Já a segunda, será a corrente de produtos da pirólise, que seguirá para o sistema de separação, cuja finalidade é a obtenção de diferentes frações de interesse industrial como misturas de componentes que se assemelhem a combustíveis comercialmente estabelecidos, como diesel e gasolina, ou de obter produtos com demanda comercial de alta pureza, como produtos olefínicos, parafínicos e aromáticos. No presente trabalho visou-se a obtenção de produtos comerciais de alta pureza, uma vez que as premissas consideradas na simulação impossibilitaram a caracterização do produto final como combustível.

Quanto ao reator de combustão, suas correntes de alimentação consistem no catalisador repleto de coque que deixa o reator de pirólise, assim como a corrente de gases leves obtidos no sistema de separação. É importante ressaltar que os leves

destinados à queima, na prática, deveriam alimentar um queimador de gás ao invés de serem alimentados diretamente no reator de combustão, controlando assim a geração de calor e o risco de explosão devido a formação de atmosfera inflamável. No entanto, para fins de simulação de processo, na seção seguinte será considerada a alimentação direta de levas no combustor. O principal objetivo do combustor é aproveitar energeticamente a fração de coque gerada durante a pirólise. Para isso, é necessário que o combustor possua uma corrente de alimentação de ar que forneça gás oxigênio suficiente para garantir a estequiometria da queima total do carbono. A corrente de saída deste equipamento será composta majoritariamente por gases de combustão a elevada temperatura, assim como uma fração sólida de catalisador regenerado. Para que o catalisador regenerado seja reciclado de volta para o reator de pirólise é necessário que corrente que deixa o combustor passe por um ciclone, separando os gases de combustão do catalisador regenerado. Realizada esta separação, é preciso segregar 5 % (m/m) da corrente de catalisador regenerado para purga, no intuito de não permitir o acúmulo de catalisador usado no processo. Quanto a corrente de gases de combustão, separada no topo do ciclone, é utilizada como principal agente integrador de energia na planta, pois é utilizada como corrente quente para trocadores de calor dispostos no processo. Além disso, é fundamental perceber que, para o devido funcionamento da planta descrita, se faz necessária a devida avaliação do gradiente de pressão de cada equipamento dimensionado assim como das tubulações que representam as correntes descritas, a fim de que sejam dimensionados equipamentos de deslocamento de carga como compressores e bombas hidráulicas para tornar possível o fluxo de matéria ao longo do processo. No entanto, foge do escopo do presente trabalho tal avaliação. Neste trabalho as principais formas de integração energética realizada serão as trocas térmicas dos gases de combustão com as correntes de alimentação do reator de pirólise, o ciclo de catalisador regenerado e a utilização parcial dos gases de pirólise como gás de fluidização.

3.1.2 Capacidade

Embora existam diferentes fatores a serem considerados para a determinação da capacidade instalada de uma unidade produtiva, o presente estudo levou em consideração os dados obtidos por Fivga e Dimitriou (2018) que conduziram um

estudo de viabilidade técnico-econômica na implementação de uma planta de pirólise de plástico no Reino Unido. Os autores avaliaram quatro diferentes capacidades de processamento de plástico com as seguintes vazões de alimentação 100, 1.000, 10.000 e 100.000 kg/h que apresentam, respectivamente, os seguintes custos operacionais por kg de produto gerado: 0,87, 0,26, 0,05 e 0,03 £ /kg. É possível observar que existe uma importante redução de custo unitário com o aumento da capacidade produtiva, decorrente das economias de escala, dentro das faixas apresentadas, o que sugere a escolha por uma unidade com maior capacidade instalada.

Dessa forma, optou-se por dimensionar uma planta com capacidade de 100.000 kg/h da fração plástica do RSU, aproveitando a economia de escala apontada. Observa-se que essa capacidade equivale a aproximadamente 65 % do resíduo plástico coletado atualmente no RSU do estado do Rio de Janeiro.

Vale ressaltar que a definição da capacidade instalada de uma planta industrial deve levar em consideração outras variáveis, como localização, disponibilidade e custos de matéria-prima, mão-de-obra qualificada, infraestrutura logística, distância do mercado consumidor, entre outros. No entanto, a discussão desses tópicos foge do escopo do presente estudo e por isso adotou-se a capacidade de 100.000 kg/h por atender uma parte da demanda do estado do Rio de Janeiro e se beneficiar da economia de escala mostrada.

3.2 Descrição do modelo para simulação do processo

3.2.1 Premissas

A modelagem matemática do processo foi realizada levando em consideração algumas premissas, listadas a seguir:

- Ausência de umidade e de contaminantes químicos na carga plástica de alimentação;

- Alimentação de plástico em estado sólido, com tamanho uniforme de partículas, adequado para fluidização;
- Simulação realizada em estado estacionário;
- Ausência de PVC na carga plástica;
- Reator de pirólise modelado como reator de rendimento;
- Todo o polímero alimentado é consumido (conversão 100%);
- Composição do coque gerado como carbono puro (grafite);
- Reator de combustão modelado como reator estequiométrico;
- Reações de combustão com 90% de conversão para os reagentes coque e gases leves;
- Excesso de oxigênio no combustor para garantir a combustão completa.
- Ciclones modelados como separadores sólido-gás ideais;
- Misturador e divisor de correntes modelados como pontos de mistura e divisão ideais (sem acúmulo);
- Compressor isentrópico;

Nos tópicos subsequentes serão discutidas cada uma das premissas listadas e seus desdobramentos na simulação.

3.2.2 – Simulação do processo

Para o desenvolvimento do presente estudo foi utilizado o software *Aspen Plus*, uma vez que é uma ferramenta de amplo uso tanto na indústria como na academia e apresenta inúmeras facilidades para o projeto e simulação de processos químicos.

A modelagem foi baseada nos resultados obtidos por Ateş, Miskolczi e Borsodi (2013) que investigaram em escala laboratorial os produtos de pirólise de uma mistura plástica na presença de diferentes catalisadores, como USY, FCC e H-ZSM5.

Os autores mostraram que apesar da pirólise térmica a temperatura de 600 °C gerar a maior quantidade de óleo de pirólise, este fato ocorre com uma alta formação de resíduos (35,6 %) ao passo que as reações catalisadas apresentam baixa formação de coque (~22 %) e significativa formação de óleo (~40 %). Dentre os catalisadores avaliados, a zeólita HZSM-5 foi a escolhida para a simulação, pois dentre as zeólitas esta é a que apresenta a menor razão coque/óleo, apesar de aumentar

consideravelmente a produção de gases não condensáveis em relação a pirólise puramente térmica. Uma alternativa ao uso desta zeólita seria a utilização do Catalisador-Gasto de FCC, que por se tratar de um catalisador já usado na indústria do refino, apresenta um bom potencial de ganho econômico devido a seu baixo valor de mercado. No entanto, por este mesmo motivo também pode apresentar baixa atividade devido a possíveis contaminações em sua estrutura (presença de metais pesados), fortalecendo a escolha pela utilização do catalisador HZSM-5.

Tendo em vista os pressupostos discutidos até aqui se buscou montar o fluxograma da simulação baseada na tecnologia TNEE apresentada.

Para representar os dois reatores no Aspen Plus, foram selecionados dois modelos distintos. Para o reator de pirólise (R-PYR) optou-se pela utilização do reator de rendimento, uma vez que os dados experimentais, nos quais o presente estudo se baseia, apresenta os valores correspondentes aos rendimentos reacionais de cada um dos produtos obtidos. A temperatura e pressão interna do reator foram configuradas no *software* como respectivamente 500 °C e 1 bar. Este modelo de reator permite que a partir dos valores de rendimento especificados, o total mássico da corrente de entrada no reator seja convertido nos respectivos produtos de acordo com as proporções configuradas. Os valores de rendimento configurados no reator de pirólise, em base mássica, estão apresentados na Tabela 4. Vale ressaltar que por não sofrer nenhuma transformação química o catalisador foi definido como componente inerte no reator, logo, a massa de catalisador que entra no reator não é convertida em produto.

Tabela 4 - Rendimento do reator de pirólise em base mássica.

Componente	Rendimento % (m/m)
COQUE (CISOLID)	22,0%
H2	1,0%
CH4	3,0%
C2H4	3,0%
C2H6	3,0%
C3H6	3,0%
C3H8	4,0%
C4H8	4,0%
C4H10	4,0%
IC4H10	7,0%
C5H10	2,0%
C5H12	1,0%
OLEF	10,0%
PARAF	15,0%
NAFT	2,0%
AROM	16,0%
Total	100%

Assim, a massa correspondente a todos os componentes que entram no reator será transformada nos 16 diferentes componentes mostrados na tabela acima, seguindo as proporções definidas.

Já o modelo de reator utilizado para a câmara de combustão (R-COMB) levou em consideração o modelo estequiométrico que consiste em um reator estequiométrico baseado ou na fração conhecida de conversão do reagente ou na extensão da reação.

Assim, configurou-se o combustor com temperatura interna de 750 °C e 1 bar de pressão. Neste trabalho, considerou-se que a fração de conversão dos reagentes foi de 100%, porém, com excesso de ar para garantir a combustão total no equipamento. Durante as etapas de simulação do processo foi observado que ao encaminhar integralmente todo coque gerado no R-PYR mais todos os gases da classe Leves separados na primeira coluna de destilação do processo (COL-1), a quantidade de energia gerada no combustor era excessivamente alta. Desta forma, optou-se por utilizar uma ferramenta matemática disponível no Aspen Plus, definida como Design Spec, a fim de deslocar apenas a quantidade suficiente de Leves para o combustor para atender a demanda energética da reação no R-PYR, uma vez que este equipamento apresenta a maior demanda térmica do processo. Para isso, configurou-se o divisor de correntes SPLIT-2, responsável por separar a corrente de topo da COL-1 em duas, LEV-COMB e LEVES. Assim, o Design Spec foi desenvolvido com a

finalidade de definir a fração da corrente LEV-COMB para que a energia gerada (Q-T) no R-COMB fosse igual a energia requerida pelo R-PYR. As reações de combustão de cada uma das moléculas queimadas foram introduzidas no código da simulação, conforme mostrado na Tabela 5.

Tabela 5 - Reações configuradas no reator de combustão.

Nº Reação	Especificação	Unidade	Fração de conversão	Reagente	Reação/Estoquiometria
1	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	COQUE	COQUE(CISOLID) + O2 --> CO2(MIXED)
2	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	H2	H2 + 0,5 O2 --> H2O(MIXED)
3	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	CH4	CH4 + 2 O2 --> 2 H2O(MIXED) + CO2(MIXED)
4	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C2H4	C2H4 + 3 O2 --> 2 H2O(MIXED) + 2 CO2(MIXED)
5	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C2H6	C2H6 + 3,5 O2 --> 3 H2O(MIXED) + 2 CO2(MIXED)
6	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C3H6	C3H6 + 4,5 O2 --> 3 H2O(MIXED) + 3 CO2(MIXED)
7	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C3H8	C3H8 + 5 O2 --> 4 H2O(MIXED) + 3 CO2(MIXED)
8	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C4H8	C4H8 + 6 O2 --> 4 H2O(MIXED) + 4 CO2(MIXED)
9	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C4H10	C4H10 + 6,5 O2 --> 5 H2O(MIXED) + 4 CO2(MIXED)
10	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	IC4H10	IC4H10 + 6,5 O2 --> 5 H2O(MIXED) + 4 CO2(MIXED)
11	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C5H10	C5H10 + 7,5 O2 --> 5 H2O(MIXED) + 5 CO2(MIXED)
12	Frac. Conversão	kmol/hr	0,9	C5H12	C5H12 + 8 O2 --> 6 H2O(MIXED) + 5 CO2(MIXED)

Sendo assim, inicialmente, para promover o pré-aquecimento da carga plástica, configurou-se um trocador de calor (TC-3) a partir do modelo LMTD onde foram especificadas tanto a temperatura de saída desejada da corrente fria (100 °C), quanto a temperatura mínima de *approach* de 10 °C. Como as temperaturas de entrada e vazões dos fluidos quentes e frios são variáveis conhecidas do processo, o *software* realizou o cálculo obtendo os seguintes valores listados na Tabela 6.

Seguindo na simulação, a corrente pré-aquecida de polímeros é direcionada para um misturador ideal (MIX-1) onde será misturada a outras três correntes, a saber: corrente de reciclo de gás de fluidização (vazão de 8459,87 kg/h a 523,36 °C e 1,5 bar), corrente de reciclo de catalisador regenerado (vazão de 10543,1 kg/h a 750 °C e 1 bar) e corrente de *make-up* de catalisador fresco (vazão de 554,9 kg/h a 25 °C e 1 bar). O misturador MIX-1 foi configurado como um ponto de mistura ideal no processo, obtendo uma corrente de saída (FEED-F) com (vazão de 119558 kg/h à 255,81 °C e 1 bar). Esta por sua vez será direcionada para o segundo trocador de calor (TC-2) que segue o mesmo modelo exposto para o TC-3, no entanto, a especificação da temperatura de saída da corrente fria será de 500 °C com os mesmos 10 °C de temperatura de *approach*. A partir dessas especificações e conhecidas as variáveis das correntes de entrada (fria e quente) obteve-se os valores apresentados na Tabela

6. Desta forma, a mistura de alimentação gerada no MIX-1 atinge a temperatura de 500 ° C e alimenta o reator R-PYR. Note que a utilização dos trocadores TC-3 e TC-2 em sequência foram os artifícios usados nesta simulação para garantir que os reagentes alcancem a temperatura configurada no reator de pirólise. No entanto, o calor requerido para a reação de pirólise (reação endotérmica) ainda não foi considerado, voltaremos a essa discussão ao longo do trabalho. É importante ressaltar que este ponto da simulação apresenta significativa diferença com o que normalmente é encontrado em plantas de pirólise reais, uma vez que o atingimento da temperatura de pirólise (500 °C) ocorre apenas no interior do reator e, possivelmente, esses trocadores de calor estariam integrados ao equipamento de pirólise. Sendo assim, a utilização dos trocadores de calor teve como único objetivo promover parte da integração energética do processo, não servindo se parâmetro para o dimensionamento de trocadores de calor com capacidades reais de trocas térmicas tendo em vista as dimensões das correntes em análise. Passado o reator R-PYR, sua corrente de saída (PYR-PROD) será direcionada para o equipamento CYCL-1 que é configurado como um separador ideal de correntes baseado no estado físico dos componentes. Como especificações, configurou-se o equipamento com *Split fraction* igual a 1 para os sólidos que compõem a corrente de entrada do ciclone, ou seja, definiu-se que todo componente sólido presente na corrente de alimentação do CYCL-1 seja separado do restante dos componentes em estado vapor. Este modelo não leva em consideração o tamanho de partícula dos componentes sólidos nem as dimensões do ciclone, agindo basicamente como um divisor de correntes ideal. Assim, a corrente de topo do CYCL-1 consistirá a totalidade de vapores gerados no R-PYR, ao passo que a corrente de fundo corresponderá a totalidade de partículas sólidas alimentadas e geradas no R-PYR.

Tabela 6 - Especificações e variáveis conhecidas dos trocadores de calor do processo.

TC-1	
Calor trocado (MW)	24,15
Área de troca requerida (m ²)	194,88
Média do Coef. Global de troca (MW/m ² .K)	0,00085
LMTD (Corrigido) (°C)	145,77
Especificações configuradas	
Fração de vapor da corrente de saída fria	1
Temperatura de <i>approach</i> (°C)	10
Variáveis conhecidas	
Corrente Fria (Entrada)	
Vazão (kg/h)	<i>Solver</i>
Temperatura (°C)	25,00
Corrente Quente	
Vazão (kg/h)	76.138,00
Temperatura Entrada (°C)	500,00
Temperatura Saída (°C)	110,00
TC-2	
Calor trocado (MW)	6,93
Área de troca requerida (m ²)	23,90
Média do Coef. Global de troca (MW/m ² .K)	0,00085
LMTD (Corrigido) (°C)	340,92
Especificações configuradas	
Temperatura de saída do fluido frio (°C)	500
Temperatura de <i>approach</i> (°C)	10
Variáveis conhecidas	
Corrente Fria (Entrada)	
Vazão (kg/h)	119.558,00
Temperatura (°C)	255,81
Corrente Quente (Entrada)	
Vazão (kg/h)	497.450,00
Temperatura (°C)	750,00
TC-3	
Calor trocado (MW)	1,65
Área de troca requerida (m ²)	3,04
Média do Coef. Global de troca (MW/m ² .K)	0,00085
LMTD (Corrigido) (°C)	639,22
Especificações configuradas	
Temperatura de saída do fluido frio (°C)	100
Temperatura de <i>approach</i> (°C)	10
Variáveis conhecidas	
Corrente Fria (Entrada)	
Vazão (kg/h)	100.000,00
Temperatura (°C)	25,00
Corrente Quente (Entrada)	
Vazão (kg/h)	497.450,00
Temperatura (°C)	707,39

A corrente de topo, CYCL-PRD, passará por um divisor de corrente SPLIT-1 que irá dividir a corrente em outras duas. A primeira, correspondente a 20,4 % (m/m) da corrente CYCL-PRD foi definida como G-FLUID1 e é reciclada para o R-PYR como gás de fluidização após sofrer acréscimo de 0,5 bar de pressão através do compressor COMP-1, para este equipamento utilizou-se o modelo de compressor isentrópico do Aspen Plus, usando como especificação 0,5 Bar de acréscimo de pressão. Já a

segunda, correspondente a 79,6 % (m/m) da corrente CYCL-PRD, foi definida como PROD-GAS e seguirá para o trocador de calor (TC-1) a fim de ter sua temperatura diminuída para o sistema de separação. É importante destacar que a recirculação do gás de fluidização para o interior do reator de pirólise confere um importante problema na simulação, uma vez que a massa de gás será convertida em massa de produto seguindo o rendimento estabelecido na Tabela 4, o que pode afastar os resultados da simulação dos valores experimentais de referência (ATEŞ; MISKOLCZI; BORSODI, 2013). No entanto, esta foi uma premissa considerada no presente trabalho ao configurar o reator através do modelo de reator de rendimento. Para o TC-1, semelhantemente aos trocadores de calor já discutidos, utilizou-se o modelo LMTD, no entanto, em suas especificações foi necessário a utilização de uma ferramenta matemática disponível no Aspen Plus, definida como *Design Spec*, pois neste equipamento buscou-se obter a vazão de água de processo necessária a 25 ° C que irá alimentar o TC-1 para atender duas restrições: temperatura de saída do fluido quente seja 110 °C e corrente de fluido frio com fração de vapor igual a 1, ou seja, totalmente vaporizada a pressão de 1 bar. Desta forma, os valores obtidos para o TC-1 são expostos na Tabela 6, sendo necessários 31394,7 kg/h de água de processo para promover o resfriamento requerido para a corrente PROD-GAS, que passada pelo TC-1 passa a se chamar C1-FEED, pois será direcionada para a primeira coluna de destilação do sistema de separação.

O sistema de separação é formado por três colunas de separação, dimensionadas a fim de ajustar a composição da mistura de componentes gerados na pirólise, para que possuam potencial comercial. Para cada coluna utilizada, foi realizado um cálculo preliminar pelo método *shortcut* de coluna no Aspen Plus, definindo os componentes “*Chave Leve*” e “*Chave Pesada*” e suas respectivas porcentagens de recuperação no destilado e na corrente de fundo. A partir desses cálculos, obtendo-se a razão de refluxo mínima (Rmin) e número mínimo de pratos teóricos (Nmin), foram dimensionadas colunas pelo método MESH, no Aspen Plus representado pelo módulo “RadFrac”, por apresentar maior acurácia. As especificações das colunas utilizadas na simulação encontram-se listadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Especificações das colunas de destilação.

COL-1	
Parâmetros	Valor/Tipo
Razão de refluxo (base mássica)	3,00
Razão destilado/alimentação (base molar)	0,81
Estágio de alimentação	28,00
N (Número de estágios)	30,00
Condensador	Parcial
Refrervedor	Total
Pressão (bar)	1,00
COL-2	
Parâmetros	Valor/Tipo
Razão de refluxo (base mássica)	3,50
Razão destilado/alimentação (base molar)	0,33
Estágio de alimentação	10,00
N (Número de estágios)	20,00
Condensador	Total
Refrervedor	Total
Pressão (bar)	1,00
COL-3	
Parâmetros	Valor/Tipo
Razão de refluxo (base mássica)	4,00
Razão destilado/alimentação (base molar)	0,60
Estágio de alimentação	10,00
N (Número de estágios)	20,00
Condensador	Total
Refrervedor	Total
Pressão (bar)	1,00

A coluna de destilação nº1 (COL-1) tem como finalidade separar os gases leves dos produtos menos voláteis, como as Olefinas (O), Naftênicos (N), Aromáticos (A) e Parafínicos (P). Para isso, foi dimensionada uma coluna pelo módulo RadFrac com razão destilado-alimentação igual a razão de mols de “Leves” por mols totais da carga de alimentação (0,8047), 30 estágios de equilíbrio, alimentação no estágio 28, razão de refluxo igual a 3 em base mássica e pressão interna constante ao longo da coluna de 1 bar.

Na coluna de destilação nº2 (COL-2) ocorre a primeira separação da mistura de componentes de interesse, o destilado será composto pelos componentes Naftênicos e Olefínicos, ao passo que a corrente de fundo conterà os componentes Aromáticos e Parafínicos. Para isso, a COL-2 foi dimensionada com a finalidade de obter 99% dos compostos Naftênicos recuperados no destilado, ao passo que 99 % dos componentes Aromáticos fossem recuperados na corrente de fundo. Assim, a configuração da COL-2 apresentou 20 estágios, razão de refluxo igual a 3,5 em base

mássica, razão destilado/alimentação igual a razão molar do total de mols de Naftênicos e Olefínicos pelo total de mols de Parafínicos e Aromáticos (0,3271), alimentação no estágio 10 e pressão constante ao longo da coluna de 1 bar.

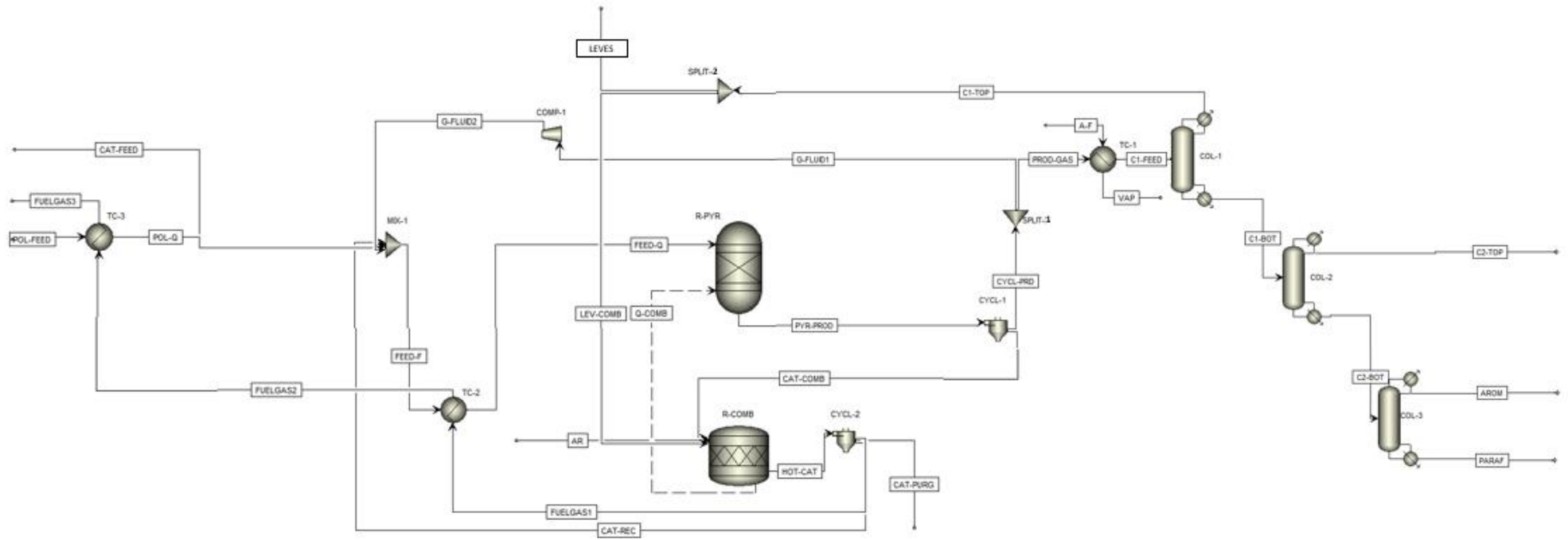
A coluna de destilação nº3 (COL-3) apresenta uma corrente de alimentação composta majoritariamente por componentes da classe Aromáticos e Parafínicos. Assim, o objetivo deste equipamento é promover a separação destes componentes a fim de obter duas correntes de alta pureza com no mínimo 99 % (m/m) de Parafínicos na corrente de fundo e 99 % (m/m) de componentes Aromáticos no destilado. Para isso, configurou-se uma coluna pelo módulo RadFrac, com 20 estágios, alimentação no prato 10, razão de refluxo de 4 em base mássica, razão destilado/alimentação igual a razão molar de aromáticos por parafínicos (0,6018) e pressão constante ao longo da coluna igual a 1 bar. Quanto a corrente de fundo do CYCL-1, será definida como CAT-COMB e seguirá para a câmara de combustão R-COMB, a fim de promover a queima do coque e regeneração do catalisador. O CYCL-2 posicionado após o R-COMB apresenta como principal finalidade a separação dos gases de combustão gerados no R-COMB do catalisador regenerado, uma vez que este último será reciclado o reator de pirólise R-PYR. Para isso, configurou-se o CYCL-2 como um divisor de correntes ideal, utilizando o mesmo modelo considerado no CYCL-1.

Desta forma, o processo configurou-se de dois reatores, dois ciclones, três trocadores de calor simples, um misturador, dois divisores de correntes, um compressor e três colunas de destilação, conforme mostrado na Tabela 8 e Figura 7.

Tabela 8 - Equipamentos do processo e seus códigos

Código (Aspen)	Descrição
TC-1	Trocador de calor
TC-2	Trocador de calor
TC-3	Trocador de calor
R-PYR	Reator de rendimento
R-COMB	Reator estequiométrico
MIX-1	Misturador
CYCL-1	Ciclone
CYCL-2	Ciclone
COL-1	Coluna de destilação
COL-2	Coluna de destilação
COL-3	Coluna de destilação
COMP-1	Compressor
SPLIT-1	Divisor de corrente
SPLIT-2	Divisor de corrente

Figura 7 - Fluxograma geral do processo.



3.2.2 Composição do plástico

A principal matéria-prima utilizada na simulação é a carga bruta de plástico proveniente dos resíduos sólidos urbanos coletados no Brasil. Sendo assim, a composição desta carga foi estabelecida com a mesma proporção do trabalho adotado como referência (ATEŞ; MISKOLCZI; BORSODI, 2013), conforme mostrada na Tabela 9.

Tabela 9 - Composição da carga plástica de alimentação do reator.

Composição da carga de alimentação	
Polimero	%(m/m)
PE (Polietileno)	59,1%
PP (Polipropileno)	7,2%
PS (Poliestireno)	25,0%
PET (Politereftalato de Etileno)	2,9%
PA 6 (Poliamida 6)	2,9%
ABS (Acrilonitrila butadieno estireno)	2,9%

Apesar do artigo definir que a composição da mistura de PET+PVC+PA+ABS soma 8,7% da carga total, para fins de simulação, foi desconsiderada a presença de PVC, uma vez que este apresenta alta composição de cloro, um importante contaminante para o processo de pirólise e para o óleo de interesse final. Assim, optou-se por distribuir igualmente os 8,7% da fração plástica total para os três compostos PET, PA 6 e ABS. Vale ressaltar que esta premissa apresenta razoabilidade, pois as frações plásticas de PVC encontradas no RSU são majoritariamente canos e tubos, que normalmente apresentam-se em grandes pedaços, o que facilitaria sua remoção na etapa de triagem mecânica.

Além disso, outra premissa foi considerar desprezíveis as quantidades de água e contaminantes presentes nesta carga. Isto só foi possível devido ao baixo valor de água descrito na carga do experimento referência (0,9%) e ao fato de que, apesar da presença de contaminantes como S, Zn e Ca no experimento, o óleo final obtido experimentalmente apresentou baixos níveis desses em sua composição (135, 1310 e 1504 ppm respectivamente) e os catalisadores

apresentaram bom desempenho, indicando que o nível destes na carga não são motivos de preocupação.

Para que a simulação do reator de pirólise fosse realizada, foi preciso calcular as energias livres padrões de formação (ΔG°_f) e as entalpias padrões de formação (ΔH°_f), para isso, considerou-se a correlação de Van Krevelen e Te Nijenhuis (2009) que determina a contribuição de cada grupo molecular para o cálculo dessas propriedades.

Assim, através da equação termodinâmica (Equação 1) para o cálculo da energia livre de formação, foi possível obter as propriedades requeridas pelo Aspen Plus como a entalpia padrão de formação e a energia livre de formação de cada um dos polímeros, adicionando-os manualmente na tabela de propriedades do Aspen Plus, conforme apresentado na Tabela 10.

Vale ressaltar que os valores obtidos referem-se aos monômeros dos polímeros, e para fim de simulação, esses valores foram atribuídos para os polímeros, ou seja, os polímeros considerados nesta simulação levam os valores de entalpia e energia de formação dos monômeros que o constituem, não sendo a eles atribuídos tamanho médio de polímeros.

$$\Delta G^{\circ}_f = \Delta H^{\circ}_f - T \cdot \Delta S^{\circ}_f \quad (1)$$

Tabela 10 - ΔH°_f e ΔG°_f para os polímeros componentes da carga plástica.

Polímero	Formula	MW (g/mol)	ΔH°_f (J/mol)	ΔS°_f	Tform(298,15K)	ΔG°_f (J/mol)	ΔG°_f (J/g)
PE	C2H4	28,00	-44.000,00	204,00	298,15	16.822,60	600,81
PS	C8H8	104,00	62.300,00	389,00	298,15	178.280,35	1.714,23
PP	C3H6	42,00	-70.700,00	317,00	298,15	23.813,55	566,99
PET	C10O4H8	192,00	-511.000,00	508,00	298,15	-359.539,80	-1.872,60
ABS	15CNH17	211,00	186.600,00	869,50	298,15	445.841,43	2.112,99
PA6	C6ON11H	113,00	-184.000,00	670,00	298,15	15.760,50	139,47

3.2.3 Rendimento e eficiência

Para este trabalho, foi simplificada a composição dos produtos obtidos durante a pirólise, de forma a adotar apenas uma molécula representativa para cada classe de compostos.

De acordo com os dados experimentais obtidos por (ATEŞ; MISKOLCZI; BORSODI, 2013) há 53 diferentes compostos na fração de óleo dos produtos, além de outros 11 na fração gasosa (Apêndice B). No intuito de diminuir a complexidade da simulação, porém mantendo a similaridade com os resultados experimentais, dividiu-se em classes (parafínicos, aromáticos, naftênicos e olefínicos) cada uma das moléculas descritas no Apêndice B, escolhendo apenas umas dessas moléculas para representar cada classe, como mostra a Tabela 11.

Foram utilizados diferentes critérios para a escolha da molécula representante de cada classe. A começar pela classe “Olefínicas”, escolheu-se como representante a molécula 4-Octeno (4.19), devido ao fato de que esta molécula representar 50% (m/m) das moléculas olefínicas produzidas, de acordo com os resultados obtidos por (ATEŞ; MISKOLCZI; BORSODI, 2013). Para representar a classe “Leves” foi considerada a molécula C_5H_{12} uma vez que das moléculas pertencentes a essa classe apresenta a menor volatilidade relativa em comparação com as moléculas das classes mais pesadas. Para as classes “Aromáticos”, “Parafínicos” e “Naftênicos” o critério foi o mesmo para as três, em que levou-se em consideração uma molécula que apresentasse características médias das moléculas que pertencem a respectiva classe. Desta forma, para a classe “Parafínicos” escolheu-se a molécula n-Dodecano (15.33), para “Naftênicos” a molécula 1-Etil-3-Metilciclopentano (8.65) e para a classe “Aromáticos” a molécula 1,2,3-Metilbenzeno (9.29). É importante observar que por vezes neste trabalho as moléculas tratadas serão referenciadas a partir de seus respectivos tempos de retenção em minutos na cromatografia gasosa, como mostrado no trabalho de (ATEŞ; MISKOLCZI; BORSODI, 2013), 4-Octeno como (4.19) por exemplo. Essa representação busca tornar mais simples e rápida a referência de cada molécula. Na Tabela 13 encontram-se as cinco classes consideradas e a descrição das moléculas representantes de cada uma delas.

Tabela 11 - Divisão das moléculas em diferentes classes.

Fração referência	Código referência	Classe	Composto	%wt (m/m)	% do total
Gases	H2	Leves	Hidrogenio	1%	35%
	CH4	Leves	Metano	3%	35%
	C2H4	Leves	Etileno	3%	35%
	C2H6	Leves	Etano	3%	35%
	C3H6	Leves	Propileno	3%	35%
	C3H8	Leves	Propano	4%	35%
	C4H8	Leves	2-Buteno	4%	35%
	C4H10	Leves	N-Butano	4%	35%
	iC4H10	Leves	i-Butano	7%	35%
	C5H10	Leves	2-Penteno	2%	35%
	C5H12	Leves	N-Pentano	1%	35%
	Alifáticos	4.19*	Olefinas		5%
8.16		Parafinas		1%	43%
9.42		Parafinas		1%	43%
12.16		Olefinas		1%	43%
12.41		Parafinas		1%	43%
15.09		Olefinas		1%	43%
15.33*		Parafinas		1%	43%
17.88		Olefinas		1%	43%
18.12		Parafinas		1%	43%
20.52		Olefinas		1%	43%
20.73		Parafinas		1%	43%
23.03		Olefinas		1%	43%
23.22		Parafinas		1%	43%
25.4		Olefinas		0%	43%
25.58		Parafinas		1%	43%
27.64		Olefinas		0%	43%
27.82		Parafinas		1%	43%
29.79		Olefinas		0%	43%
29.95		Parafinas		1%	43%
31.82		Olefinas		0%	43%
31.97		Parafinas		1%	43%
33.77		Olefinas		0%	43%
33.9		Parafinas		1%	43%
35.61		Olefinas		0%	43%
35.74		Parafinas		1%	43%
37.38		Parafinas		0%	43%
37.52		Parafinas		1%	43%
39.2		Parafinas		1%	43%
40.84		Parafinas		1%	43%
42.39		Parafinas		1%	43%
43.89	Parafinas		1%	43%	
45.34	Parafinas		0%	43%	
46.74	Parafinas		0%	43%	
48.1	Parafinas		0%	43%	
49.3	Parafinas		0%	43%	
Aromáticos e Cíclicos	3.65	Aromáticos		1%	43%
	5.61	Aromáticos		2%	43%
	5.81	Aromáticos		2%	43%
	6.41	Aromáticos		1%	43%
	8.36	Aromáticos		1%	43%
	8.56	Aromáticos		4%	43%
	8.65*	Naftênicos		1%	43%
	9.29*	Aromáticos		1%	43%
	10.48	Aromáticos		0%	43%
	10.99	Aromáticos		0%	43%
	11.83	Aromáticos		1%	43%
	12.01	Naftênicos		1%	43%
	12.89	Aromáticos		1%	43%
	13.04	Aromáticos		1%	43%
	14.9	Aromáticos		1%	43%
	17.98	Aromáticos		1%	43%
	18.43	Aromáticos		0%	43%
	21.3	Aromáticos		1%	43%

Vale ressaltar que apenas para a classe “Leves” todos os 11 componentes foram considerados durante a simulação. Desta forma, para a corrente de saída do reator de pirólise no ambiente de simulação são apresentados 17 componentes, sendo eles as 11 moléculas constituintes dos leves, o catalisador, o coque e as 4 moléculas representantes de demais classes de hidrocarbonetos.

Para determinar a quantidade de cada um dos produtos gerados, considerou-se as quantidades relatadas no trabalho de Ateş, Miskolczi e Borsodi (2013): 22 % (m/m) de coque, 43 % (m/m) de óleo e 35 % (m/m) de leves. Desta forma, a composição da corrente de saída do reator de pirólise apresentou a composição mássica mostrada na Tabela 12.

Após as três etapas de separação realizadas na corrente PROD-GAS, obteve-se três diferentes correntes de produto, além da corrente de gases leves que é reaproveitada energeticamente.

Tabela 12 - Composição do produto da pirólise mostrado em classes.

Composição dos produtos da reação de pirólise					
%(m/m) Olefinas	%(m/m) Parafinas	%(m/m) Naftênicos	%(m/m) Aromáticos	%(m/m) Leves	%(m/m) Coque
10%	15%	2%	16%	35%	22%

Tabela 13 - Lista de representantes e classes.

Representante	Classe
Hidrogenio	
Metano	
Etileno	
Etano	
Propileno	
Propano	Leves
2-Buteno	
N-Butano	
i-Butano	
2-Penteno	
N-Pentano	
n-Dodecano	Parafínicos
2,3-Metilbenzeno	Aromáticos
1-Etil-3-Metilciclopentano	Naftênicos
4-Octeno	Olefinicos

3.2.4 Parâmetros reacionais

Conforme visto na seção 3.2.1, tanto a temperatura como a pressão foram configuradas diretamente no modelo do reator. Além disso, utilizou-se dois trocadores de calor a fim de promover o aquecimento da carga até a temperatura reacional.

Outro importante parâmetro reacional é o tempo de residência no reator de pirólise, que de acordo com dados da literatura (LÓPEZ et al., 2011) apresenta valor ótimo na faixa de 15-30 min. Desta forma, dada a carga de 100.000 kg/h de plástico, determinou-se o volume do reator para que o tempo de residência ficasse dentro desta faixa (Tabela 13 e Tabela 14). Os cálculos realizados são apresentados a seguir:

$$Q_{tot} = Q_{alim} + Q_{cat} = 14,38 \left[\frac{m^3}{min} \right] + 0,034 \left[\frac{m^3}{min} \right] = 14,414 \left[\frac{m^3}{min} \right]$$

$$V_{reator} = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 H = 432,42 [m^3]$$

$$\tau = \frac{V_{reator} [m^3]}{Q_{tot} \left[\frac{m^3}{min} \right]} = 30 [min]$$

Os valores de Altura (H) e diâmetro (D) foram arbitrados seguindo a razão H/D igual a 2, conforme recomendado por (NOGUEIRA, 2007), a fim de obter um volume que adequasse o tempo de residência a faixa de referência (LÓPEZ et al., 2011).

Tabela 14 - Dimensões do reator de pirólise. Determinação do tempo de residência.

Variável	Descrição	Valor	Unidade
Q,alim	Vazão de plástico de alimentação	14,38	m ³ /min
Q, cat	Vazão total de catalisador para o reator	0,034	m ³ /min
Q,tot	Vazão volumétrica total de alimentação do reator	14,414	m ³ /min
V,reator	Volume do reator	432,42	m ³
D,reator	Diâmetro do reator	6,5052	m
H,altura	Altura do reator	13,01	m
t,resid	Tempo de residencia obtido	30	min
t,resid (meta)	Tempo de residencia (meta)	15-30	min

Além disso, foi preciso calcular a fração de gás de pirólise a ser reciclada para o reator como gás de fluidização. Para isso, utilizou-se o valor de referência de 0,2 (m/s) de velocidade de fluidização (PETERSSON; SVENSSON, 2019) e as dimensões do reator já estimadas, de tal forma que para a devida fluidização do leito catalítico é preciso que 10 % do total de vapores produzidos na reação seja reciclado para o reator. Os cálculos realizados são apresentados abaixo.

$$v, fluidização = \frac{Q_{G-fluid1} \left[\frac{m^3}{s} \right]}{Area_{sec} [m^2]} = \frac{6,65 \left[\frac{m^3}{s} \right]}{33,24 [m^2]} = 0,2 \left[\frac{m}{s} \right]$$

$$\%Split - 1 = \frac{Q_{G-fluid1} \left[\frac{m^3}{s} \right]}{Q_{Cycl-prd} \left[\frac{m^3}{s} \right]} = \frac{6,65}{32,58} \sim 0,2$$

Tabela 15 - Porcentagem de reciclo dos gases de pirólise para a fluidização.

Variável	Descrição	Valor	Unidade
Q, cycl-prd	Vazão volumétrica de saída do reator	32,58	m ³ /s
%split-1	% da vazão volumétrica a ser reciclada	20,4%	%
Q,G-fluid1	Vazão volumétrica reciclada como gas de fluidização	6,65	m ³ /s
Área,sec (reator)	Área seccional do reator de pirólise	33,24	m ²
v,fluid	Velocidade de fluidização obtida	0,20	m/s
v,fluid (meta)	Velocidade de fluidização (PETERSSON; SVENSSON, 2019)	0,20	m/s

3.3 Modelo termodinâmico

Para definir o modelo termodinâmico a ser utilizado na simulação, optou-se por usar o algoritmo assistente do Aspen Plus, que de acordo com o tipo de processo e os componentes do sistema, indica os melhores modelos termodinâmicos a serem utilizados, de acordo com seu banco de dados.

Desta forma, obteve-se como recomendação os modelos PENG-ROBINSON e SRK. Apesar de ambos os modelos representarem satisfatoriamente bem o processo a ser simulado, optou-se por utilizar o modelo SRK. A principal relevância do uso deste modelo se deve ao fato de permitir considerar as misturas gasosas obtidas como gases reais, evitando assim possíveis desvios que o modelo de gás ideal confere. Além disso, outros fatores que corroboraram a utilização do modelo SRK foi tanto a presença de um trabalho utilizando este mesmo modelo para a simulação de processos similares ao analisado no presente trabalho (GALA et al., 2021), como também a utilização da diretriz recomendada para escolha de modelos termodinâmicos em simuladores de processo, que recomenda a utilização do modelo SRK para processos com moléculas majoritariamente apolares (CARLSON, 1996).

Capítulo IV – Resultados e discussão

Os resultados obtidos neste trabalho buscam expor tanto a qualidade dos produtos finais obtidos no processo de pirólise de RSU quanto à demanda e geração de energia deste.

4.1 – Pureza dos produtos obtidos

Durante o desenvolvimento do processo no ambiente de simulação do Aspen Plus, buscou-se, inicialmente, projetar o sistema de separação capaz de gerar correntes de produto que se adequassem ao objetivo específico do projeto de obter produtos com propriedades físicas e químicas semelhantes a combustíveis comercialmente estabelecidos como o diesel e a gasolina. No entanto, devido principalmente à consideração de moléculas representantes de classe durante a simulação, esse objetivo específico não pôde ser alcançado, uma vez que os produtos obtidos apresentaram parâmetros como ponto de fulgor, indicadores de octanagem (RON e MON) densidade e viscosidade significativamente diferentes dos valores de referência Tabela 2.

A principal dificuldade em obter essa similaridade se deve a dois fatores, o primeiro foi a premissa de considerar apenas uma molécula como representante da classe de moléculas, como exemplo a molécula de 4-octeno representante de todas as moléculas olefínicas geradas. Esta suposição, embora pertinente para fins de simplificação da etapa de reação, traz dificuldades para o sistema de separação e para a classificação das propriedades do óleo final, uma vez que sua qualidade estará sensivelmente relacionada com as características de somente quatro moléculas (os representantes A, O, P e N). O segundo está relacionado com o fato de considerar moléculas como C4-5 como pertencentes da classe dos leves, pois a presença destes componentes no produto final poderia torná-lo de melhor qualidade. Desta forma, optou-se por dimensionar o sistema de separação com a finalidade de obter correntes compostas exclusivamente por cada um destes representantes, ou seja, quatro correntes

diferentes compostas unicamente pelos representantes das classes naftênicos, olefínicos, aromáticos e parafínicos, respectivamente. Esta alternativa foi escolhida devido ao fato destes componentes puros também apresentarem elevado valor comercial, uma vez que podem ser comparados a óleos minerais já comercialmente estabelecidos, como óleos parafínicos, óleos aromáticos e óleos naftênicos (SPEIGHT, 2019). A mistura de olefinas pesadas é considerada uma excelente carga para obtenção de olefinas leves em plantas de craqueamento catalítico (LE VAN MAO et al., 2009). Conforme pode ser observado na Tabela 15, as correntes “AROM” e “PARAF” apresentaram respectivamente 98,7 % (m/m) de aromáticos e 99,7 % (m/m) de parafínicos em sua composição, atendendo assim o objetivo proposto. No entanto, a corrente “C2-TOP” apresentou composição de 83,0 % (m/m) de componentes olefínicos e 16,6 % (m/m) de componentes naftênicos, além de outros componentes como aromáticos, pentano e penteno que juntos somaram cerca de 0,4 % (m/m) da corrente.

Tabela 16 - Vazão total e por componentes dos produtos líquidos obtidos.

Descrição	Unidades	AROM	PARAF	C2-TOP
Equipamento origem		COL-3	COL-3	COL-2
Classe da corrente		MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
Temperatura	C	174,61	214,86	120,38
Pressão	bar	1	1	1
Fração molar de vapor		0,00	0,00	0,00
Fração molar de líquido		1,00	1,00	1,00
Vazão mássica	kg/hr	15.623,07	14.623,82	11.750,11
CAT	kg/hr	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/hr	0,00	0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	0,00	0,00	0,00
COQUE	kg/hr	0,00	0,00	0,00
PE	kg/hr	0,00	0,00	0,00
PS	kg/hr	0,00	0,00	0,00
PP	kg/hr	0,00	0,00	0,00
PET	kg/hr	0,00	0,00	0,00
PVC	kg/hr	0,00	0,00	0,00
PA	kg/hr	0,00	0,00	0,00
ABS	kg/hr	0,00	0,00	0,00
H2	kg/hr	0,00	0,00	0,00
CO	kg/hr	0,00	0,00	0,00
CO2	kg/hr	0,00	0,00	0,00
CH4	kg/hr	0,00	0,00	0,00
C2H4	kg/hr	0,00	0,00	0,00
C2H6	kg/hr	0,00	0,00	0,00
C3H6	kg/hr	0,00	0,00	0,00
C3H8	kg/hr	0,00	0,00	0,00
C4H8	kg/hr	0,00	0,00	0,00
C4H10	kg/hr	0,00	0,00	0,00
IC4H10	kg/hr	0,00	0,00	0,00
C5H10	kg/hr	0,00	0,00	34,85
C5H12	kg/hr	0,00	0,00	8,44
OLEF	kg/hr	111,20	0,00	9.753,90
PARAF	kg/hr	62,65	14.579,30	0,00
NAFT	kg/hr	30,71	0,00	1.949,84
AROM	kg/hr	15.418,51	44,52	3,08
Vazão volumétrica	l/min	339,86	411,97	307,89

4.1.1 - Produto “C2-TOP”

A composição da corrente C2-TOP apresentou uma importante limitação ao processo uma vez que a escolha das moléculas representantes das classes naftênicos e olefínicos apresentam grande similaridade de propriedades físicas como massa molar e temperatura de ebulição, apresentados na Tabela 16, o que torna a operação de separação por destilação destes compostos inviável.

Tabela 17 - Parâmetros físicos das moléculas representantes das classes NAFT, OLEF, AROM e PARAF. MW – Massa molecular; TB - Temperatura de Ebulição

Parametros	Units	NAFT	OLEF	AROM	PARAF
MW	g/mol	112,215	112,215	120,194	170,338
TB	C	121,177	122,54	176,12	216,323

Uma alternativa possível a esta problemática seria a escolha de outras moléculas para representar as referidas classes, uma vez que a escolha pela molécula 4-octeno, representante da classe olefínicos, e da molécula 1-Etil-3-Metilciclopentano, representante da classe naftênicos, tornou inviável a separação. No entanto, alterar esta escolha implicaria em um importante problema de representatividade, uma vez que a molécula 4-octeno corresponde 50 % (m/m) das moléculas da classe olefínicos geradas, ao passo que a molécula 1-Etil-3-Metilciclopentano representa mais de 50 % (m/m) das moléculas da classe naftênicos. Diante disso, optou-se por manter as moléculas representantes e definir como especificação para a corrente C2-TOP que a soma das frações mássicas de naftênicos e olefínicos seja no mínimo 99 % (m/m) da corrente. Conforme exposto na Tabela 17, pode-se observar que o objetivo foi alcançado, uma vez que a composição de naftênicos e olefínicos totalizou 99,6 % (m/m) da corrente em análise.

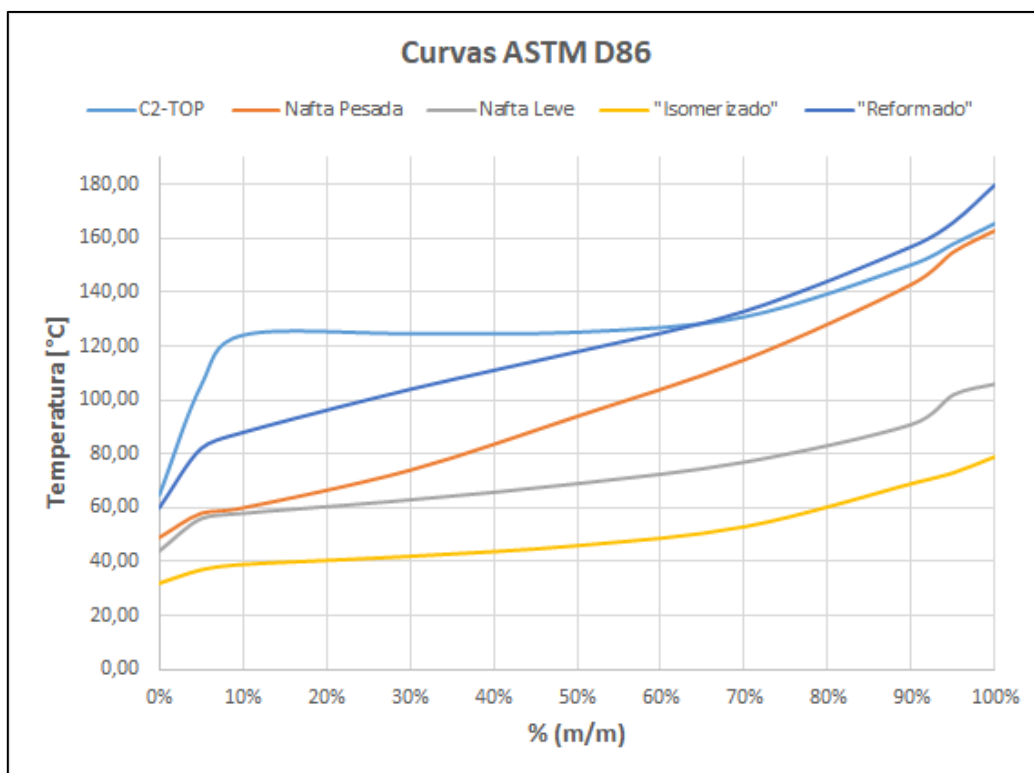
Tabela 18 - Composição e especificação desejada do produto C2-TOP.

Composição da corrente (C2-TOP)		
Mass Fractions	% (m/m)	% Meta
H2	0,0%	0,00%
CH4	0,0%	0,00%
C2H4	0,0%	0,00%
C2H6	0,0%	0,00%
C3H6	0,0%	0,00%
C3H8	0,0%	0,00%
C4H8	0,0%	0,00%
C4H10	0,0%	0,00%
IC4H10	0,0%	0,00%
C5H10	0,3%	0,00%
C5H12	0,1%	0,00%
OLEF	83,0%	83,00%
PARAF	0,0%	0,00%
NAFT	16,6%	17,00%
AROM	0,0%	0,00%
Total	100,00%	100,00%

Alcançado este objetivo, foi preciso avaliar as oportunidades de utilização desta mistura. Para isso, foram comparadas as propriedades físicas da corrente C2-TOP, apresentadas na Tabela 18, com a de outros produtos intermediários – “Blend stock” – da indústria do refino Tabela 19 (EL-FATTAH; EL-KADY; BATAH, 2008). Apesar de significativas diferenças de densidade e pressão de vapor (método Reid) , construiu-se um gráfico comparativo entre as curvas de destilação ASTM D86 obtida – teste de caracterização de misturas derivadas do petróleo - da mistura e dos demais produtos intermediários das refinarias. Como é possível observar, a curva ASTM D86 da mistura C2-TOP apresentou similaridade com a curva do produto “reformado”, sendo esse um importante produto da reforma catalítica da indústria petrolífera, dado seu potencial de utilização como mistura na gasolina para aumentar o número de octano do combustível (EL-FATTAH; EL-KADY; BATAH, 2008). Observando as diferenças apontadas e a composição química das duas substâncias em comparação, é possível observar que a principal diferença entre estes produtos se deve por dois

fatores, o primeiro é devido a maior quantidade de moléculas aromáticas presentes do reformado, que apresenta cerca de 3,46 % (m/m) de benzeno, ao passo que a mistura C2-TOP apresenta apenas 0,03 % (m/m) desta classe de molécula. Em segundo lugar, observa-se que as curvas ASTM, apresentadas na Figura 8, diferem principalmente na fração correspondente aos componentes leves da mistura (região inferior a 50 % da composição), pois a composição da corrente C2-TOP, devido à premissa da molécula representante de classe, apresenta mais de 99 % (m/m) de moléculas com temperatura de ebulição próxima a 122 ° C, o que explica o grande desvio da curva ASTM D86 do C2-TOP e do reformado, devido ao platô da curva da mistura.

Figura 8 - Comparação das curvas ASTM D86 da corrente C2-TOP e de outros produtos.



Outro importante ponto a ser levado em consideração é o fato da composição da mistura obtida estar levando em consideração somente as propriedades físicas das moléculas representantes de cada classe, podendo este ser um fator impactante para a diferença entre as curvas ASTM apresentadas.

Tabela 19 - Propriedades físicas da corrente C2-TOP.

Descrição	Unidades	C2-TOP
Fase		Líquido
Temperatura	C	120,38
Pressão	bar	1,00
Fração molar de Vapor		0,00
Fração molar de Líquido		1,00
Fração molar de Sólido		0,00
Capacidade calorífica máxima	MJ/kg	49,1576
Capacidade calorífica mínima	MJ/kg	45,5938
Grau API		63,2295
Viscosidade Cinética	Cs	0,3136
Densidade padrão, referencia a 15 °C	gm/cc	0,0059
Ponto de fluidez, API method	°C	-101,8589
Ponto de ignição, API method	°C	15,5924
Ponto de anilina, API method	°C	62,4157
Pressão de vapor (RVP), ASTM method	psi	1,0887
Curva ASTM D86		C2-TOP
0%	C	64,63
5%	C	105,42
10%	C	124,12
30%	C	124,73
50%	C	125,22
70%	C	130,91
90%	C	150,29
95%	C	157,97
100%	C	165,64

Tabela 20 - Propriedades físicas e químicas da nafta leve, pesada, reformado e isomerizado.

Compenentes da gasolina	Reforma catalítica	Isomerização	Nafta leve	Nafta pesado
Especificações				
Densidade @ 15/4°C g/L	0,795	0,6515	0,6883	0,7138
Pressão de vapor (RVP) Psi, Kg/cm ²	3,1 (0,22)	12,6 (0,89)	7,5 (0,53)	5,5 (0,39)
Enxofre, %p/p (ppm)	0,009(9)	0,016(16)	0,008(8)	0,050(50)
Corrosão, Cobre	1A	1A	1A	1A
Teste de tira (Strip Test) 3hrs @ 50°C				
Estabilidade a oxidação, mint.	>480	>480	>480	>480
Índice antidetonante				
Octanagem (Método pesquisa RON)	94	86	68	61
Octanagem (Método motor MON)	82	78	60	55
(R + M) / 2	88	82	64	58
Destilação ASTM				
IBP	60	32	44	49
5%	82	37	56	58
10%	88	39	58	60
20%	96	40	60	65
30%	104	42	63	74
40%	111	44	66	84
50%	118	46	69	94
60%	125	49	71	104
70%	133	53	77	115
80%	144	58	82	124
90%	157	69	91	143
95%	166	73	102	15
FBP	180	79	106	163
Recuperado, vol%	98,8	98,5	99,0	98,0
Perdido, vol%	0,6	1,0	0,5	1,5
Resíduo, vol%	0,6	0,5	0,5	0,5
Composição Química. %p/p				
Isobutano	0,000	0,173	0,035	0,000
n-Butano	0,649	1,654	1,061	0,153
Isopentano	1,721	36,542	19,776	0,606
n-Pentano	1,11	8,235	21,062	0,823
2,2dimetilbutano	0,314	14,142	0,686	0,036
Ciclopentano	0,139	1,523	2,266	0,145
2,3-dimetilbutano	0,380	4,076	1,710	0,140
2-metilpentano	2,444	12,192	10,383	0,809
3-metilpentano	1,952	6,985	7,096	0,632
n-Hexano	2,854	4,051	13,24	1,568
Metilciclopentano	0,987	2,748	6,683	1,214
Benzeno	3,468	0,000	2,281	0,369
Ciclohexano	0,075	3,866	2,981	0,986
C ₇ +	83,907	3,813	10,740	92,519
Total	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte (EL-FATTAH; EL-KADY; BATAH, 2008)

4.1.2 - Produto AROM

Conforme mostrado na Tabela 15, a corrente AROM apresentou alto teor de componentes aromáticos em sua composição, nesta simulação foi considerada a molécula 1,2,3-Metilbenzeno como representante desta classe. Foi estabelecido como especificação que esta corrente apresentasse pureza mínima de 99 % (m/m) de aromáticos em sua composição após a separação na COL-3. Como pode ser visto na Tabela 20 o objetivo foi alcançado, pois a corrente apresentou composição de 99,6 % (m/m) de aromático.

Tabela 21 - Composição e especificação desejada do produto AROM.

Composição da corrente (AROM)		
Mass Fractions	% (m/m)	Meta
H2	0,0%	0,00%
CH4	0,0%	0,00%
C2H4	0,0%	0,00%
C2H6	0,0%	0,00%
C3H6	0,0%	0,00%
C3H8	0,0%	0,00%
C4H8	0,0%	0,00%
C4H10	0,0%	0,00%
IC4H10	0,0%	0,00%
C5H10	0,0%	0,00%
C5H12	0,0%	0,00%
OLEF	0,0%	0,00%
PARAF	0,4%	0,00%
NAFT	0,0%	0,00%
AROM	99,6%	100,00%
Total	100,00%	100,00%

Esta corrente apresenta um grande potencial econômico para a planta de pirólise, dada a enorme gama de aplicações e demandas por este produto. Dentre os principais consumidores podem ser listados a indústria petroquímica para a produção de plásticos e solventes (MEUWESE, 2013).

4.1.3 - Produto PARAF

A composição química da corrente PARAF está mostrada na Tabela 21 apresentando composição de ~99,7% (m/m) de parafina. Foi estabelecido como meta para este produto composição mínima de 99% (m/m) de parafinas, logo, o produto alcançou a especificação desejada nas condições de projeto.

Tabela 22 - Composição e especificação desejada do produto PARAF

Composição da corrente (PARAF)		
Mass Fractions	% (m/m)	Meta
H2	0,0%	0,00%
CH4	0,0%	0,00%
C2H4	0,0%	0,00%
C2H6	0,0%	0,00%
C3H6	0,0%	0,00%
C3H8	0,0%	0,00%
C4H8	0,0%	0,00%
C4H10	0,0%	0,00%
IC4H10	0,0%	0,00%
C5H10	0,0%	0,00%
C5H12	0,0%	0,00%
OLEF	0,0%	0,00%
PARAF	99,7%	100,00%
NAFT	0,0%	0,00%
AROM	0,3%	0,00%
Total	100,00%	100,00%

A obtenção do produto parafínico de alta pureza apresenta um importante potencial econômico para a planta de pirólise de plástico uma vez que este produto pode ser utilizado como carga para unidades de craqueamento catalítico ou até mesmo como mistura para a produção de diesel, devido a sua capacidade de elevar o número de cetano do combustível (MCKINSEY&COMPANY, c2021).

4.2 – Consumo e geração de energia

Como mostrado no Capítulo III, o reator de pirólise, o compressor e as colunas de destilação foram os principais responsáveis pela demanda de energia do processo, ao passo que o combustor foi o equipamento responsável pela geração desta, como apresentado na Tabela 22.

Tabela 23 - Potência requerida e suprida pelo processo.

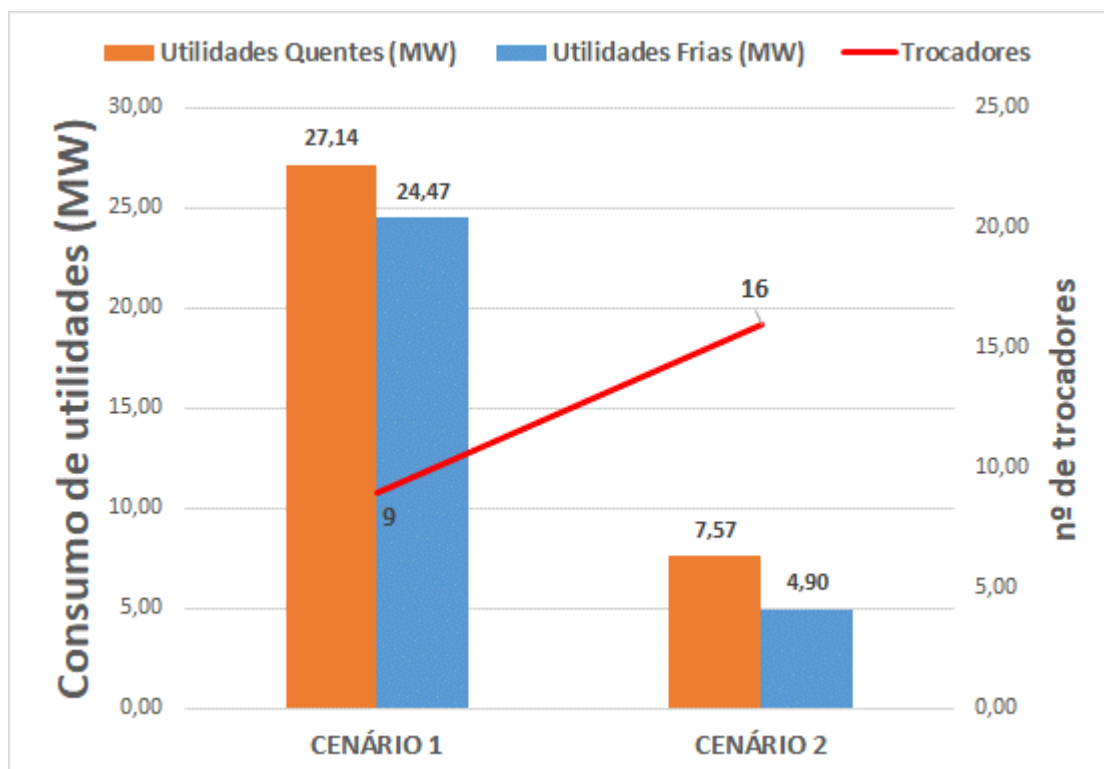
Energia requerida (MW)			
Reação de pirólise		120,472	MW
Compressor		0,182	MW
Coluna 1	Condensador	18,1	MW
	Refervedor	14,81	MW
Coluna 2	Condensador	4,58	MW
	Refervedor	4,99	MW
Coluna 3	Condensador	7,22	MW
	Refervedor	7,42	MW
Energia Fornecida (MW)			
Combustor		120,472	MW

Como pode ser observado, configurou-se o reator de combustão para gerar quantidade de energia suficiente para suprir a requerida pelo reator de pirólise (120,47 MW) assim, não havendo geração excessiva de energia térmica. Para isso, foi preciso queimar todo o coque gerado no processo e mais 4,8 % (m/m) dos gases Leves separados na primeira coluna de destilação COL-1. Como será mostrado adiante, o suprimento energético dos demais equipamentos da planta será realizado a partir da integração energética entre correntes. Primeiramente, foi necessário observar que as potências requeridas listadas acima apresentam naturezas distintas, uma vez que parte delas referem-se à potência para aquecimento, podendo assim ser aquecidas através de troca térmica com correntes mais quentes, outras referem-se à potência para resfriamento, o que não pode ser fornecido por correntes de maior nível energético, por último ainda

há potências, como a potência requerida pelo compressor, que por mais que possa ser suprida por turbinas à vapor, normalmente é de natureza elétrica. Além disso, para as energias térmicas, há também a necessidade de realizar uma análise energética que leve em consideração os diferentes níveis de temperatura das correntes do processo, a fim de avaliar a viabilidade de troca térmica. Usando como exemplo a corrente de entrada do reator de pirólise, que requer aquecimento até a temperatura de 500 °C. Esta temperatura faz com que sua demanda energética apresente um alto nível, não podendo ser aquecida por exemplo pela corrente de vapor gerada no trocador de calor TC-1, uma vez que o vapor gerado apresenta temperatura inferior a 510 °C, que seria a temperatura mínima de saída do fluido quente para viabilizar a troca térmica, considerando 10 °C de temperatura de *approach*. Diante disso, fica evidente o desafio de avaliar as possibilidades totais de integração térmica das correntes frias e quentes de todo o processo gerado. Para isso, foi utilizada a ferramenta de análise energética do simulador (*Aspen Energy Analysis*). Desta forma, foram analisados dois cenários distintos a saber: processo atual (cenário 1) e integração energética máxima (cenário 2). O cenário 1 representa a própria simulação apresentada neste trabalho ao passo que o cenário 2 leva em consideração a configuração de uma rede de trocadores próxima à ótima recomendada pelo *Aspen Energy Analyzer (AEA)*. É importante destacar que para a análise destes cenários não foi levado em consideração as energias dos reatores do processo, uma vez que elas estarão comprometidas entre si devido à configuração da corrente de energia Q-COMB conectando os reatores.

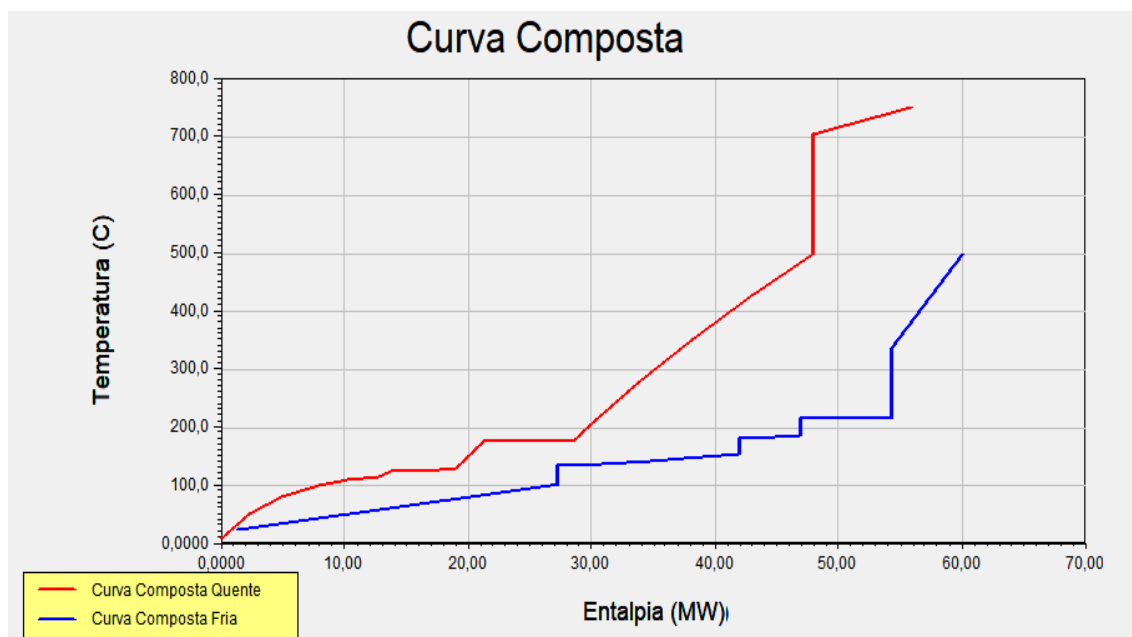
Como pode ser visto na Figura 9 o atual processo levando em consideração as integrações energéticas indicadas na simulação correspondem a um consumo de utilidades frias de 24,47 MW e 27,14 MW de utilidades quentes. Já quando foi configurada a rede de trocadores do cenário 2 houve uma economia de 72,1 % de consumo de utilidade quentes e 80,0 % de utilidades frias. As redes de trocadores de calor assim como os dados de cada trocador dos cenários avaliados encontram-se no Apêndice C.

Figura 9 - Comparação dos cenários. Consumo de utilidades (MW).



Apesar desta análise indicar um grande aproveitamento energético realizado pela rede de trocadores do cenário 2, através da observação da curva composta do processo na Figura 10 é possível analisar dois pontos. O primeiro se deve ao fato que de acordo com a curva composta percebe-se que termodinamicamente é viável reduzir ainda mais o consumo de utilidades, uma vez que pela diferença das curvas frias e quentes, estima-se um consumo de mínimo de ~4 MW e ~1 MW de utilidades frias e quentes, respectivamente. Além disso, cabe observar que o fato da curva quente não suprir energeticamente a demanda energética da curva fria se deve ao fato da análise não estar levando em consideração todas as correntes quentes do processo que apresentam bom potencial de utilização como fontes aquecedoras. Como exemplo disso, pode-se citar a corrente de gases da pirólise PROD-GAS de alta temperatura, que poderia estar sendo utilizada como fonte de calor para promover o pré-aquecimento da carga plástica ou até mesmo da mistura reacional, aumentando o nível energético da curva composta quente e viabilizando o total aquecimento das correntes frias.

Figura 10 - Curva composta do processo (excluindo os reatores).



Por último, é preciso analisar a integração energética dos reatores deste processo. Como discutido anteriormente, os reatores encontram-se conectados através da corrente de energia Q-COMB, responsável por transportar a energia gerada no reator de combustão R-COMB (120,47 MW) para o reator de pirólise R-PYR. No entanto, este foi um artifício utilizado na simulação que requer muita discussão quanto a sua interpretação física. Uma possível estratégia a ser considerada é a utilização de areia como agente de transporte energético entre os reatores, como mostra o trabalho de Abdelouahed et al. (2012). No entanto, esta consideração apresenta diversos impactos ao projeto, como por exemplo, alterações nas dimensões dos reatores, na espessura do leito a ser fluidizado, na quantidade de gás de fluidização, nas dimensões dos ciclones do processo, entre outras implicações.

Como para o dimensionamento dos ciclones seria preciso granulometria do catalisador e da areia a ser usada, optou-se, neste momento, para avaliar apenas os impactos nos reatores e na quantidade de gás de fluidização. Para isso, primeiramente foi preciso calcular a quantidade de areia a ser utilizada para transportar 120,47 MW, considerando a variação de temperatura equivalente à

diferença de temperatura dos reatores (750 °C para 500 °C). Abaixo, segue o cálculo referente ao resultado exposto na Tabela 23 e Tabela 24.

$$Q [MW] = V_m \left[\frac{kg}{s} \right] \cdot Cp \left[\frac{J}{kg \cdot ^\circ C} \right] \cdot \Delta T [^\circ C]$$

$$Q [MW] = 580,59 \left[\frac{kg}{s} \right] \cdot 830 \left[\frac{J}{kg \cdot ^\circ C} \right] \cdot 250 [^\circ C] = 120,472 [MW]$$

Tabela 24 - Estimativa da quantidade de areia requerida.

Quantidade de areia		
Cp (Areia, quartzo)	830	J/kg.°C
Vazão mássica (Vm)	580,59	kg/s
Vazão mássica (Vm)	2.090.116,63	kg/h
Temp. inicial (Tin)	750	°C
Temp. final (Tout)	500	°C
Potência (Q)	120,47	MW

Uma vez calculada a quantidade de areia necessária para a integração energética, calculou-se a nova vazão volumétrica de alimentação para o reator de pirólise e suas novas dimensões, a fim de que a velocidade de fluidização permanecesse dentro da especificação Tabela 25 e Tabela 26.

$$Q_{areia} \left[\frac{m^3}{min} \right] = \frac{Q_{m,areia} \left[\frac{kg}{min} \right]}{\rho \left[\frac{kg}{m^3} \right]} = 21,74 \left[\frac{m^3}{min} \right]$$

$$\begin{aligned} Q_{tot} &= Q_{alim} + Q_{cat} + Q_{areia} = 14,38 \left[\frac{m^3}{min} \right] + 0,034 \left[\frac{m^3}{min} \right] + 21,74 \left[\frac{m^3}{min} \right] \\ &= 36,16 \left[\frac{m^3}{min} \right] \end{aligned}$$

$$V_{reator} = \pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 \cdot H = 1084,76 [m^3]$$

$$\tau = \frac{V_{reator} [m^3]}{Q_{tot} \left[\frac{m^3}{min} \right]} = 30 [min]$$

Tabela 25 - Cálculo da vazão volumétrica de areia.

Variável	Descrição	Valor	Unidade
Q _m , areia	Vazão mássica de areia	34835,28	kg/min
ρ, areia	Densidade da areia	1602	kg/m ³
Q, areia	Vazão volumétrica de areia	21,74487	m ³ /min

Tabela 26 - Redimensionamento do reator de pirólise.

Variável	Descrição	Valor	Unidade
Q,alim	Vazão de plástico de alimentação	14,38	m ³ /min
Q, cat	Vazão total de catalisador para o reator	0,034	m ³ /min
Q, areia	Vazão de areia para o reator	21,74486711	m ³ /min
Q,tot	Vazão volumétrica total de alimentação do reator	36,15886711	m ³ /min
V,reator	Volume do reator	1084,759058	m ³
D,reator	Diâmetro do reator	8,839027181	m
H,altura	Altura do reator	17,67805436	m
t,resid	Tempo de residencia obtido	29,99980765	min
t,resid (meta)	Tempo de residencia (meta)	15-30	min

Tabela 27 - Cálculo da vazão volumétrica de gás de fluidização necessário.

Variável	Descrição	Valor	Unidade
Q, cycl-prd	Vazão volumétrica de saída do reator	32,58	m ³ /s
%split-3	% da vazão volumétrica a ser reciclada	37,7%	%
Q,G-fluid1	Vazão volumétrica reciclada como gas de fluidização	12,27	m ³ /s
Área,sec (reator)	Área seccional do reator de pirólise	61,36	m ²
v,fluid	Velocidade de fluidização obtida	0,20	m/s
v,fluid (meta)	Velocidade de fluidização (meta)	0,20	m/s

Onde:

- Q – Potência [MW].
- V_m – Vazão mássica de areia [kg/s].
- C_p – Capacidade calorífica da areia (quartzo) [J/kg.°C].
- ΔT – Diferença de temperatura entre os reatores (250 °C).
- ρ – Densidade da areia [kg/m³]

Os resultados mostram que apesar da grande vazão mássica de areia exigida para promover a integração energética entre os reatores, as dimensões do reator de pirólise R-PYR (altura e diâmetro) sofreram um acréscimo de somente 36%. Isto pode ser explicado devido ao alto valor de densidade da areia, que permite que grande massa deste material ocupe relativamente pouco espaço. Além disso, corroborando os resultados aqui apresentados, o trabalho de Abdelouahed et al. (2012) mostrou que para uma planta de pirólise de biomassa via tecnologia TNEE, a alimentação de 1 kg/s utiliza cerca de 14 kg/s de areia para promover a integração térmica entre os reatores, considerando um combustor à 1000 °C. Como a carga de alimentação plástica do presente processo é de 100.000 kg/h e a temperatura do combustor está limitada pela temperatura de estabilidade da zeólita (750 °C), a vazão de areia de 2.090.000 kg/h está proporcionalmente de acordo com os valores da referência. Além disso, outro ponto a ser observado é o aumento na quantidade do gás de fluidização, que passa de 6,65 m³/s para 12,27 m³/s.

Capítulo V - Conclusão e sugestões

Os resultados apresentados neste trabalho permitem concluir que a tecnologia TNEE apresenta-se como uma promissora técnica para o processo de pirólise da fração plástica de RSU. Suas principais vantagens consistem na capacidade de obter correntes de produto com significativa similaridade com produtos intermediários da indústria do petróleo e a óleos minerais. Além disso, também apresenta um elevado potencial de geração de energia térmica uma vez que o resíduo reacional (coque) direcionado para o combustor fornece grande quantidade de energia, quase que inteiramente suficiente para suprir a alta demanda energética do reator de pirólise

Quanto aos produtos obtidos, não foi possível observar similaridade das propriedades físicas e químicas destes com as propriedades de combustíveis como a gasolina e diesel. Acredita-se que essa não observância tenha relação com a premissa de considerar apenas moléculas representantes de classe na simulação, o que afetou significativamente a qualidade das possíveis misturas a serem obtidas. Desta forma, estudos futuros de simulação que levem em consideração a totalidade das moléculas geradas na reação de pirólise, assim como o dimensionamento de um sistema de separação que apresente como especificação a qualidade físico-química dos produtos obtidos, apresentam-se como boas alternativas as limitações apresentadas.

Outro ponto a ser observado se deve à corrente de LEVES gerada no processo, que corresponde à fração de gases leves (C_6^-) que não está sendo direcionada para a queima. É importante observar que esta corrente corresponde a ~95 % (m/m) do total de gases leves gerados na planta e apresenta um grande potencial valor comercial, uma vez que a separação dos gases que a compõem pode dar origem a diversos gases combustíveis. Embora não tenha sido o escopo deste projeto avaliar coprodutos ao óleo de pirólise, para uma análise que leve em consideração a viabilidade econômica do processo de pirólise plástica pela tecnologia TNEE fica evidente a importância de se avaliar a síntese de um sistema de separação capaz de separar os gases leves gerados em correntes

com especificação de gases combustíveis ou até mesmo outros produtos economicamente atrativos.

Além disso, outro ponto positivo da tecnologia estudada se deve a presença do reator de combustão, uma vez que este se apresenta como um importante equipamento para resolver o problema da alta demanda de energia da reação de pirólise. Conforme mostrado, a queima do coque formado no processo juntamente com 4,8% (m/m) da corrente de Leves gerados na pirólise fornece quantidade de energia suficiente para suprir a demanda energética do reator de pirólise R-PYR. Além disso, analisando a curva composta das demais correntes do processo foi possível concluir que o processo apresenta um potencial de consumo de utilidades mínimo de ~5 MW. Apesar deste valor, a curva composta também fornece informações que apresentam forte indício de que as correntes quentes geradas no processo apresentam energia suficiente para aquecer as correntes frias, o que implicaria em um consumo mínimo de utilidades por cerca de apenas ~1 MW. Essa suposição respalda-se no fato de que a análise *pinch* realizada para gerar a curva composta não levou em consideração todas as correntes quentes do processo, uma vez que a análise energética realizada pelo *software* se concentrou apenas nas correntes de processo que apresentaram alguma especificação de temperatura definida. Todos esses resultados e discussões apresentados, apesar de não terem encontrado a solução ótima capaz de tornar o processo autossuficiente energeticamente, apontam a tecnologia TNEE como um processo com alto potencial para alcançar este fim. No entanto, para esta conclusão são necessários novos estudos de síntese e análise de redes de trocadores de calor para integração energética total do processo.

Desta forma o presente trabalho traz contribuições relevantes para a avaliação técnica da utilização da tecnologia TNEE como um promissor processo para a pirólise de mistura plástica de RSU. Porém, trabalhos futuros a fim de avaliar a viabilidade econômica deste modelo se fazem necessários. Dentre os identificados ao final deste trabalho, é possível listar: avaliação fluidodinâmica da planta, integração energética entre reatores, detalhamento dos produtos gerados e avaliação técnico-econômica.

A primeira sugestão de trabalho visa elucidar as dificuldades fluidodinâmicas que o processo simulado apresenta. Desta forma, uma análise técnica que leve em consideração a configuração estrutural do processo simulado se faz necessária a fim de elucidar com melhor precisão quais seções do processo serão transportadas gravitacionalmente e em quais será necessário o dimensionamento de equipamentos de deslocamento como compressores e bombas hidráulicas. Não obstante disso, a análise deverá levar em consideração a alta viscosidade do plástico fundido e as dificuldades que este processo implica na operação da planta.

Outro ponto fundamental é a integração energética dos reatores do processo. No presente trabalho, mostrou-se que o reator de combustão é capaz de fornecer energia suficiente para o reator de pirólise, desde que a integração energética entre eles seja realizada. No entanto, estudos futuros se fazem necessários a fim de avaliar tecnicamente a melhor forma de integrar a energia liberada pelo reator de combustão e a exigida pelo reator de pirólise, uma vez que para a validação da alternativa dada no final do Capítulo IV deste trabalho é preciso averiguar os reais impactos da adição de areia como agente integrador de energia, dado que para isto, as dimensões dos reatores, trocadores de calor e ciclones serão alteradas.

Quanto aos produtos gerados na atual simulação foi possível observar que a premissa de considerar apenas poucas moléculas representantes de cinco classes de moléculas resultou em uma importante limitação para a obtenção de produtos com características físico-químicas semelhantes àquelas apresentadas por produtos comercialmente estabelecidos como diesel e gasolina. Para refinar a análise destes produtos obtidos, sugere-se que nova simulação seja realizada levando em consideração um maior número de moléculas geradas, buscando especificar as correntes de produtos obtidos de acordo com suas propriedades físico-químicas, a fim de melhor comparar com produtos comerciais. Neste contexto, o mesmo se aplica à corrente excedente de gases leves geradas no processo, uma vez que se faz necessário sintetizar um sistema de separação capaz de, a partir desta corrente de gases leves, obter correntes de produtos estabelecidos como gases combustíveis e mistura de compostos olefínicos leves.

Por último, levando em conta todos os resultados apresentados e também os estudos sugeridos, os autores do presente trabalho reforçam a necessidade de estudo de viabilidade técnico-econômica a fim de avaliar o potencial da construção de um processo de pirólise de fração plástica de RSU no Brasil, mas especificamente na região Sudeste, no intuito de agregar alternativas eficientes na gestão de resíduos urbanos no país.

Referência Bibliográfica

ABDELOUAHED, L. et al. Detailed modeling of biomass gasification in dual fluidized bed reactors under aspen plus. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3840–3855, 2012.

ABIPLAST. Brazilian Plastic Processed and Recycling Industry - Profile 2018. **Brazilian Plastic Industry Association (ABIPLAST)**, p. 47, 2018.

ABIPLAST. Perfil 2019. **Abiplast**, p. 53, 2019.

AHMAD, I. et al. Pyrolysis study of polypropylene and polyethylene into premium oil products. **International Journal of Green Energy**, v. 12, n. 7, p. 663–671, 2015.

ANGELA, M. et al. The Production of the Matrix Component of the Fluid Catalytic Cracking Unit from Watermelon Peel. v. 9, n. 05, p. 1259–1262, 2020.

ANUAR SHARUDDIN, S. D. et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 308–326, 2016a.

ANUAR SHARUDDIN, S. D. et al. A review on pyrolysis of plastic wastes. **Energy Conversion and Management**, v. 115, p. 308–326, 2016b.

ARTETXE, M. et al. Cracking of high density polyethylene pyrolysis waxes on HZSM-5 catalysts of different acidity. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 31, p. 10637–10645, 2013.

ATEŞ, F.; MISKOLCZI, N.; BORSODI, N. Comparison of real waste (MSW and MPW) pyrolysis in batch reactor over different catalysts. Part I: Product yields, gas and pyrolysis oil properties. **Bioresource Technology**, v. 133, p. 443–454, 2013.

AURREKOETXEA, J. et al. Effects of recycling on the microstructure and the mechanical properties of isotactic polypropylene. **Journal of Materials Science**, v. 36, n. 11, p. 2607–2613, 2001.

BASU, P. Biomass Gasification, pyrolysis and torrefaction. v. 2, 2013.

BONNER, T. A. et al. **Engineering handbook for hazardous waste**

incineration.PDF, 1981.

BOZBAS, K. Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 12, n. 2, p. 542–552, 2008.

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 68–94, 2012.

CARLSON, E. C. Succeeding at Simulation. **Chemical Engineering Progress**, n. October, p. 35–46, 1996.

EL-FATTAH, M. E. A.; EL-KADY, M. Y.; BATAH, A. M. The effect of heavy naphtha on the blended gasolines and oxygenates. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 24, n. 1, p. 53–62, 2008.

FERNANDEZ, Y.; ARENILLAS, A.; ANGEL, J. Microwave Heating Applied to Pyrolysis. **Advances in Induction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials**, 2011.

FIVGA, A.; DIMITRIOU, I. Pyrolysis of plastic waste for production of heavy fuel substitute: A techno-economic assessment. **Energy**, v. 149, p. 865–874, 2018.

GALA, A. et al. Simulation-assisted design of a catalytic hydrogenation reactor for plastic pyrolysis fuels. **Fuel**, v. 287, n. October, 2021.

GARFORTH, A. A. et al. Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidised-bed reactor. **Applied Catalysis A: General**, v. 169, n. 2, p. 331–342, 1998.

H. SCOTT FOGLER. *Elements Of Chemical Reaction Engineering*. v. Fifth Edit, 2016.

IVANOVA, S. R. et al. S. R. IVANOVA,* E. F. GUMEROVA,* K. S. MINSKER,* G. E. ZA1KOV** and A. A. BERLIN**. v. 15, p. 193–215, 1990.

JAMRADLOEDLUK, J.; LERTSATITTHANAKORN, C. Characterization and utilization of char derived from fast pyrolysis of plastic wastes. **Procedia Engineering**, v. 69, p. 1437–1442, 2014.

JOO, H. S.; GUIN, J. A. Hydrocracking of a plastics pyrolysis gas oil to naphtha.

Energy and Fuels, v. 11, n. 3, p. 586–590, 1997.

JUNG, S. H. et al. Pyrolysis of a fraction of waste polypropylene and polyethylene for the recovery of BTX aromatics using a fluidized bed reactor. **Fuel Processing Technology**, v. 91, n. 3, p. 277–284, 2010.

KAMINSKY, W.; KIM, J. S. Pyrolysis of mixed plastics into aromatics. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 51, n. 1, p. 127–134, 1999.

KUNWAR, B. et al. Plastics to fuel: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 54, p. 421–428, 2016.

LARRAIN, M. et al. Economic performance of pyrolysis of mixed plastic waste: Open-loop versus closed-loop recycling. **Journal of Cleaner Production**, v. 270, 2020.

LE VAN MAO, R. et al. Catalytic cracking of heavy olefins into propylene, ethylene and other light olefins. **Catalysis Letters**, v. 130, n. 1–2, p. 86–92, 2009.

LEE, K. H. et al. Comparison of plastic types for catalytic degradation of waste plastics into liquid product with spent FCC catalyst. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, n. 3, p. 539–544, 2002.

LEME, M. M. V. et al. Electricity generation from pyrolysis gas produced in charcoal manufacture: Technical and economic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, n. May, p. 219–242, 2018.

LIAW, H. J.; TANG, C. L.; LAI, J. S. A model for predicting the flash point of ternary flammable solutions of liquid. **Combustion and Flame**, v. 138, n. 4, p. 308–319, 2004.

LÓPEZ, A. et al. Influence of time and temperature on pyrolysis of plastic wastes in a semi-batch reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 62–71, 2011.

MARTÍNEZ, J. D. et al. Waste tyre pyrolysis - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 23, p. 179–213, 2013.

MEUWESE, A. The sustainability of producing BTX from biomass. **Default Journal - Gröningen University**, p. 30, 2013.

MULLEN, C. A.; DORADO, C.; BOATENG, A. A. Catalytic co-pyrolysis of switchgrass and polyethylene over HZSM-5: Catalyst deactivation and coke formation. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 129, n. August, p. 195–203, 2018.

NAROBÉ, M. et al. Co-gasification of biomass and plastics: Pyrolysis kinetics studies, experiments on 100kW dual fluidized bed pilot plant and development of thermodynamic equilibrium model and balances. **Bioresource Technology**, v. 162, p. 21–29, 2014.

OKUNOLA A, A. et al. Public and Environmental Health Effects of Plastic Wastes Disposal: A Review. **Journal of Toxicology and Risk Assessment**, v. 5, n. 2, 2019.

ONWUDILI, J. A.; INSURA, N.; WILLIAMS, P. T. Composition of products from the pyrolysis of polyethylene and polystyrene in a closed batch reactor: Effects of temperature and residence time. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 86, n. 2, p. 293–303, 2009.

PETERS, J. F.; IRIBARREN, D.; DUFOUR, J. Life cycle assessment of pyrolysis oil applications. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 5, n. 1, 2015.

PETERSSON, I.; SVENSSON, A. Regional plastic waste recycling through pyrolysis – a techno-economic evaluation. 2019.

RATNASARI, D. K.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. **Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils**. [s.l.] Elsevier B.V., 2017. v. 124

RICHARD F. MEYER, EMIL D. ATTANASI, AND P. A. F. Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World. **US Geological Survey**, v. 1084, p. 1–36, 2007.

SAAD, J. M.; NAHIL, M. A.; WILLIAMS, P. T. Influence of process conditions on syngas production from the thermal processing of waste high density polyethylene. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 113, p. 35–40, 2015.

SAKATA, Y. et al. Catalytic degradation of polyethylene into fuel oil over mesoporous silica (KFS-16) catalyst. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 43, n. 1, p. 15–25, 1997.

SIMON, J. M.; MARTIN, S. El Dorado of Chemical Recycling - State of play and policy challenges. **Zero Waste Europe**, n. August, p. 27, 2019.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of industrial hydrocarbon processes**. [s.l: s.n.].

SPINACÉ, M. A. DA S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímeros. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 65–72, 2005.

STRICKER, A.-E.; BÉLAND, M. Sequencing Batch Reactor Versus Continuous Flow Process for Pilot Plant Research on Activated Sludge. **Proceedings of the Water Environment Federation**, v. 2006, n. 5, p. 7046–7056, 2014.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers**. [s.l: s.n.].

ZAREMBA, L. S.; SMOLEŃSKI, W. H. Optimal portfolio choice under a liability constraint. **Annals of Operations Research**, v. 97, n. 1–4, p. 131–141, 2000.

ZHANG, J. et al. Recent studies on chemical engineering fundamentals for fuel pyrolysis and gasification in dual fluidized bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 19, p. 6283–6302, 2013.

Apêndice A

Tabela 28 - Tabela de dados obtidos de todas as correntes do processo.

Nome da corrente	Units	A-F	AR	AROM	C1-BOT	C1-FEED	C1-TOP	C2-BOT	C2-TOP
Descrição									
De				COL-3	COL-1	TC-1	COL-1	COL-2	COL-2
Para		TC-1	R-COMB		COL-2	COL-1	SPLIT-2	COL-3	
Classe da corrente		MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
Temperatura	C	25,00	25,00	175,89	153,94	110,07	9,45	185,37	123,46
Pressão	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar (Vapor)		0,00	1,00	0,00	0,00	0,93	1,00	0,00	0,00
Fração molar (Líquido)		1,00	0,00	1,00	1,00	0,07	0,00	1,00	1,00
Fração molar (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fração mássica (Vapor)		0,00	1,00	0,00	0,00	0,79	1,00	0,00	0,00
Fração mássica (Líquido)		1,00	0,00	1,00	1,00	0,21	0,00	1,00	1,00
Fração mássica (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Entalpia molar	cal/mol	-68.875,38	-1,58	-5.420,32	-30.268,10	-11.864,76	-9.672,07	-30.324,26	-26.679,57
Entalpia mássica	cal/gm	-3.823,16	-0,05	-45,04	-230,10	-255,98	-366,81	-215,50	-236,80
Entropia molar	cal/mol-K	-38,97	0,98	-112,39	-167,85	-49,77	-28,65	-170,82	-157,56
Entropia mássica	cal/gm-K	-2,16	0,03	-0,93	-1,28	-1,07	-1,09	-1,21	-1,40
Densidade molar	mol/cc	0,05	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
Densidade mássica	gm/cc	0,96	0,00	0,77	0,68	0,00	0,00	0,68	0,64
Fluxo entálpico	cal/sec	-33.911.780,24	-7.198,74	-185.759,15	-2.624.107,94	-5.413.797,64	-3.574.765,75	-1.761.420,69	-756.581,89
Average MW		18,02	28,77	120,34	131,54	46,35	26,37	140,72	112,67
Fluxo molar	kmol/hr	1.772,51	16.440,77	123,38	312,10	1.642,65	1.330,55	209,11	102,09
Fluxo mássico	kg/hr	31.932,29	472.932,69	14.847,27	41.054,71	76.138,83	35.084,12	29.425,49	11.501,96
CAT	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O	kg/hr	31.932,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O2	kg/hr	0,00	99.315,86	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	0,00	373.616,82	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COQUE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PS	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PP	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PET	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PVC	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PA	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ABS	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	976,14	976,14	0,00	0,00
CO	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH4	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	2.928,42	2.928,42	0,00	0,00
C2H4	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	2.928,42	2.928,42	0,00	0,00
C2H6	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	2.928,42	2.928,42	0,00	0,00
C3H6	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	2.928,42	2.928,42	0,00	0,00
C3H8	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	3.904,56	3.904,56	0,00	0,00
C4H8	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	3.904,56	3.904,56	0,00	0,00
C4H10	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	3.904,56	3.904,56	0,00	0,00
IC4H10	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	6.832,97	6.832,97	0,00	0,00
CSH10	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	1.952,28	1.952,28	0,00	0,00
CSH12	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	976,14	976,14	0,00	0,00
OLEF	kg/hr	0,00	0,00	0,08	9.092,33	9.761,39	669,06	0,08	9.092,25
PARAF	kg/hr	0,00	0,00	62,16	14.641,72	14.642,08	0,36	14.578,59	0,08
NAFT	kg/hr	0,00	0,00	0,04	1.716,85	1.952,28	235,43	0,04	1.716,81
AROM	kg/hr	0,00	0,00	14.784,99	15.603,81	15.618,22	14,41	14.846,78	692,82
Fração mássica									
CAT	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	% (m/m)	1	0	0	0	0	0	0	0
O2	% (m/m)	0	0,21	0	0	0	0	0	0
N2	% (m/m)	0	0,79	0	0	0	0	0	0
COQUE	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
PE	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
PS	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
PP	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
PET	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
PVC	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
PA	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
ABS	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	% (m/m)	0	0	0	1,10843E-88	0,012820513	0,027822814	0	0
CO	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4	% (m/m)	0	0	0	3,33793E-72	0,038461538	0,083468443	0	0
C2H4	% (m/m)	0	0	0	2,57224E-61	0,038461538	0,083468443	0	0
C2H6	% (m/m)	0	0	0	5,3046E-58	0,038461538	0,083468443	0	0
C3H6	% (m/m)	0	0	0	8,206E-49	0,038461538	0,083468443	0	0
C3H8	% (m/m)	0	0	0	1,94307E-47	0,051282051	0,111291257	0	0
C4H8	% (m/m)	0	0	0	3,29124E-36	0,051282051	0,111291257	0	0
C4H10	% (m/m)	0	0	0	5,51373E-37	0,051282051	0,111291257	0	0
IC4H10	% (m/m)	0	0	0	1,2535E-39	0,08974359	0,1947597	0	0
CSH10	% (m/m)	0	0	0	3,32734E-27	0,025641026	0,055645629	0	0
CSH12	% (m/m)	0	0	0	1,09941E-27	0,012820513	0,027822814	0	0
OLEF	% (m/m)	0	0	5,37583E-06	0,221468581	0,128205128	0,019070146	2,71249E-06	0,7904956
PARAF	% (m/m)	0	0	0,004186664	0,356639176	0,192307692	1,03566E-05	0,495440859	6,93447E-06
NAFT	% (m/m)	0	0	2,56002E-06	0,041818626	0,025641026	0,006710329	1,29171E-06	0,14926269
AROM	% (m/m)	0	0	0,9958054	0,380073617	0,205128205	0,000410669	0,504555136	0,060234776
Fluxo volumétrico	l/min	554,6774665	6791570,169	322,74532	1007,592236	810485,2579	518208,6779	725,2041605	298,3102191

Tabela 29 - Tabela de dados obtidos de todas as correntes do processo (continuação).

Nome da corrente	Units	CAT-COMB	CAT-FEED	CAT-PURG	CAT-REC	CYCL-PRD	FEED-F	FEED-Q	FUELGA51
Descrição									
De		CYCL-1		CYCL-2	CYCL-2	CYCL-1	MIX-1	TC-2	CYCL-2
Para		R-COMB	MIX-1		MIX-1	SPUT-1	TC-2	R-PYR	TC-2
Classe da corrente		MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
Temperatura	C	500,00	25,00	750,00	750,00	500,00	255,81	500,00	750,00
Pressão	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar (Vapor)		0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,05	0,06	1,00
Fração molar (Líquido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,92	0,00
Fração molar (sólido)		1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,02	0,02	0,00
Fração mássica (Vapor)		0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,06	0,07	1,00
Fração mássica (Líquido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,85	0,84	0,00
Fração mássica (sólido)		1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,09	0,09	0,00
Entalpia molar	cal/mol	-18.342,44	-618.075,86	-596.513,57	-596.513,57	775,39	-46.997,44	-45.077,91	-6.113,19
Entalpia mássica	cal/gm	-1.078,27	-3.814,21	-3.681,15	-3.681,15	16,73	-1.219,69	-1.169,87	-202,43
Entropia molar	cal/mol-K	0,34	-117,58	-80,90	-80,90	-27,01	-78,18	-75,20	10,83
Entropia mássica	cal/gm-K	0,02	-0,73	-0,50	-0,50	-0,58	-2,03	-1,95	0,36
Densidade molar	mol/cc	0,16	0,03	0,03	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00
Densidade mássica	gm/cc	2,76	5,40	5,40	5,40	0,00	0,01	0,01	0,00
Fluxo entálpico	cal/sec	-10.470.966,74	-587.918,08	-567.407,88	-10.780.749,63	393.116,57	-40.506.458,58	-38.852.045,47	-27.972.866,56
Average MW		17,01	162,05	162,05	162,05	46,35	38,53	38,53	30,20
Fluxo molar	kmol/hr	2.055,10	3,42	3,42	65,06	1.825,17	3.102,79	3.102,79	16.472,97
Fluxo mássico	kg/hr	34.959,17	554,90	554,90	10.543,10	84.598,70	119.557,87	119.557,87	497.467,75
CAT	kg/hr	11.098,00	554,90	554,90	10.543,10	0,00	11.098,00	11.098,00	0,00
H2O	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1.154,23
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	33.317,47
N2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	373.616,82
COQUE	kg/hr	23.861,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	59.100,00	59.100,00	0,00
PS	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7.200,00	7.200,00	0,00
PP	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	25.000,00	25.000,00	0,00
PET	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2.900,00	2.900,00	0,00
PVC	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PA	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2.900,00	2.900,00	0,00
ABS	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2.900,00	2.900,00	0,00
H2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	1.084,60	108,46	108,46	0,00
CO	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	89.361,57
CH4	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	3.253,80	325,38	325,38	0,00
C2H4	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	3.253,80	325,38	325,38	0,00
C2H6	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	3.253,80	325,38	325,38	0,00
C3H6	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	3.253,80	325,38	325,38	0,00
C3H8	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	4.338,39	433,84	433,84	0,00
C4H8	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	4.338,39	433,84	433,84	0,00
C4H10	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	4.338,39	433,84	433,84	0,00
IC4H10	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	7.592,19	759,22	759,22	0,00
CSH10	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	2.169,20	216,92	216,92	0,00
CSH12	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	1.084,60	108,46	108,46	0,00
OLEF	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	10.845,99	1.084,60	1.084,60	12,85
PARAF	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	16.268,98	1.626,90	1.626,90	0,01
NAFT	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	2.169,20	216,92	216,92	4,52
AROM	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	17.353,58	1.735,36	1.735,36	0,28
Fração mássica	% (m/m)								
CAT	% (m/m)	0,317456037	1	1	1	0	0,092825341	0,092825341	0
H2O	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0,002320206
O2	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0,066974123
N2	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0,751037279
COQUE	% (m/m)	0,682543963	0	0	0	0	0	0	0
PE	% (m/m)	0	0	0	0	0	0,494321286	0,494321286	0
PS	% (m/m)	0	0	0	0	0	0,060221883	0,060221883	0
PP	% (m/m)	0	0	0	0	0	0,209103759	0,209103759	0
PET	% (m/m)	0	0	0	0	0	0,024256036	0,024256036	0
PVC	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
PA	% (m/m)	0	0	0	0	0	0,024256036	0,024256036	0
ABS	% (m/m)	0	0	0	0	0	0,024256036	0,024256036	0
H2	% (m/m)	0	0	0	0	0,012820513	0,000907175	0,000907175	0
CO	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	% (m/m)	0	0	0	0	0	0	0	0,179632898
CH4	% (m/m)	0	0	0	0	0,038461538	0,002721524	0,002721524	0
C2H4	% (m/m)	0	0	0	0	0,038461538	0,002721524	0,002721524	0
C2H6	% (m/m)	0	0	0	0	0,038461538	0,002721524	0,002721524	0
C3H6	% (m/m)	0	0	0	0	0,038461538	0,002721524	0,002721524	0
C3H8	% (m/m)	0	0	0	0	0,051282051	0,003628699	0,003628699	0
C4H8	% (m/m)	0	0	0	0	0,051282051	0,003628699	0,003628699	0
C4H10	% (m/m)	0	0	0	0	0,051282051	0,003628699	0,003628699	0
IC4H10	% (m/m)	0	0	0	0	0,08974359	0,006350223	0,006350223	0
CSH10	% (m/m)	0	0	0	0	0,025641026	0,001814349	0,001814349	0
CSH12	% (m/m)	0	0	0	0	0,012820513	0,000907175	0,000907175	0
OLEF	% (m/m)	0	0	0	0	0,128205128	0,009071747	0,009071747	2,58331E-05
PARAF	% (m/m)	0	0	0	0	0,192307692	0,01360762	0,01360762	1,40295E-08
NAFT	% (m/m)	0	0	0	0	0,025641026	0,001814349	0,001814349	9,09006E-06
AROM	% (m/m)	0	0	0	0	0,205128205	0,014514795	0,014514795	5,56307E-07
Fluxo volumétrico	l/min	210,9912487	1,712172587	1,712172586	32,53127914	1955383,327	138416,6882	209575,253	23362720,73

Tabela 30 - Tabela de dados obtidos de todas as correntes do processo (continuação).

Nome da corrente	Units	FUELGAS2	FUELGAS3	G-FLUID1	G-FLUID2	HOT-CAT	LEV-COMB	LEVES	PARAF
Descrição									
De		TC-2	TC-3	SPLIT-1	COMP-1	R-COMB	SPLIT-2	SPLIT-2	COL-3
Para		TC-3		COMP-1	MIX-1	CYL-2	R-COMB		
Classe da corrente		MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
Temperatura	C	707,40	697,19	500,00	523,36	750,00	9,45	9,45	214,73
Pressão	bar	1,00	1,00	1,00	1,49	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar (Vapor)		1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00
Fração molar (Líquido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Fração molar (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Fração mássica (Vapor)		1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	1,00	0,00
Fração mássica (Líquido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Fração mássica (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00
Entalpia molar	cal/mol	-6.474,74	-6.560,93	775,39	1.635,51	-8.557,63	-9.672,07	-9.672,07	-64.089,42
Entalpia mássica	cal/gm	-214,40	-217,26	16,73	35,29	-278,34	-366,81	-366,81	-376,91
Entropia molar	cal/mol-K	10,47	10,38	-27,01	-26,71	10,45	-28,65	-28,65	-253,48
Entropia mássica	cal/gm-K	0,35	0,34	-0,58	-0,58	0,34	-1,09	-1,09	-1,49
Densidade molar	mol/cc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Densidade mássica	gm/cc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,59
Fluxo entálpico	cal/sec	-29.627.279,85	-30.021.648,59	39.311,66	82.918,77	-39.321.024,07	-68.663,35	-3.506.102,40	-1.526.311,39
Average MW		30,20	30,20	46,35	46,35	30,74	26,37	26,37	170,04
Fluxo molar	kmol/hr	16.472,97	16.472,97	182,52	182,52	16.541,45	25,56	1.304,99	85,74
Fluxo mássico	kg/hr	497.467,75	497.467,75	8.459,87	8.459,87	508.565,75	673,89	34.410,23	14.578,22
CAT									
H2O									
O2									
N2									
COQUE									
PE									
PS									
PP									
PET									
PVC									
PA									
ABS									
H2									
CO									
CO2									
CH4									
C2H4									
C2H6									
C3H6									
C3H8									
C4H8									
C4H10									
IC4H10									
CSH10									
CSH12									
OLEF									
PARAF									
NAFT									
AROM									
Fração mássica									
CAT									
H2O									
O2									
N2									
COQUE									
PE									
PS									
PP									
PET									
PVC									
PA									
ABS									
H2									
CO									
CO2									
CH4									
C2H4									
C2H6									
C3H6									
C3H8									
C4H8									
C4H10									
IC4H10									
CSH10									
CSH12									
OLEF									
PARAF									
NAFT									
AROM									
Fluxo volumétrico									

Tabela 31 - Tabela de dados obtidos de todas as correntes do processo (continuação).

Nome da corrente	Units	POL-FEED	POL-Q	PROD-GAS	PYR-PROD	VAP
Descrição						
De		TC-3	TC-3	SPLIT-1	R-PYR	TC-1
Para		TC-3	MIX-1	TC-1	CYCL-1	
Classe da corrente		MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
Temperatura	C	25	100	499,999745	499,9997419	100,9371457
Pressão	bar	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00
Fração molar (Vapor)		0,00	0,00	1,00	0,47	1,00
Fração molar (Líquido)		1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
Fração molar (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,53	0,00
Fração mássica (Vapor)		0,00	0,00	1,00	0,71	1,00
Fração mássica (Líquido)		1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
Fração mássica (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,29	0,00
Entalpia molar	cal/mol	-37.385,07	-36.887,23	775,39	-9.349,94	-57.161,28
Entalpia mássica	cal/gm	-1.066,14	-1.051,95	16,73	-303,45	-3.172,93
Entropia molar	cal/mol-K	-83,66	-82,17	-27,01	-12,53	-8,78
Entropia mássica	cal/gm-K	-2,39	-2,34	-0,58	-0,41	-0,49
Densidade molar	mol/cc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Densidade mássica	gm/cc	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00
Fluxo entálpico	cal/sec	-29.615.078,71	-29.220.709,64	353.804,92	-10.077.850,17	-28.144.177,15
Average MW		35,07	35,07	46,35	30,81	18,02
Fluxo molar	kmol/hr	2.851,79	2.851,79	1.642,65	3.880,27	1.772,51
Fluxo mássico	kg/hr	100.000,00	100.000,00	76.138,83	119.557,87	31.932,29
CAT	kg/hr	0,00	0,00	0,00	11.098,00	0,00
H2O	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	31.932,29
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COQUE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	23.861,17	0,00
PE	kg/hr	59.100,00	59.100,00	0,00	0,00	0,00
PS	kg/hr	7.200,00	7.200,00	0,00	0,00	0,00
PP	kg/hr	25.000,00	25.000,00	0,00	0,00	0,00
PET	kg/hr	2.900,00	2.900,00	0,00	0,00	0,00
PVC	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PA	kg/hr	2.900,00	2.900,00	0,00	0,00	0,00
ABS	kg/hr	2.900,00	2.900,00	0,00	0,00	0,00
H2	kg/hr	0,00	0,00	976,14	1.084,60	0,00
CO	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH4	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C2H4	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C2H6	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C3H6	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C3H8	kg/hr	0,00	0,00	3.904,56	4.338,39	0,00
C4H8	kg/hr	0,00	0,00	3.904,56	4.338,39	0,00
C4H10	kg/hr	0,00	0,00	3.904,56	4.338,39	0,00
IC4H10	kg/hr	0,00	0,00	6.832,97	7.592,19	0,00
CSH10	kg/hr	0,00	0,00	1.952,28	2.169,20	0,00
CSH12	kg/hr	0,00	0,00	976,14	1.084,60	0,00
OLEF	kg/hr	0,00	0,00	9.761,39	10.845,99	0,00
PARAF	kg/hr	0,00	0,00	14.642,08	16.268,98	0,00
NAFT	kg/hr	0,00	0,00	1.952,28	2.169,20	0,00
AROM	kg/hr	0,00	0,00	15.618,22	17.353,58	0,00
Fração mássica	% (m/m)					
CAT	% (m/m)	0	0	0	0,092825341	0
H2O	% (m/m)	0	0	0	0	1
O2	% (m/m)	0	0	0	0	0
N2	% (m/m)	0	0	0	0	0
COQUE	% (m/m)	0	0	0	0,199578425	0
PE	% (m/m)	0,591	0,591	0	0	0
PS	% (m/m)	0,072	0,072	0	0	0
PP	% (m/m)	0,25	0,25	0	0	0
PET	% (m/m)	0,029	0,029	0	0	0
PVC	% (m/m)	0	0	0	0	0
PA	% (m/m)	0,029	0,029	0	0	0
ABS	% (m/m)	0,029	0,029	0	0	0
H2	% (m/m)	0	0	0,012820513	0,009071747	0
CO	% (m/m)	0	0	0	0	0
CO2	% (m/m)	0	0	0	0	0
CH4	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C2H4	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C2H6	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C3H6	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C3H8	% (m/m)	0	0	0,051282051	0,036286986	0
C4H8	% (m/m)	0	0	0,051282051	0,036286986	0
C4H10	% (m/m)	0	0	0,051282051	0,036286986	0
IC4H10	% (m/m)	0	0	0,08974359	0,063502226	0
CSH10	% (m/m)	0	0	0,025641026	0,018143493	0
CSH12	% (m/m)	0	0	0,012820513	0,009071747	0
OLEF	% (m/m)	0	0	0,128205128	0,090717466	0
PARAF	% (m/m)	0	0	0,192307692	0,136076199	0
NAFT	% (m/m)	0	0	0,025641026	0,018143493	0
AROM	% (m/m)	0	0	0,205128205	0,145147946	0
Fluxo volumétrico	l/min	14214,79824	14380,17527	1759844,994	1955594,31	911252,6228

Tabela 32 - Tabela de dados obtidos de todas as correntes do processo (continuação).

Nome da corrente	Units	POL-FEED	POL-Q	PROD-GAS	PYR-PROD	VAP
Descrição						
De		TC-3	TC-3	SPLIT-1	R-PYR	TC-1
Para		TC-3	MIX-1	TC-1	CYCL-1	
Classe da corrente		MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD	MIXCISLD
Temperatura	C	25	100	499,999745	499,9997419	100,9371457
Pressão	bar	1,01	1,01	1,00	1,00	1,00
Fração molar (Vapor)		0,00	0,00	1,00	0,47	1,00
Fração molar (Líquido)		1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
Fração molar (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,53	0,00
Fração mássica (Vapor)		0,00	0,00	1,00	0,71	1,00
Fração mássica (Líquido)		1,00	1,00	0,00	0,00	0,00
Fração mássica (sólido)		0,00	0,00	0,00	0,29	0,00
Entalpia molar	cal/mol	-37.385,07	-36.887,23	775,39	-9.349,94	-57.161,28
Entalpia mássica	cal/gm	-1.066,14	-1.051,95	16,73	-303,45	-3.172,93
Entropia molar	cal/mol-K	-83,66	-82,17	-27,01	-12,53	-8,78
Entropia mássica	cal/gm-K	-2,39	-2,34	-0,58	-0,41	-0,49
Densidade molar	mol/cc	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Densidade mássica	gm/cc	0,12	0,12	0,00	0,00	0,00
Fluxo entálpico	cal/sec	-29.615.078,71	-29.220.709,64	353.804,92	-10.077.850,17	-28.144.177,15
Average MW		35,07	35,07	46,35	30,81	18,02
Fluxo molar	kmol/hr	2.851,79	2.851,79	1.642,65	3.880,27	1.772,51
Fluxo mássico	kg/hr	100.000,00	100.000,00	76.138,83	119.557,87	31.932,29
CAT	kg/hr	0,00	0,00	0,00	11.098,00	0,00
H2O	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	31.932,29
O2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
COQUE	kg/hr	0,00	0,00	0,00	23.861,17	0,00
PE	kg/hr	59.100,00	59.100,00	0,00	0,00	0,00
PS	kg/hr	7.200,00	7.200,00	0,00	0,00	0,00
PP	kg/hr	25.000,00	25.000,00	0,00	0,00	0,00
PET	kg/hr	2.900,00	2.900,00	0,00	0,00	0,00
PVC	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
PA	kg/hr	2.900,00	2.900,00	0,00	0,00	0,00
ABS	kg/hr	2.900,00	2.900,00	0,00	0,00	0,00
H2	kg/hr	0,00	0,00	976,14	1.084,60	0,00
CO	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO2	kg/hr	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH4	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C2H4	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C2H6	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C3H6	kg/hr	0,00	0,00	2.928,42	3.253,80	0,00
C3H8	kg/hr	0,00	0,00	3.904,56	4.338,39	0,00
C4H8	kg/hr	0,00	0,00	3.904,56	4.338,39	0,00
C4H10	kg/hr	0,00	0,00	3.904,56	4.338,39	0,00
IC4H10	kg/hr	0,00	0,00	6.832,97	7.592,19	0,00
CSH10	kg/hr	0,00	0,00	1.952,28	2.169,20	0,00
CSH12	kg/hr	0,00	0,00	976,14	1.084,60	0,00
OLEF	kg/hr	0,00	0,00	9.761,39	10.845,99	0,00
PARAF	kg/hr	0,00	0,00	14.642,08	16.268,98	0,00
NAFT	kg/hr	0,00	0,00	1.952,28	2.169,20	0,00
AROM	kg/hr	0,00	0,00	15.618,22	17.353,58	0,00
Fração mássica % (m/m)						
CAT	% (m/m)	0	0	0	0,092825341	0
H2O	% (m/m)	0	0	0	0	1
O2	% (m/m)	0	0	0	0	0
N2	% (m/m)	0	0	0	0	0
COQUE	% (m/m)	0	0	0	0,199578425	0
PE	% (m/m)	0,591	0,591	0	0	0
PS	% (m/m)	0,072	0,072	0	0	0
PP	% (m/m)	0,25	0,25	0	0	0
PET	% (m/m)	0,029	0,029	0	0	0
PVC	% (m/m)	0	0	0	0	0
PA	% (m/m)	0,029	0,029	0	0	0
ABS	% (m/m)	0,029	0,029	0	0	0
H2	% (m/m)	0	0	0,012820513	0,009071747	0
CO	% (m/m)	0	0	0	0	0
CO2	% (m/m)	0	0	0	0	0
CH4	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C2H4	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C2H6	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C3H6	% (m/m)	0	0	0,038461538	0,02721524	0
C3H8	% (m/m)	0	0	0,051282051	0,036286986	0
C4H8	% (m/m)	0	0	0,051282051	0,036286986	0
C4H10	% (m/m)	0	0	0,051282051	0,036286986	0
IC4H10	% (m/m)	0	0	0,08974359	0,063502226	0
CSH10	% (m/m)	0	0	0,025641026	0,018143493	0
CSH12	% (m/m)	0	0	0,012820513	0,009071747	0
OLEF	% (m/m)	0	0	0,128205128	0,090717466	0
PARAF	% (m/m)	0	0	0,192307692	0,136076199	0
NAFT	% (m/m)	0	0	0,025641026	0,018143493	0
AROM	% (m/m)	0	0	0,205128205	0,145147946	0
Fluxo volumétrico	l/min	14214,79824	14380,17527	1759844,994	1955594,31	911252,6228

Anexo B

Tabela 33 - Composição dos gases leves produzidos durante a pirólise

Pirólise de resíduo plástico municipal	Componentes	Pirólise térmica sem catalisador			Pirólise Termo-catalítica na presença de catalisador à 500°C						
		500°C	550°C	600°C	Y-zeólita	β-zeólita	FCC	MoO ₃	Ni-Mo	HZSM-5	Al(OH) ₃
	H ₂ (%)	1,45	2,62	3,99	2,30	2,50	2,92	7,96	5,93	1,97	1,38
	CO (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CO ₂ (%)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	CH ₄ (%)	10,57	11,94	11,96	13,40	12,87	11,56	10,84	10,32	9,72	10,31
	C ₂ H ₄ (%)	10,45	10,68	10,77	9,40	9,88	9,45	10,50	9,77	9,52	10,69
	C ₂ H ₆ (%)	11,16	11,62	11,57	11,50	10,88	11,56	11,42	11,53	10,76	13,21
	C ₃ H ₆ (%)	11,99	11,41	11,07	9,50	9,78	9,55	11,07	10,32	9,90	11,57
	C ₃ H ₈ (%)	12,94	12,46	12,16	9,90	10,18	11,56	11,42	11,53	10,76	13,21
	C ₄ H ₈ (%)	12,35	12,46	11,37	9,40	10,48	9,45	10,84	10,54	10,03	12,20
	C ₄ H ₁₀ (%)	11,64	10,16	11,96	10,50	10,48	10,72	10,84	10,76	10,45	13,08
	i-C ₄ H ₁₀ (%)	4,04	3,14	1,99	15,20	14,57	15,28	6,23	10,76	18,83	4,28
	C ₅ H ₁₀ (%)	7,24	6,39	6,38	5,40	4,49	4,83	4,84	5,16	4,34	6,29
	C ₅ H ₁₂ (%)	6,17	7,12	6,78	3,50	3,89	3,42	4,04	3,40	3,72	5,16
	Capacidade calorífica (MJ/Kg)	47,36	48,30	49,32	48,07	48,21	48,47	52,26	50,69	47,65	47,33

Fonte (ATEŞ; MISKOLCZI; BORSODI, 2013)

Tabela 34 - Composição do óleo de pirólise.

Tempo de retenção	Composto	Resíduo sólido municipal					Resíduo plástico municipal							
		500°C	550°C	γ-zeólita	β-zeólita	Ni-Mo	HZSM-5	500°C	550°C	600°C	γ-zeólita	β-zeólita	Ni-Mo	HZSM-5
4,03	Heptano, 3-metileno	-	-	-	-	0,45	-	-	0,48	-	0,74	0,45	-	-
4,19	4-Octeno	-	0,41	-	0,52	1,06	1,13	0,99	-	1,57	2,86	0,71	0,6	8,14
4,68	Heptano, 2,4-dimetil	-	-	-	-	-	-	0,47	-	-	0,6	0,44	0,22	-
5,11	2,4-dimetil-1-heptano	5,99	3,35	9,09	1,53	8,9	3,07	4,28	0,68	-	0,64	-	-	-
6,47	4-Noneno	-	-	-	-	2,2	1,14	2,49	-	1,29	-	-	1,86	-
6,55	Nonano	0,88	-	-	1	0,82	-	0,71	-	1,21	0,25	0,93	0,72	-
8,16	3-Nonano, 2-dimetil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,21	-	1,99
8,55	Octano, 3,6-dimetil	-	-	-	-	-	-	1,31	1,71	2,2	-	0,92	1,31	-
9,12	1-Deceno	0,55	2,22	1,81	0,24	0,81	0,8	1	2,09	2,29	0,63	0,58	0,52	-
9,42	Decano	1,07	1,52	1,34	1,04	1,38	2,31	1,85	1,61	1,13	1,86	0,69	0,99	1,48
9,7	Nonano, 2,6-dimetil	0,93	0,65	1,05	-	4,06	1,35	-	0,85	3,01	3,47	1,37	1,5	-
9,82	Decano, 4-metil	1,18	1,15	1,53	0,37	-	1,42	1,55	-	-	2,44	-	1,25	-
11,9	4-Deceno, 3-metil	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
12,16	1-Undeceno	0,73	1,66	0,91	1,02	1,12	1,47	1,17	1,83	2,36	0,9	0,56	0,99	0,9
12,41	Undecano	0,77	1,17	0,94	1,21	0,77	1,51	1,05	1,64	1,74	0,9	0,74	0,84	1,05
12,59	5-Undeceno, 4-metil	-	-	-	-	-	1,4	-	-	-	-	-	-	-
13,23	1-Undeceno, 7-metil	0,47	0,67	0,56	-	-	-	0,58	-	-	-	0,71	-	-
13,94	Heptano, 4-metileno	-	-	-	-	1,07	0,84	-	-	-	-	-	-	-
15,09	1-Dodeceno	1,02	1,73	0,95	1,05	1,21	1,36	1,58	1,96	2,4	1,04	0,67	0,92	1,03
15,33	Dodecano	1,24	1,09	1,17	1,29	1,54	1,18	1,4	1,93	2,2	1,37	0,6	1,02	1,12
16,4	Dodecano, 4,6-dimetil	-	-	1,51	-	-	-	0,59	-	-	0,46	-	0,36	-
17,88	1-Trideceno	1,21	2,41	1,62	1,02	1,67	0,81	2,5	2,33	2,36	1,37	0,41	1,64	0,92
18,12	Tridecano	1,21	-	2,5	1,47	2,18	0,87	3,3	2,03	1,79	1,49	0,48	1,53	0,98
18,81	Undecano, 2,4-dimetil	-	-	-	-	-	-	1,85	0,97	-	-	-	-	-
19,51	2,3dimetil-3-hepteno	-	-	-	-	-	-	1,23	0,5	-	-	-	-	-
19,8	Tridecano, 2-metil	1,65	-	-	0,43	-	-	-	-	-	-	-	-	-
20,52	1-Tetradeceno	1,07	1,39	0,71	1,21	0,76	-	1,19	2,12	2,86	0,97	0,55	1,13	1,24
20,73	Tetradecano	1,19	0,99	0,95	1,23	0,88	0,74	1,32	1,64	2,3	1,27	0,55	0,86	1,05
23,03	1-Pentadeceno	1,59	1,89	1,33	0,94	0,98	-	1,68	2,36	1,91	1,07	0,3	1,56	1,01
23,22	Pentadecano	1,42	1,12	1,1	1,39	0,83	0,74	1,78	1,76	2,03	1,57	0,63	1,14	1,24
23,85	6-Trideceno, 7-metil	-	-	-	-	-	-	0,75	0,27	-	-	-	-	-
25,4	1-Hexadeceno	1,18	1,34	0,43	0,83	0,53	-	1,28	1,6	1,78	0,53	-	1,11	0,72
25,58	Hexadecano	1,55	1,2	0,98	1,73	0,68	0,63	1,52	1,69	1,97	1,47	0,85	1,2	1,3
27,64	1-Heptadeceno	1,11	0,87	0,37	0,91	0,28	-	0,91	1,77	1,87	0,54	0,23	1	0,82
27,82	Heptadecano	1,59	0,85	1,05	1,59	0,58	0,51	1,46	1,7	2,18	1,36	0,48	1,26	1,39
29,79	1-Octadeceno	1,25	0,69	0,27	0,71	-	-	2,02	0,93	1,59	0,45	-	1,18	0,73
29,95	Octadecano	2,03	1,13	0,87	1,46	0,59	0,48	1,45	1,02	2,06	1,01	0,39	1,55	1,36
31,82	1-Nonadeceno	1,01	0,63	-	0,76	-	-	0,79	1,56	1,16	0,34	-	0,88	0,66
31,97	Nonadecano	1,53	1,02	0,83	1,7	0,4	-	1,28	1,52	2,75	0,87	0,36	1,39	1,33
33,77	1-Eicoseno	1,38	0,96	0,4	0,62	-	-	0,96	1,66	1,44	0,54	-	1,03	0,85
33,9	Eicosano	1,98	0,82	0,88	1,57	0,33	-	1,28	1,66	2,23	0,8	0,38	1,28	1,44
35,61	1-Heneicoseno	0,97	0,51	-	0,68	-	-	0,63	0,94	1,06	-	-	0,6	0,61
35,74	Heneicosano	1,4	0,81	0,7	2,21	0,35	-	1,07	2,33	2,08	0,61	0,39	1,16	1,27
37,38	1-Docoseno	1,58	-	-	0,45	-	-	0,62	-	1,08	-	-	-	0,55
37,52	Docosano	1,66	0,82	0,68	1,92	0,26	-	0,85	2,96	2,11	0,51	0,51	1,41	1,21
39,09	1-Tricoseno	0,44	0,33	-	-	-	-	-	-	0,7	-	-	0,46	-
39,2	Tricosano	1,22	0,66	0,64	1,95	-	-	0,7	2,32	2,03	0,43	0,49	1,33	1,13
40,73	1-Tetracoseno	0,53	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
40,84	Tetracosano	1,03	0,73	0,53	1,52	0,56	-	0,56	2,4	1,89	0,47	0,45	1,27	1,06
42,39	Pentacosano	1,2	0,82	0,55	1,14	-	-	0,61	2,22	1,61	0,46	0,33	1,47	1,12
43,89	Hexacosano	1,01	0,5	0,38	1	-	-	0,49	1,93	1,86	0,43	0,27	1,72	0,92
45,34	Heptacosano	0,78	0,66	0,47	0,64	-	-	-	1,92	1,24	0,4	-	1,03	0,75
46,74	Octacosano	0,71	0,49	0,4	0,47	-	-	-	1,63	2,02	0,42	-	0,83	0,77
48,1	Nonacosano	-	0,44	0,37	0,35	-	-	-	1,45	1,52	-	-	0,69	0,71
49,3	Triacotano	-	0,52	-	-	-	-	-	1,34	-	-	-	0,61	0,61
50,9	Hexatriacontano	-	0,7	-	-	-	-	-	1,16	-	-	-	0,71	-
52	Dotriacontano	-	0,39	-	-	-	-	-	0,97	-	-	-	0,44	-
53,6	Tritriacontano	-	0,34	-	-	-	-	-	0,8	-	-	-	-	-
55,39	Tetratriacontano	-	-	-	-	-	-	-	0,67	-	-	-	-	-
57,53	Pentatriacontano	-	-	-	-	-	-	-	0,51	-	-	-	-	-

Fonte (ATEŞ; MISKOLCZI; BORSODI, 2013)

Apêndice C

Tabela 35 - Especificação dos trocadores do Cenário 1.

Trocador	Natureza	Carga térmica (MW)	Area (m ²)	LMTD (°C)	U (kJ/h.m ² .°C)	Corrente Quente	Temp. Entrada (°C)	Temp. Saída (°C)	Corrente Fria	Temp. Entrada (°C)	Temp. Saída (°C)
TC-3_DummyClrignore	0	2.142.785,74	95,38	347,33	64,74	FUELGAS1_To_FUELGAS3	709,23	705,95	HP Steam Generation	249,00	452,40
Reboiler@COL-3	1	26.625.678,51	1.121,71	34,07	696,77	HP Steam	250,00	249,00	To Reboiler@COL-3_TO_PARAF	215,18	215,68
Condenser@COL-3	0	25.888.759,19	56,28	51,83	8.880,89	To Condenser@COL-3_TO_AROM	176,48	176,18	LP Steam Generation	124,00	125,00
TC-1	255	86.579.211,34	2.445,33	203,05	200,70	PROD-GAS_To_C1-FEED	499,95	109,98	A-F_To_VAP	25,00	100,92
TC-2	255	20.682.529,52	1.066,49	310,99	62,93	FUELGAS1_To_FUELGAS3	750,00	718,31	FEED-F_To_FEED-Q	337,14	500,00
TC-3_DummyHtrignore	1	18.000,00	2,51	24,61	291,46	LP Steam	125,00	124,00	POL-FEED_To_POL-Q	99,77	100,00
TC-1_DummyClrignore	0	18.000,00	0,75	77,43	311,17	PROD-GAS_To_C1-FEED	109,98	109,93	Air	30,00	35,00
Reboiler@COL-1	1	53.136.142,68	451,18	28,86	3.937,36	MP Steam	175,00	174,00	To Reboiler@COL-1_TO_C1-BOT	135,63	153,94
Condenser@COL-1	0	43.622.611,65	224,66	75,15	2.095,32	To Condenser@COL-1_TO_C1-TOP	115,63	9,44	Refrigerant 1	-25,00	-24,00
TC-3	255	5.926.117,19	171,08	650,83	53,24	FUELGAS1_To_FUELGAS3	718,31	709,23	POL-FEED_To_POL-Q	25,00	99,77
Reboiler@COL-2	1	17.899.840,66	40,02	65,97	6.756,98	HP Steam	250,00	249,00	To Reboiler@COL-2_TO_C2-BOT	181,66	185,37
Condenser@COL-2	0	16.421.792,12	480,62	92,90	370,59	To Condenser@COL-2_TO_C2-TOP	127,34	123,46	Air	30,00	35,00
TC-1_DummyHtrignore	1	18.007,35	0,05	23,57	15.227,52	LP Steam	125,00	124,00	A-F_To_VAP	100,92	100,94

Figura 11 - Rede de trocadores do Cenário 1.

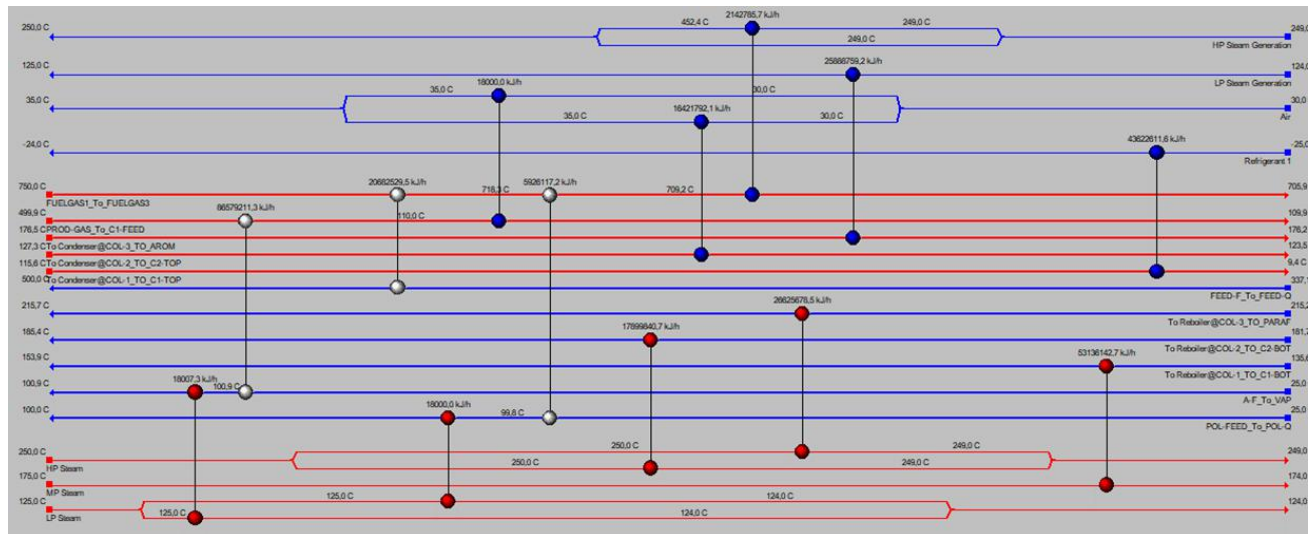


Tabela 36 - Especificação dos trocadores do Cenário 2.

Trocador	Natureza	Carga térmica (MW)	Area (m ²)	LMTD (°C)	U (kJ/h.m ² .°C)	Corrente Quente	Temp. Entrada (°C)	Temp. Saída (°C)	Corrente Fria	Temp. Entrada (°C)	Temp. Saída (°C)
E-113	255	5.944.117,19	131,41	399,47	113,90	PROD-GAS_To_C1-FEED	499,95	423,99	POL-FEED_To_POL-Q	25,00	100,00
E-114	255	12.547.194,83	250,05	276,44	181,49	PROD-GAS_To_C1-FEED	499,95	423,99	To Reboiler@COL-2_TO_C2-BOT	182,47	185,37
E-115	255	16.716.645,74	370,31	251,56	179,54	PROD-GAS_To_C1-FEED	423,99	277,77	A-F_To_VAP	86,28	100,94
E-116	255	8.068.902,94	256,39	528,34	59,57	FUELGAS1_To_FUELGAS3	750,00	737,64	To Reboiler@COL-3_TO_PARAF	215,24	215,68
E-117	255	15.602.118,35	887,39	121,15	143,74	PROD-GAS_To_C1-FEED	423,99	277,77	To Reboiler@COL-3_TO_PARAF	215,24	215,68
E-118	255	2.954.657,22	588,42	37,30	134,65	PROD-GAS_To_C1-FEED	277,77	235,17	To Reboiler@COL-3_TO_PARAF	215,18	215,24
E-119	255	25.888.759,19	229,86	30,67	3.544,55	To Condenser@COL-3_TO_AROM	176,48	176,18	To Reboiler@COL-1_TO_C1-BOT	135,63	153,94
E-120	255	15.132.103,52	176,83	36,04	2.498,42	To Condenser@COL-1_TO_C1-TOP	115,63	102,29	A-F_To_VAP	58,61	86,28
E-121	255	5.352.645,83	451,67	72,41	163,85	PROD-GAS_To_C1-FEED	277,77	235,17	To Reboiler@COL-2_TO_C2-BOT	181,66	182,47
E-122	255	16.421.792,12	75,65	52,06	4.255,25	To Condenser@COL-2_TO_C2-TOP	127,34	123,46	A-F_To_VAP	58,61	86,28
E-123	1	27.247.383,48	231,36	28,86	3.937,36	MP Steam	175,00	174,00	To Reboiler@COL-1_TO_C1-BOT	135,63	153,94
E-124	255	20.682.529,52	1.112,25	298,43	62,93	FUELGAS1_To_FUELGAS3	737,64	705,95	FEED-F_To_FEED-Q	337,14	500,00
E-125	255	27.479.832,18	1.108,60	125,21	225,41	PROD-GAS_To_C1-FEED	235,17	109,93	A-F_To_VAP	25,00	58,61
E-126	255	10.846.845,12	88,72	33,96	4.051,83	To Condenser@COL-1_TO_C1-TOP	102,29	50,80	A-F_To_VAP	25,00	58,61
E-127	0	9.349.477,84	40,17	99,11	2.267,03	To Condenser@COL-1_TO_C1-TOP	102,29	50,80	Refrigerant 1	-25,00	-24,47
E-128	0	8.294.185,17	70,37	51,69	2.283,28	To Condenser@COL-1_TO_C1-TOP	50,80	9,44	Refrigerant 1	-24,47	-24,00

Figura 12 - Rede de trocadores do Cenário 2.

