

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIA EXATAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ARTHUR ANSELMO DE CARVALHO

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE  
BTX (BENZENO, TOLUENO E XILENO) POR MEIO DA  
SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE CATALÍTICA  
RÁPIDA DE BIOMASSA

SÃO CARLOS -SP  
2022

ARTHUR ANSELMO DE CARVALHO

ANÁLISE DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BTX (BENZENO, TOLUENO E XILENO) POR MEIO DA SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE PIRÓLISE CATALÍTICA RÁPIDA DE BIOMASSA

Trabalho de conclusão de curso apresentada ao departamento de engenharia química da Universidade Federal de São Carlos, para obtenção do título de bacharel em engenharia química.

Orientador: Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan

São Carlos-SP  
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de ciência exatas e tecnologia  
Departamento de engenharia química

**Folha de aprovação**

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de trabalho de graduação do aluno Arthur Anselmo de Carvalho, realizada em 13/09/2022:

---

Prof. Dr. Felipe Fernando Furlan  
Universidade federal de São Carlos

---

Prof. Dra. Adriana Paula Ferreira Palhares  
Universidade Federal de São Carlos

---

Prof. Dr. João Paulo Queiroz  
Universidade Federal de São Carlos

## AGRADECIMENTO

À minha família, em especial à minha mãe Ione, sem a qual não teria ao menos pisado em uma universidade, aos meus irmãos Fábio e Beatriz e ao meu padrinho Frank Buric que onde quer que esteja deve estar orgulhoso de mim.

Ao Iuri e ao João, dois pilares sobre os quais tenho construído o engenheiro químico que venho me tornando, estes foram os melhores amigos que São Carlos poderia me dar, entre noites em claro estudando e dias à toa, me ensinaram tanta engenharia quanto os professores que tive durante a graduação e também me mostraram que nossas diferenças não eram nada perto da energia que nos uniu.

A todos os amigos que fiz na graduação, especialmente à Gabi e ao Pomba (Gustavo), que me ensinaram que a vida não é só sobre estudar.

Ao grupo PET EQ UFSCar e todos que conheci por lá, especialmente ao Zarif, à Marina e ao Alan, que me entenderam, respeitaram e me guiaram no caminho para me tornar uma pessoa melhor.

Aos meus amigos do 'ELOzaum' em São Paulo que sempre me mostraram que independente de pra onde eu fosse, eu sempre teria um lugar para voltar.

A todos os professores do curso que contribuíram para minha formação profissional, em especial ao meu orientador Prof. Felipe Furlan e à Profa. Fernanda Perpétua que desde que me conheceu tem facilitado minha jornada através de suas orientações valiosas.

Por fim, gostaria de parafrasear não um acadêmico, mas um poeta, um rapper: Snoop Dogg. O qual, quando ganhou uma estrela com seu nome na calçada da fama proferiu o seguinte discurso (tradução livre):

Por último e não menos importante, eu quero agradecer a mim mesmo. Quero me agradecer por acreditar em mim. Quero me agradecer por fazer todo esse trabalho duro. Quero me agradecer por não ter descanso. Quero me agradecer por nunca desistir. Quero me agradecer por tentar fazer mais o certo do que o errado. Quero me agradecer por ser eu mesmo, Arthur, você é incrível!

## RESUMO

Em busca da redução da emissão de gases do efeito estufa (GEE), a fim de frear o aquecimento global e conseqüentemente as mudanças climáticas no planeta, faz-se necessário o desenvolvimento de processos químicos industriais que substituam matérias primas não renováveis por renováveis. Dentre os compostos químicos comumente obtidos através do petróleo, a mistura de BTX (benzeno, tolueno e xileno) atrai grande interesse do mercado, gerando diversos estudos sobre processos verdes (renováveis) de produção da mesma. Neste contexto, a pirólise catalítica rápida de biomassa, ou seja, o aquecimento rápido de compostos lignocelulósicos na presença de um catalisador demonstra-se, em escala laboratorial, como um processo promissor para produção de BTX. No entanto, não há estudos de simulação deste processo até o momento. Assim, o objetivo deste trabalho é verificar a viabilidade técnica da produção de BTX utilizando-se biomassa como matéria prima por meio da simulação deste processo no software Aspen plus. Foram encontrados dados suficientes na literatura que permitem o cálculo da estequiometria do processo a ser inserida no simulador de forma a produzir-se 20,5 mg de benzeno, 39,5 mg de tolueno e 22,92 mg de xileno por grama de celulose. Porém, devido à grande quantidade de químicos gerados, o efluente do reator foi purificado através de um processo sintetizado por meio do método heurístico. Como principal resultado, obteve-se uma proposta de processo químico tecnicamente viável para a produção de BTX através da pirólise catalítica rápida da celulose. Tal processo possibilitou a recuperação de 61% do benzeno produzido, 85% do tolueno e 92% do xileno.

**Palavras-chave:** Benzeno. Tolueno. Xileno. Biomassa. Simulação de processos.

## ABSTRACT

In search of reducing the emission of greenhouse gases (GHG) in order to stop the global warming and the consequently climate change on planet, it has been necessary to develop industrial chemical process to replace non-renewable feedstocks by renewable ones. Among the common chemicals obtained through oil, the BTX mixture (Benzene, Toluene and Xylene) attracts market interests, creating different studies of green processes (renewables) to produce the mixture. In this context, the catalytic fast pyrolysis (CFP) of biomass, that is the rapid heating of lignocellulosic compounds in the presence of a catalyst, has demonstrated, on a laboratory scale, a promising process for the production of BTX. However, there are no simulation studies of this process so far. Thus, the objective of this work is to verify the technical feasibility of producing BTX using biomass as raw material by simulating this process in the Aspen plus software. Enough data were found in the literature and allowed the calculation of the stoichiometry of the process to be inserted in the simulator in order to produce 20.5 mg of benzene, 39.5 mg of toluene and 22.92 mg of xylene per gram of cellulose. But, due to the large amount of chemicals generated, the reactor effluent was purified through a process synthesized through the heuristic method. As a main result, a proposal for a technically viable chemical process was obtained for the production and purification of BTX through fast catalytic pyrolysis of cellulose. This process allowed the recovery of 61% of the benzene produced, 85% of the toluene and 92% of the xylene.

**Keyword:** Benzene. Toluene. Xylene. Biomass. Process simulation

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Quadro 1 - Composição de diferentes petróleos.....	3
Quadro 2 - Composição de diferentes materiais lignocelulósicos .....	5
Quadro 3 - Diferentes artigos que reproduzem a CFP .....	9
Quadro 4 - Número de possíveis sequências para separação por destilação.....	15
Quadro 5 - Produtos gerados e seus rendimentos de carbono .....	17
Quadro 6 - Químicos representantes de classes .....	17
Quadro 7 - Reagente e produtos a serem considerados na simulação com coeficientes a serem definidos .....	18
Quadro 8 - Balanço molecular da pirólise catalítica rápida .....	23
Quadro 9 - Balanço de massa e coeficiente estequiométrico da pirólise catalítica rápida .....	24
Quadro 10 - Média de exportação de benzeno de 2015 a 2019.....	25
Quadro 11 - Cálculo da produção de benzeno.....	25
Quadro 12 - Balanço de massa no reator.....	34
Quadro 13 - Rendimento e energia consumida.....	35
Quadro 14 - Balanço de massa dos equipamentos da seção pré-colunas .....	36
Quadro 15 - Balanço de massa da seção pré-colunas.....	37
Quadro 16 - Recuperação de chaves nas colunas .....	38
Quadro 17 - Composição para cálculo de pressão de bolha .....	38
Quadro 18 - Balanço de massa da primeira coluna (C1) e de seu separador .....	39
Quadro 19 - Composição para o cálculo de pressão de bolha .....	40
Quadro 20 - Balanço de massa das colunas C2, C3 e C4 .....	41
Quadro 21 - Definição de internos das colunas .....	42
Quadro 22 - Energia gerada com a queima de olefinas .....	42
Quadro 23 - Balanços de energia no processo .....	43
Quadro 24 - Balanços de energia das colunas de destilado .....	43
Quadro 25 - Produção de Benzeno, Tolueno e Xileno .....	45
Figura 1 - Principais usos para o BTX .....	2
Figura 2 – Processo de extração de BTX por sulfonato utilizado pela Shell .....	4
Figura 3 - Processo de pirólise rápida .....	7
Figura 4 - Correlação de Gilliland.....	11
Figura 5 - Diagrama da cebola .....	13
Figura 6 - Processo sintetizado simplificado .....	20
Figura 7 – Interação binária entre benzeno e tolueno .....	27
Figura 8 – Interação binária entre benzeno e xileno.....	28
Figura 9 – Interação binária entre tolueno e xileno.....	29
Figura 10 – Interação binária entre etilbenzeno e benzeno .....	30
Figura 11 – Interação binária entre etilbenzeno e tolueno .....	31
Figura 12 – Interação binária entre etilbenzeno e xileno.....	32
Figura 13 - Primeira parte do processo sintetizado .....	33

Figura 14 - Segunda parte do processo sintetizado .....	33
Figura 15 - Análise energética dos refervedores e queima de olefinas.....	44



## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>2</b>
2.1. BTX: PRODUÇÃO, PURIFICAÇÃO E APLICAÇÃO.....	2
2.2. MATÉRIA PRIMA.....	5
2.3. PIRÓLISE CATALÍTICA RÁPIDA .....	6
2.4. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM ASPEN.....	11
<b>2.4.1. Método Shortcut Para Projeto De Colunas Em Aspen: DSTWU.....</b>	<b>11</b>
2.5. SÍNTESE DE PROCESSOS .....	12
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>16</b>
3.1. REAÇÃO GLOBAL.....	16
3.2. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM ASPEN PLUS.....	19
<b>3.2.1. Definição Do Modelo Termodinâmico .....</b>	<b>19</b>
<b>3.2.2. O Processo Sintetizado .....</b>	<b>20</b>
3.3. REAPROVEITAMENTO DE ENERGIA .....	21
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>22</b>
4.1. BALANÇO DE MASSA .....	22
4.2. VERIFICAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO.....	25
4.3. SÍNTESE DO PROCESSO QUÍMICO.....	33
<b>4.3.1. Reator .....</b>	<b>34</b>
<b>4.3.2. Separação pré-colunas.....</b>	<b>35</b>
<b>4.3.3. Colunas .....</b>	<b>37</b>
<b>4.3.4. Geração De Energia .....</b>	<b>42</b>
<b>4.3.5. Dados De Processo.....</b>	<b>43</b>
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>45</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Visando a redução da emissão de gases do efeito estufa (GEE) e a independência em relação a recursos fósseis a fim de frear o aquecimento global, tem-se como alternativa a produção de certos químicos de interesse utilizando matérias primas renováveis. O BTX (mistura de benzeno, tolueno e xileno), representa um dos aromáticos advindos da indústria petroquímica mais utilizados (KOLMETZ, 2017). Deste modo, o desenvolvimento de um processo para a produção desta mistura e posterior purificação dos produtos utilizando matéria prima renovável como biomassa, pode impactar significativamente nas emissões de GEE quando comparado com o processo atualmente utilizado, o qual se utiliza de nafta advinda do petróleo como matéria prima.

A biomassa, matéria orgânica de origem vegetal e/ou animal, é uma fonte abundante de energia renovável (CHE et al., 2019) e pode ser utilizada para a produção de químicos renováveis (ZHOU et al., 2014). Dentre os processos capazes de produzir aromáticos e olefinas utilizando-se biomassa, a pirólise catalítica rápida (CFP – *catalytic fast pyrolysis*) tem atraído muita atenção acadêmica (ZHOU et al., 2014), podendo ser utilizada na substituição de processos petroquímicos.

A pirólise catalítica rápida envolve o rápido aquecimento de materiais lignocelulósicos na presença de um catalisador, os voláteis gerados durante a decomposição da biomassa são posteriormente convertidos em olefinas e hidrocarbonetos aromáticos através de uma série de reações catalíticas (ZHOU et al., 2014). Dentre os hidrocarbonetos aromáticos que podem ser produzidos, tem-se a mistura de BTX.

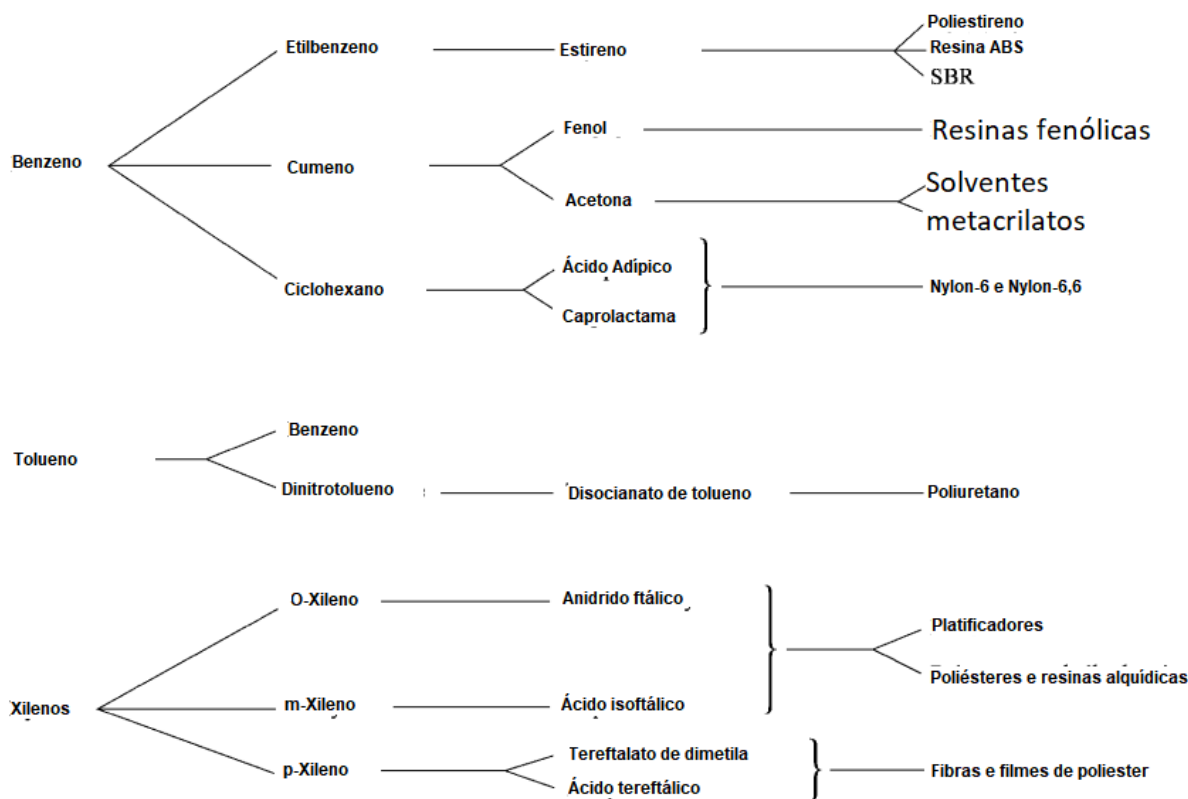
Apesar das atenções que tem atraído, ainda não existe na literatura um trabalho onde foi realizada a simulação da pirólise catalítica rápida bem como da purificação dos produtos gerados no processo. Deste modo, o objetivo deste trabalho é realizar o balanço de massa desta pirólise e, com base nos produtos gerados, propor, utilizando-se do método heurístico e validando-o através do software de simulação Aspen plus, um processo efetivo de separação dos mesmos, produzindo-se, assim, benzeno, tolueno e xileno através de uma matéria prima renovável.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. BTX: PRODUÇÃO, PURIFICAÇÃO E APLICAÇÃO

Benzeno, tolueno e xileno são normalmente produzidos em um mesmo processo e são considerados e referidos como um único grupo, o BTX (KIRK, 1992). O processo de produção desta mistura chama-se reforma catalítica (KOLMETZ, 2017), a qual consiste em converter a mistura de hidrocarbonetos não-aromáticos (nafta) em uma mistura aromática chamada de reformado (KIRK, 1992). O reformado é essencial para a produção da gasolina, isto pois é capaz de aumentar a octanagem (resistência à detonação espontânea) do combustível devido à grande quantidade de aromáticos. Quando não encaminhada para a gasolina, a mistura de BTX é separada em seus químicos individuais e os mesmos são utilizados para os fins ilustrados na Figura 1. Como a demanda por tolueno é menor do que a dos outros químicos, o mesmo é comumente encaminhado para produção de benzeno através do processo de hidrodealquilação suprimindo sua demanda (KIRK, 1992).

Figura 1 - Principais usos para o BTX



Fonte: Adaptado de Kirk (1992)

O reformado pode apresentar diferentes quantidades de BTX de acordo com a composição da nafta, o catalisador utilizado na reforma e as características do processo como pressão e temperatura. Deste modo, diferentes processos de recuperação do BTX são aplicados, sendo estes basicamente compostos por destilação, destilação extrativa, cristalização ou uma combinação destas operações unitárias (KIRK, 1992). O Quadro 1 demonstra diferentes composições de nafta que podem ser encontradas de acordo com o petróleo utilizado.

Quadro 1 - Composição de diferentes petróleos

Propriedade	Petróleo A	Petróleo B	Petróleo C
Densidade (°API)	34 - 34,9	37,4	34,1
C6 e mais leves (%vol)	1,6	3,3	1,5
Nafta debutanizada (%vol)	13,7	13,23	9,3
Ponto de ebulição (°C)	>126	31 a 105	>93
Aromáticos (%vol)	5	3,1	2,4
Naftenos (%vol)	5	30,5	12,3
Parafinas (%vol)	90	66,4	85,3
Enxofre (%vol)	1,63	0,31	1,72

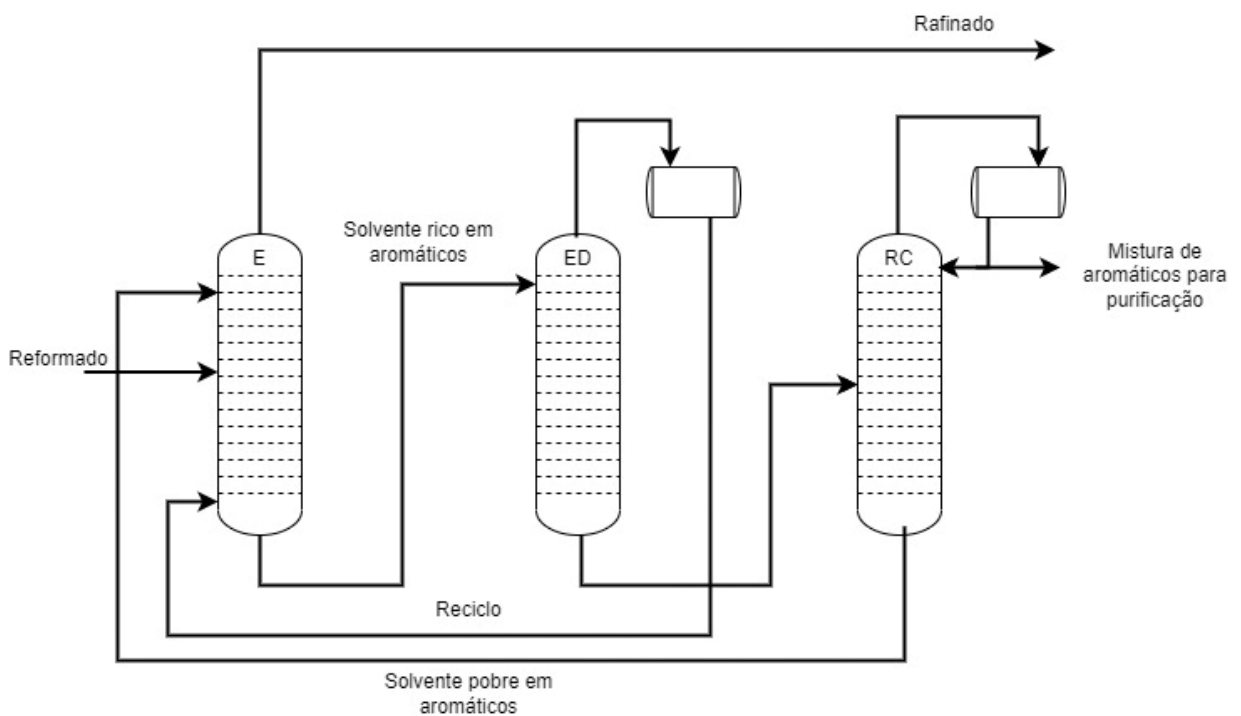
Fonte: (KOLMETZ, 2017)

A complexidade da separação dos produtos depende da quantidade de impurezas não aromáticas, sendo que, se for pequena, uma simples destilação pode ser utilizada. Por outro lado, tendo em vista a proximidade entre pontos de ebulição de diferentes compostos comumente presentes no reformado, é necessária a utilização da destilação extrativa com um solvente polar para obtenção dos produtos de interesse (KIRK, 1992). Alguns químicos podem ser utilizados como extratores polares, tais como sulfolano, tetraetilenoglicol, dimetilsulfóxido (DMSO), metilpirolidona, N-formil morfolina, entre outros (KOLMETZ, 2017).

Atualmente a maioria dos processos de purificação utiliza o sulfolano como extrator por este ser um compostos polar com alta seletividade para hidrocarbonetos aromáticos (KOLMETZ, 2017). O sulfolano possui também alto ponto de ebulição, o que o torna fácil de ser separado e reciclado no processo (KIRK, 1992).

Kirk (1992) descreve o processo utilizado pela Shell como representado na Figura 2 e Kolmetz (2017) reforça que este processo ainda é utilizado. O reformado entra primeiramente no extrator (E) em contracorrente com o solvente (sulfolano). O produto de fundo, rico em aromáticos, é enviado para o topo da coluna de “*stripping*” (ED) onde os não aromáticos remanescentes são removidos no topo e o fundo, agora rico em BTX, é encaminhado para uma coluna de recuperação do solvente (RC), onde o sulfolano sai ao fundo para ser reciclado e o BTX no topo pode ser encaminhado para utilização em gasolina ou separado em seus químicos individuais (KIRK, 1992). No topo da coluna extratora (E) tem-se os não aromáticos.

Figura 2 – Processo de extração de BTX por sulfonalo utilizado pela Shell



Fonte: Elaborado pelo autor.

A mistura de BTX pode ser separada em seus componentes, benzeno, tolueno e xileno através de uma série de três colunas de destilação quando não se deseja separar os três isômeros de xileno (para-xileno, meta-xileno e orto-xileno) ou cinco colunas quando se deseja separá-los (KIRK, 1992).

## 2.2. MATÉRIA PRIMA

Materiais lignocelulósicos são materiais orgânicos compostos por 50% de celulose, um polímero linear possuindo porções amorfas e cristalinas formado exclusivamente por moléculas de anidro-glicose. Cerca de 20% a 25% deste material é hemicelulose, um polissacarídeo ramificado com massa molar menor do que a celulose. Os outros 20% a 30% da massa seca de materiais lignocelulósicos é lignina, uma macromolécula aromática formada por álcoois. Os componentes de materiais lignocelulósicos estão normalmente conectados quimicamente compondo a parede celular de vegetais lenhoso (AGUIAR; FERRAZ, 2011). O Quadro 2 demonstra diferentes materiais lignocelulósicos e suas composições.

Quadro 2 - Composição de diferentes materiais lignocelulósicos

Material lignocelulósico	Umidade (%)	Hemicelulose/Celulose (%)	Lignina (%)	Outros (%)
Serragem de pinus	5,5	62,3	23,3	1,9
Bagaço de cana	7,1	63,6	26,8	1,2
Casca de café	8,3	50,4	33,2	4,9
Casca de amendoim	8,3	54,8	29,8	4,0

Fonte: (EDUARDO et al., 2012)

Entre os materiais lignocelulósicos estão os resíduos da agricultura, como bagaço de cana, palha de milho, palha de trigo, palha e casca de arroz, palha de cevada, bagaço de sorgo, caroços de azeitona e celulose. Dentre os quais, no Brasil, destaca-se o bagaço de cana, comumente utilizado em usinas sucroalcooleiras para a co-produção de energia através de sua queima. Cerca de 280 kg de bagaço são gerados para cada tonelada de cana-de-açúcar moída (CARLY, 2011).

Assim como outras biomassas, o bagaço de cana é utilizado para a produção de etanol de segunda geração por meio da exposição da celulose e hemicelulose presentes no interior das células vegetais. Posteriormente à exposição, estas porções serão hidrolisadas e transformadas em açúcares para fermentação e produção de etanol (CARLY, 2011). Assim como é possível produzir etanol através de biomassa, outros processos também apresentam viabilidade de se produzir químicos de valor por meio de diversos processos. Dentre os quais, tem-se como exemplo a pirólise (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

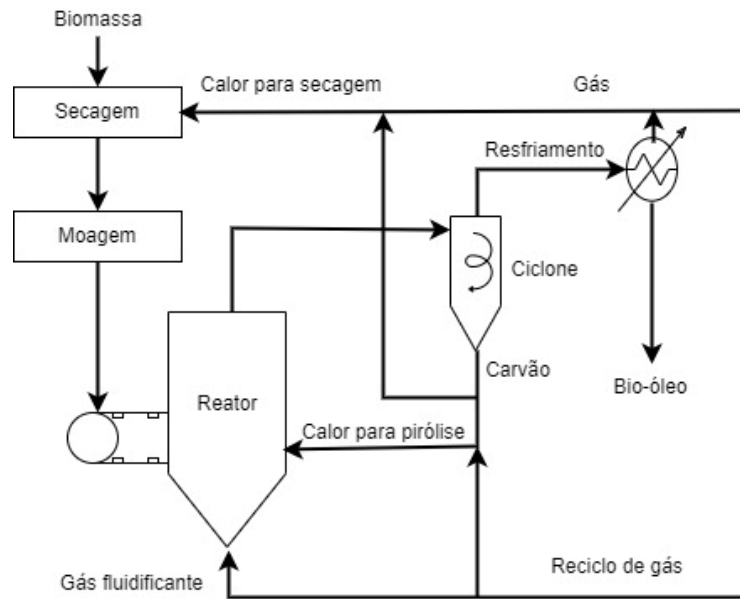
### 2.3. PIRÓLISE CATALÍTICA RÁPIDA

Biomassa pode ser tratada por meio de métodos biológicos ou térmicos com o intuito de se produzir energia ou produtos renováveis. Dentre as formas térmicas, tem-se a combustão direta, onde o produto queimado fornece calor para produção de vapor e, portanto, geração de eletricidade, a gaseificação, onde um gás é gerado e posteriormente queimado também para gerar eletricidade através de vapor, e a pirólise, onde a biomassa queimada produz um líquido ou sólido energético. A pirólise pode ser lenta ou rápida, mas difere nos produtos gerados, a primeira gera carvão enquanto a segunda pode gerar o bio-óleo, que é um combustível líquido à temperatura e pressão ambiente (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

A pirólise rápida consiste no aquecimento de biomassa (acima de 500°C) com uma alta taxa de transferência de calor que só pode ser alcançada quando a matéria prima se encontra finamente moída. Este processo gera gases que precisam ser rapidamente resfriados, formando uma corrente líquida de bio-óleo como produto e uma corrente de incondensáveis e uma de carvão como subprodutos. Considera-se, portanto, que tudo que é gerado neste processo pode ser utilizado para diferentes fins (BRIDGWATER; PEACOCKE, 2000).

Bridgwater e Peacocke (2000) descrevem o sistema básico para um processo de pirólise rápida como representado na Figura 3. A biomassa é recebida e precisa passar primeiramente por um processo de secagem para que a água presente nela não se apresente no produto final. Após a secagem, uma moagem é necessária para permitir altas transferências de calor durante a reação e, portanto, aquecimento rápido, porém, o tamanho das partículas depende do reator utilizado, variando de 200 µm a 6 mm. Existem diversas formas de se operar esta reação, sendo que a mais utilizada é por meio de um leito fluidizado. Sólidos do processo são carregados para o topo do reator pela corrente gasosa, deste modo, para que não sejam encaminhados ao processo, adiciona-se um ciclone para separá-los. Por fim, resfria-se a corrente gasosa de forma a condensá-la e produzir o bio-óleo. O sólido gerado (que pode ser chamado de carvão) e os incondensáveis, fornecem calor para o funcionamento do processo.

Figura 3 - Processo de pirólise rápida



Fonte: Elaborado pelo autor.

A pirólise rápida na presença de um catalisador possibilita reações de craqueamento dos gases gerados para a obtenção de produtos de interesse. Deste modo, produtos de valor como hidrocarbonetos aromáticos podem ser produzidos por meio deste processo de acordo como o catalisador utilizado. Esta forma de produção chama-se pirólise catalítica rápida (CFP – *catalytic fast pyrolysis*), a qual atraiu atenção da academia quando demonstrou-se a possibilidade de se produzir BTX utilizando catalisadores relativamente baratos como zeólitas (CHE et al., 2019).

O catalisador utilizado para este processo pode ser a ZSM-5 (ZHOU et al., 2014) e, buscando manter o seu rendimento por mais tempo, é possível adicionar alguns metais à sua estrutura. Os metais mais utilizados podem ser o ferro (SUN et al., 2021), o boro (ZHOU et al., 2014), o zinco, o cálcio, o cério ou o lantânio (CHE et al., 2019). Entretanto, alguns estudos também verificam a atividade do catalisador sem a adição de metais (LI et al., 2016). O Quadro 3 compara diferentes artigos que reproduziram a CFP.

ZHOU et al. (2014) propuseram uma forma de se realizar este processo utilizando celulose como matéria prima. Em um reator de bancada, inseriram 4 mg de uma mistura de catalisador (ZSM-5) e biomassa na razão de 10:1. A mistura permaneceu dentro deste por 60 segundos a 590°C, tempo e temperatura necessários para que houvesse a decomposição térmica da biomassa e posterior



conversão catalítica dos voláteis gerados nos produtos de interesse. Em seu artigo, ZHOU et al., (2014) apresentam a quantidade de cada produto gerado em rendimento de carbono, ou seja, da quantidade em mols de carbono que entraram no processo com a biomassa, o rendimento de carbono indica a porcentagem destes que foi para cada produto. Com o catalizador puro, 31,3 % dos carbonos foram para produção de aromáticos, dentre estes, 13,6% foi para benzeno, 25,9 % para tolueno e 14,9 % para xilenos, outros produtos também foram produzidos e serão explorados no corpo deste trabalho.

Quadro 3 - Diferentes artigos que reproduzem a CFP

Artigo	Catalisador	Matéria prima	Características do processo	Quantidade de BTX produzida (mg/g)	Conclusões
Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis (CHE et al., 2019)	ZSM-5 modificado com a adição de diferentes metais (Zn, Fe, Ca, Ce e La)	Serragem seca a 105°C durante 24 horas e macerada até um diâmetro menor do que 150µm	0,3 mg de biomassa para 1,2 mg de catalisador, este sistema foi aquecido a uma taxa de 20°C/ms sendo mantido por 15 segundos na temperatura de processo. Foram testadas diversas temperaturas de forma a indicar qual seria a melhor. Além de diversos catalisadores, testou-se a influência da quantidade de catalisador.	Na melhor condição Com Zn 85,66 mg/g - BTX 11 mg/g - Benzeno 34 mg/g - Tolueno 41 mg/g - Xileno Na melhor condição Sem Zn 74 mg/g - BTX 8 mg/g - Benzeno 30 mg/g - Tolueno 34 mg/g - Xileno	Com a adição de zinco entre 0,5% e 4% aumenta-se a quantidade de poros ácidos no catalisador, neste contexto existe uma temperatura ideal (por volta de 250°C) que também favorece a formação de poros ácidos. Quanto maior a quantidade de poros ácidos no catalisador, maior a produção de BTX.
Improving the monocyclic aromatic hydrocarbons production from fast pyrolysis of biomass over Fe-modified ZSM-5 catalysts (SUN et al., 2021).	ZSM-5 modificado com Fe	Serragem de álamo	Definiu-se 0,5 mg de catalisador para cada rodada de teste e foi se alterando a quantidade de biomassa de forma a entender o impacto desta relação na produção de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos. O artigo diz que a temperatura ideal é de 600°C, porém não apresenta como atingir esta temperatura e o tempo de residência.	Na melhor condição com Fe 212,2 mg/g - BTX 68,6 mg/g - Benzeno 94,7 mg/g - Tolueno 48,9 mg/g - Xileno Na melhor condição e sem Fe 126,4 mg/g - BTX (não há discriminação dos produtos)	Com a adição de ferro ao catalisador (15% em massa), mantendo a relação catalisador/biomassa em 10/1, a 600°C, favorece-se a produção de hidrocarbonetos monoaromáticos.

Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low density polyethylene (ZHOU et al., 2014).	ZSM-5 modificado com B	Celulose pura	Foi utilizado 4 mg de material (com relação 10 para 1 de catalisador e reagente), a qual passou pelo processo de pirólise catalítica rápida durante 60 segundos a 590°C.	Sem catalisador, produziu-se: 82,8 mg/g de BTX 20,51 mg/g de Benzeno 39,49 mg/g de Tolueno 22,90 mg/g de Xileno	Com a adição de boro (1% em massa) ao catalisador, há redução de produção de aromáticos policíclicos enquanto mantém ou aumenta a produção de monoaromáticos.
Producing petrochemicals from catalytic fast pyrolysis of corn fermentation residual by-products generated from citric acid production (LI et al., 2016).	ZSM-5	Resíduos de fermentação de milho (CFR) para produção de ácido cítrico seco e moído	4 mg de CFR + ZSM5 (15:1 - Catalisador para CFR) aquecido até 600°C a uma taxa de 20°C/ms e mantido a essa temperatura por 60s em uma atmosfera de hélio.	Com catalisador, produziu-se: 84,7 mg/g de BTX 18,1 mg/g de Benzeno 38,4 mg/g de Tolueno 28,2 mg/g de Xilenos	Esta materia prima é eficiente para a produção de BTX utilizando-se a pirólise catalítica rápida. A adição de polietileno de baixa densidade aumenta significativamente a produção de petroquímicos primários.

Fonte: Elaborado pelo autor.

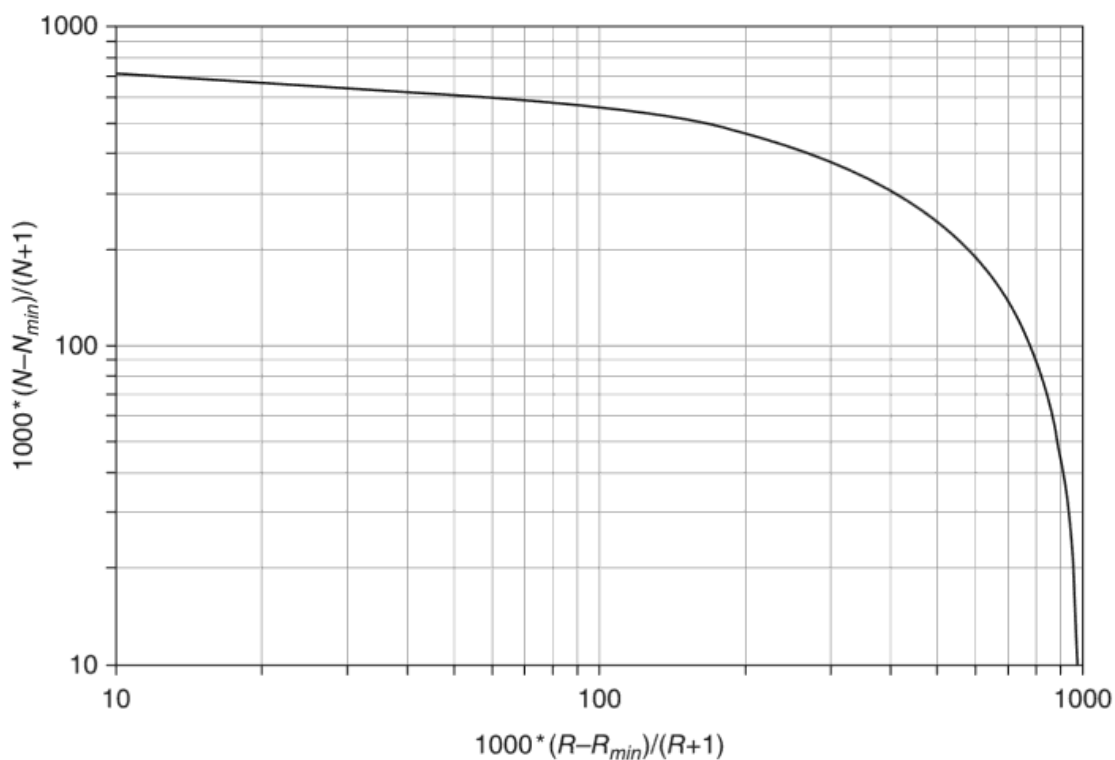
## 2.4. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM ASPEN

Aspen plus é um software de simulação de processos químicos desenvolvido pela AspenTech. O qual, assim como outros simuladores, permite a previsão do comportamento de operações unitárias, o projeto de sistemas e a análise de comportamentos a partir da variação de algumas variáveis de processo. Estas funcionalidades são possíveis através de relações básicas de engenharia como balanço de massa e energia e equilíbrio químico (LOHSE, 2011). Quando é possível considerar uma mistura ideal, ou quando se busca o projeto simplificado de uma coluna de destilação, é possível utilizar o modelo DSTWU de projetos de colunas de destilação presente no Aspen plus.

### 2.4.1. Método *Shortcut* Para Projeto De Colunas Em Aspen: DSTWU

O modelo baseia-se na correlação de Gilliland (1940) demonstrada na Figura 4, a qual baseia-se em dados operacionais de diversas colunas e demonstra uma relação entre a taxa mínima de refluxo ( $R_{min}$ ) de uma coluna e a taxa operacional ( $R$ ) da mesma com o número mínimo de estágios teóricos ( $N_{min}$ ) de uma coluna com os estágios teóricos necessários ( $N$ ) (SCHEFFLAN, 2016).

Figura 4 - Correlação de Gilliland



Fonte: (SCHEFFLAN, 2016)

A taxa mínima de refluxo pode ser obtida por meio do método de Underwood (1946), para isso, seleciona-se as chaves leve e pesada do processo e obtém-se a raiz da equação representada na Equação 1. Na qual,  $\alpha_i$  é a volatilidade relativa do componente  $i$ ,  $Z_i$  é a fração molar do componente  $i$ ,  $q$  é o estado da alimentação segundo a definição de McCabe-Thiele e  $\theta$  é a raiz. O valor de  $\theta$  pode ser substituído na da Equação 2 onde  $x_i^D$  é a fração molar do componente  $i$  no destilado para a obtenção do refluxo mínimo (SCHEFFLAN, 2016).

$$\sum_i \frac{\alpha_i z_i}{\alpha_i - \theta} = 1 - q \quad (1)$$

$$R_{\min} + 1 = \sum_i \frac{\alpha_i x_i^D}{\alpha_i - \theta} \quad (2)$$

Para o número mínimo de estágios tem-se a equação de Winn (1958) representada na Equação 6, na qual  $\beta_i$  e  $\theta_i$  são determinados por dados de equilíbrio de cada componente (SCHEFFLAN, 2016).

$$N_{\min} = \frac{\ln \left[ \left( \frac{x_D}{x_B} \right)_{LK} \left( \frac{x_B}{x_D} \right)_{HK}^{\theta_{LK}} \right]}{\ln \beta_{LK}} \quad (3)$$

Com estas informações e outras equações, o simulador é capaz de calcular a distribuição dos componentes não-chaves no topo e no fundo da coluna e fornecer, ou o número de estágios teóricos ou a taxa de refluxo de acordo com o *input* do usuário.

## 2.5. SÍNTESE DE PROCESSOS

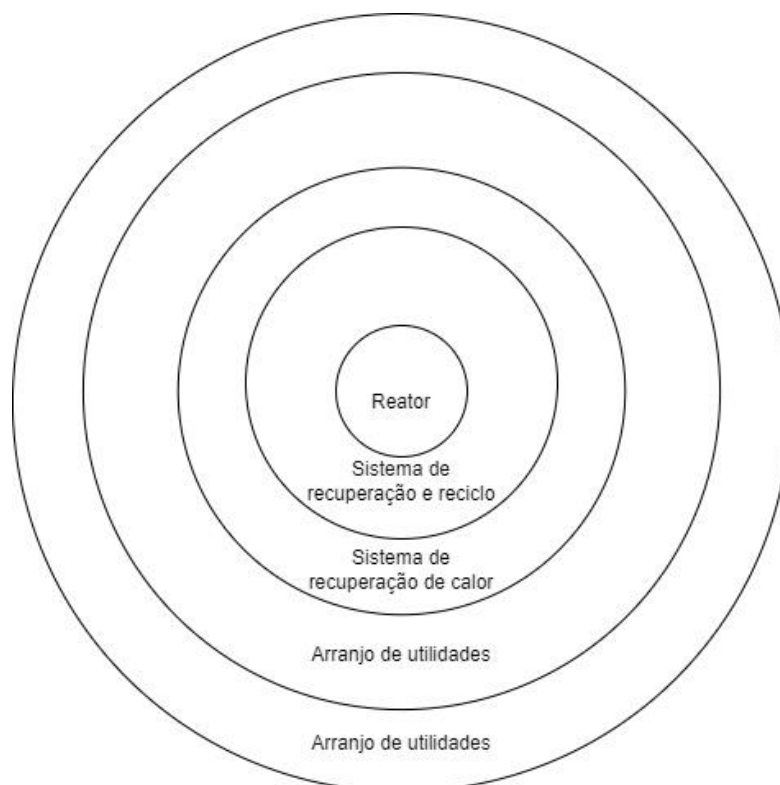
Segundo SMITH (2005) existem basicamente duas formas de se sintetizar processos químicos e integrações dentro destes: 1 - a construção de uma estrutura irreduzível baseada no modelo de camadas (ou modelo da cebola) e decisões heurísticas; 2 - a construção e otimização baseada em um algoritmo de uma superestrutura (método superestrutural).

O método superestrutural consiste em conhecer o processo que se deseja sintetizar e, em um diagrama, representar todas as possibilidades para ele, mesmo

que sejam redundantes. Ou seja, caso existam duas ou mais possibilidades de se reagir matérias primas, ou purificar uma mesma mistura de produtos, ou integrar trocas de calor, estas são inseridas na superestrutura. Após a criação deste diagrama, formula-se um modelo matemático para o sistema que passará por uma análise de otimização que buscará aumentar o lucro ou reduzir os custos. Naturalmente, esta análise irá demonstrar a possibilidade de se excluir etapas redundantes e demonstrará a melhor opção dentre as disponíveis para reação, purificação e integração de calor. Ao fim da otimização, a superestrutura se reduzirá ao diagrama final de estrutura reduzida (SMITH, 2005).

O método heurístico se utiliza do diagrama da cebola representado na Figura 5 e consiste em sintetizar o processo de dentro para fora das camadas da mesma, ou seja, primeiro escolher como será realizada a reação, posteriormente adicionando purificação e reciclo, sistemas para recuperação de calor, escolha de utilidades e, por fim, tratamento de efluentes. A cada camada, as decisões são tomadas por meio de informações que se tem até o momento e heurísticas que sintetizam experiências com outros processos (*"rules of thumb"*) (SMITH, 2005).

Figura 5 - Diagrama da cebola



Fonte: Elaborado pelo autor

No que diz respeito à síntese do sistema de purificação dos produtos, mais especificamente na construção da ordem favorável de colunas de destilação, SEIDER et al., (2009) define seis heurísticas apresentadas a seguir.

- 1 – Remover componentes termicamente instáveis, corrosivos ou quimicamente reativos o quanto antes no processo;
- 2 – Remover produtos finais um por um como destilados;
- 3 – Remover primeiramente os compostos em maior concentração molar;
- 4 – Realizar a separação de compostos mais difíceis (com volatilidade próxima) por último na sequência de colunas;
- 5 – Realizar a separação dos componentes que precisam estar em maior pureza por último;
- 6 – Organizar a sequência de separação de forma a manter uma distribuição equimolar entre destilado e produtos de fundo.

Em alguns casos, estas heurísticas serão conflitantes e, portanto, diversas sequências de separação podem aparecer e devem ser avaliadas para a escolha do melhor design. A quantidade de possíveis sequências de colunas de destilação é ditada pelo número de produtos no processo como apresentado pela equação representada na Equação 4, na qual  $N_s$  é o número de diferentes possíveis sequências de colunas de destilação para se produzir  $P$  produtos. O Quadro 4 representa os números de acordo com o a quantidade de produtos (SEIDER et al., 2009).

$$N_s = \sum_{j=1}^{P-1} N_j N_{P-j} = \frac{[2(P-1)]!}{P!(P-1)!} \quad (4)$$

Quadro 4 - Número de possíveis seqüência para separação por destilação

Número de produtos (P)	Número de separadores em seqüência (P-1)	Número de diferentes seqüências (Ns)
2	1	1
3	2	2
4	3	5
5	4	14
6	5	42
7	6	132
8	7	429
9	8	1430
10	9	4862

Fonte: Elaborado pelo autor

Outro ponto importante na síntese de processos com colunas de destilação é a definição do tipo de condensador (parcial ou total) e a pressão de operação do mesmo, para isso, SEIDER et al. (2009) define o seguinte algoritmo.

- 1 – Estima-se a composição de fundo e topo na coluna com base nas chaves leves e pesadas;
- 2 – Considera-se a disponibilidade de água de resfriamento a 32°C capaz de resfriar o condensador até 49°C e calcula-se a pressão de bolha da mistura esperada no topo;
- 3 – Se a pressão de bolha for inferior a 215 psia, considera-se a pressão do condensador igual à pressão estimada ou 30 psia caso a mesma seja inferior a este valor e um condensador total;
- 4 – Se a pressão de bolha for maior do que 215 psia mas menor do que 365 psia usa-se um condensador parcial à pressão estimada;
- 5 – Caso a pressão de bolha seja maior do que 365 psia, determina-se a pressão de orvalho da mistura e, caso esta ainda seja maior do que 365 psia, opera-se o condensador a 415 psia com um fluido refrigerante ao invés de água de resfriamento;
- 6 – Definida a pressão do condensador, adiciona-se 10 psia a este valor e esta será a pressão do refeedor;
- 7 – Caso a temperatura de bolha no refeedor à pressão estimada supere a



temperatura de decomposição dos produtos de fundo, ajusta-se a pressão do condensador até atingir-se uma temperatura viável para estes produtos.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. REAÇÃO GLOBAL

ZHOU et al., (2014) demonstram em seu artigo os diferentes químicos que foram gerados durante o processo de pirólise catalítica rápida. Para isso, utilizaram-se do rendimento de carbono, dividindo os produtos em sete categorias e calculando o rendimento para cada uma delas. Posteriormente, para cada categoria, calcularam a porcentagem de carbono desviada para cada um dos produtos com base nos carbonos que foram para a respectiva categoria. Os grupos de produtos são: hidrocarbonetos aromáticos, olefinas, monóxido de carbono, dióxido de carbono, alcanos, coque e oxigenados e indefinidos. Seus rendimentos foram obtidos como demonstrado na Equação 5. Dentro de cada categoria, o rendimento de cada produto especificamente foi calculado como demonstrado na Equação 6.

$$\text{Rendimento de carbono por grupo} = \frac{\text{Mol de carbono no grupo de produto}}{\text{Mol de carbono no reagente}} * 100\% \quad (5)$$

$$\text{Rendimento de carbono por grupo} = \frac{\text{Mol de carbono no grupo de produto}}{\text{Mol de carbono no reagente}} * 100\% \quad (6)$$

O rendimento de carbono fornece uma boa noção de desvio de matéria prima para cada produto, porém, dificulta a realização de balanços molares e de massa. Deste modo, com base nos rendimentos de carbono apresentados no artigo, foi necessária a utilização da Equação 6, onde considera-se a quantidade de carbono na matéria prima e em cada produto para calcular um coeficiente molar de cada químico considerado e, posteriormente, por meio da massa molar de cada produto, a produção mássica para uma base de cálculo de 100 mol de celulose (matéria prima). O Quadro 5 demonstra todos os químicos produzidos e seus rendimentos como apresentados em ZHOU et al., (2014). ZHOU et al. (2014) utiliza-se de uma nomenclatura específica que engloba diferentes químicos, porém, não fornece como estes se distribuem, deste modo, para ser possível fechar o balanço de massa, considerou-se um químico dentre os possíveis para representar a classe, os químicos selecionados podem ser vistos no Quadro 6. Uma ressalva deve ser feita com relação à conversão e rendimentos assumidos nesse trabalho. Os rendimentos apresentados por ZHOU et al. (2014) foram obtidos em um procedimento

experimental em batelada, com tempo de reação de 60 segundos. Esse tempo de reação dificilmente será alcançado industrialmente, dado que a reação provavelmente operará em um reator de leito fluidizado. Dessa forma, um estudo detalhado da cinética da reação deverá ser realizado para elucidar esse ponto. Apesar disso, para o estudo em questão, foi assumido como uma primeira aproximação que os rendimentos obtidos experimentalmente serão alcançados industrialmente.

Quadro 5 - Produtos gerados e seus rendimentos de carbono

Produto representado em ZHOU et al. (2014)	Rendimento de carbono
CO	27,20%
CO <sub>2</sub>	8,79%
Coque	25,90%
Acetona	1,95%
Benzeno	4,26%
Tolueno	8,11%
Xileno	4,66%
Outros alquilbenzenos	1,50%
Indeno	1,44%
Naftaleno	4,35%
2-Metilnaftaleno	2,63%
1-Metilnaftaleno	0,59%
2-Metilantraceno	3,76%
Etileno	1,43%
Propileno	1,24%
Olefinas C <sub>4</sub>	0,49%
Metano	0,45%
Etano	0,32%
Propano	0,61%
Alcanos C <sub>4</sub>	0,31%

Fonte: Autor (2022)

Quadro 6 - Químicos representantes de classes

Produto	Representante no balanço
Outros alquilbenzenos	Etilbenzeno
Olefinas C <sub>4</sub>	Buteno
Alcanos C <sub>4</sub>	Butano

Fonte: Autor (2022)

Os coeficientes molares permitem a construção de uma equação que apresente a reação global como apresentada na Quadro 7. Durante os cálculos, percebeu-se que o balanço de massa não estava fechando, indicando que os dados do artigo estavam omitindo algum produto sendo gerado na reação. Como não havia nenhuma descrição sobre possíveis produtos que estavam faltando e como as moléculas faltantes eram de hidrogênio e oxigênio, água e hidrogênio (H<sub>2</sub>) foram considerados produtos da reação não indicados no artigo.

Quadro 7 - Reagente e produtos a serem considerados na simulação com coeficientes a serem definidos

	Coeficiente Estequiométrico
Reagente	
Celulose	-A
Produtos	
CO	B
CO <sub>2</sub>	C
Coque	D
Acetona	E
Benzeno	F
Tolueno	G
Xileno	H
Etilbenzeno	I
Indeno	J
Naftaleno	K
2-Metilnaftaleno	L
1-Metilnaftaleno	M
2-Metilantraceno	N
Etileno	O
Propileno	P
Buteno	Q
Metano	R
Etano	S
Propano	T
Butano	U
H <sub>2</sub> O	V
H <sub>2</sub>	W

Fonte: Elaborado pelo autor

A escala do processo foi definida considerando que 15% do benzeno produzido no Brasil é exportado (FIOCRUZ, 2009), ao mesmo tempo, utilizou-se dados do COMEX Stat sobre a exportação de benzeno pelo Brasil entre os anos de

2015 a 2019. Com a média destes valores, é possível calcular a quantidade total produzida no país. Por fim, supôs-se que 1% desta será substituída pelo benzeno vindo da CFP. Com este valor (supondo a recuperação de 61% do produto no processo com base em uma simulação preliminar) e com o coeficiente estequiométrico, é possível obter a quantidade necessária de celulose que pode vir de diferentes biomassas. Supondo uma planta operando 24 horas por dia durante todos os dias da semana, com algumas pausas para manutenção que ocupam 10% de todas as horas disponíveis, calcula-se o consumo de matéria prima por hora.

### 3.2. SIMULAÇÃO DE PROCESSOS EM ASPEN PLUS

#### 3.2.1. Definição Do Modelo Termodinâmico

Para a realização da simulação de um processo em Aspen Plus, primeiramente insere-se os químicos do processo na aba componentes. A celulose não é encontrada nas bases de dados padrões do software, sendo necessário inserir manualmente a base de dados APV100 POLYMER na aba databanks que possui o químico que deve ser considerado como um sólido. Além disso, dentre os componentes presentes no processo, não há um sólido para representar o coque gerado na reação e, tendo em vista que o artigo base não descreve detalhadamente este subproduto, ele foi considerado como se fosse o elemento carbono grafite.

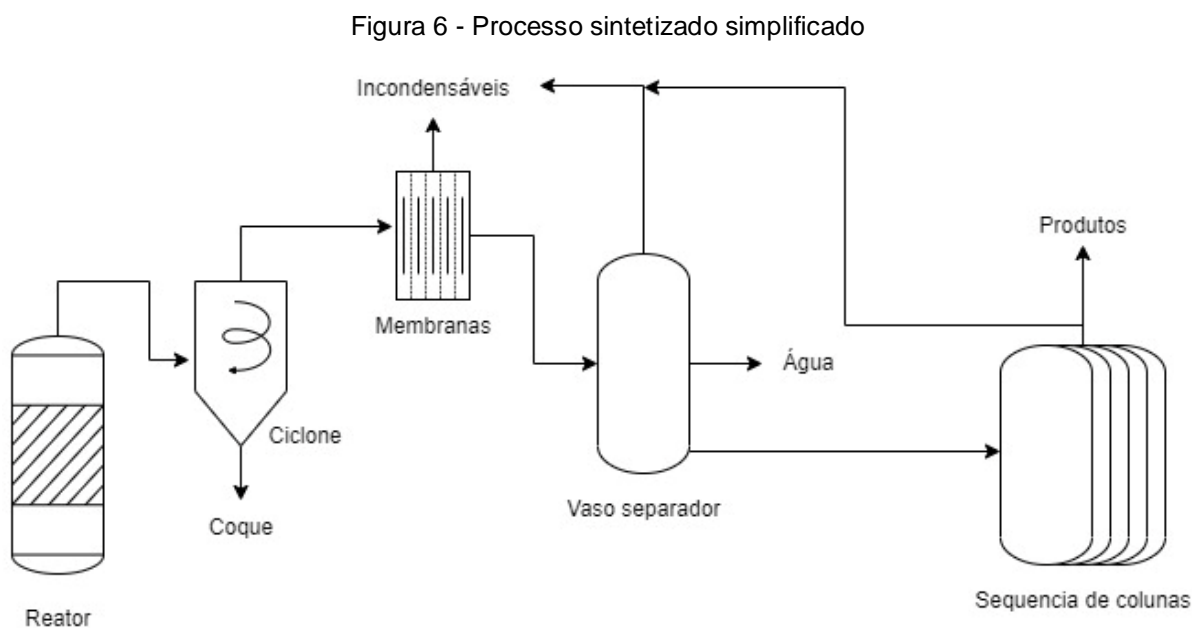
Posteriormente, define-se o modelo termodinâmico que os representará. Para isso, o próprio software fornece um assistente onde o usuário responde algumas perguntas e o simulador recomenda alguns modelos. Após a seleção, é possível validar se o modelo realmente está representando de forma eficiente o sistema, para isso, foram gerados gráficos de equilíbrio líquido-vapor ( $T_{xy}$  a pressão atmosférica) entre componentes chave do processo que foram comparados com gráficos plotados utilizando dados experimentais obtidos pela base de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology). Incondensáveis foram considerados componentes de Henry.

Ainda na definição dos componentes e suas propriedades, percebeu-se que um dos químicos, o 2-Metilantraceno, não possuía um valor para sua entalpia de formação na base de dados do software, importante para se calcular o calor da reação. Como não foram encontrados dados experimentais na literatura e como a concentração deste componente é muito baixa, o valor de sua entalpia de formação foi obtido pelo Aspen e inserido manualmente e considerado igual à do químico

antraceno. Com o modelo termodinâmico definido e consequente geração de coeficientes de interação binária, é possível iniciar a simulação do processo.

### 3.2.2. O Processo Sintetizado

O processo foi definido por meio do método heurístico e está representado na Figura 6.



Fonte: Elaborado pelo autor

O reator utilizado foi o RStoic, o qual permite a inserção da equação global de reação e calcula a energia necessária para que ela ocorra, ao mesmo tempo que valida o balanço de massa do processo, de forma a simular o processo definido em ZHOU et al. (2014), a reação ocorre a 600°C e a 1 atm como diferentes processos definidos em BRIDGWATER; PEACOCKE (2000). A matéria prima escolhida foi celulose com a hipótese de que seja possível o mesmo desempenho quando utilizado bagaço de cana-de-açúcar. Na saída do reator, considerou-se um ciclone para retirada de sólidos e a fase gasosa foi encaminhada a um processo com uma ou mais membranas. Tais membranas são uma suposição para o processo, sendo consideradas capazes de separar grande parte do CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> gerados na reação. Esta suposição foi feita baseada nas permeabilidades destes compostos em membranas encontradas na literatura (LEI et al., 2020). Deste modo, foram consideradas as razões de separação de 90% para CO e CO<sub>2</sub>, 5% para metano e 100% para gás hidrogênio.

Para a remoção de outros incondensáveis e de água, reduz-se a temperatura da mistura inserindo-a em um trocador de calor e posterior vaso separador, o qual permitirá a condensação dos pesados (incluindo aromáticos) e da água, enquanto incondensáveis saem na fase gasosa. Além disso, considerando que a água não se misturará com os orgânicos pesados, ela também pode ser separada nesta etapa. Posteriormente, um separador é inserido para retirar incondensáveis remanescentes e permitir a simulação das colunas. Isto é feito pois utilizou-se o modelo DSTWU que é uma coluna simplificada e, portanto, não permite a retirada de incondensáveis em seu topo caso um condensador parcial seja utilizado. Com a corrente contendo praticamente apenas orgânicos, colunas DSTWU foram inseridas no processo, para as quais, os tipos de condensadores e pressões de topo e fundo, bem como a sequência das mesmas, foram determinados por meio da metodologia definida por SEIDER et al. (2009). O refluxo de todas as colunas foi definido como 30% acima do refluxo mínimo calculado pela coluna DSTWU.

A estimativa das pressões de bolha para aplicação da metodologia foi feita considerando que a chave leve sairia totalmente no topo de cada coluna juntamente a todos os químicos mais leves que ela. Assim, foi possível estimar a composição no topo e, com a utilização de um flash capaz de transformar esta mistura em líquido saturado, obter sua pressão de bolha. Deste modo, o processo está inserido e pode ser simulado para posterior análise.

### 3.3. REAPROVEITAMENTO DE ENERGIA

Algumas olefinas foram produzidas e não foram purificadas, deste modo, podem ser utilizadas como combustível para o processo que requer uma alta quantidade de calor. Para calcular a energia que estas podem fornecer, construiu-se uma nova simulação mantendo as mesmas considerações para o modelo termodinâmico. Na aba de simulação, adicionou-se um reator RStoic e inseriu-se as reações de combustão completa de cada um dos compostos considerados. As reações ocorreram a 1 atm. Na alimentação do reator, inseriu-se a vazão molar de cada uma destas olefinas obtidas pela pirólise catalítica rápida juntamente à uma vazão de oxigênio e nitrogênio necessárias para o fechamento do balanço. Deste modo, o Aspen é capaz de calcular a energia que pode ser produzida no processo.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. BALANÇO DE MASSA**

O Quadro 8 demonstra um balanço molecular do processo com base no rendimento de carbono apresentado em ZHOU et al. (2014), é possível ver a quantidade de carbono em cada molécula conforme representado em sua forma molecular e, posteriormente, a quantidade de carbono presente no final da reação para cada molécula. Com este valor, é possível obter os coeficientes estequiométricos da reação e a massa gerada/consumida com 100 mol de celulose como representado no Quadro 9.

Quadro 8 - Balanço molecular da pirólise catalítica rápida

Reagente	Átomos na molécula			Massa molar(g/mol)	Rendimento de carbono	Átomos totais		
	C	H	O			C	H	O
Celulose	6	10	5	162	N/A	600	1000	500
Produtos				0	-			
CO	1	0	1	28,01	0,2720	163,20	0,00	163,20
CO2	1	0	2	44	0,0879	52,74	0,00	105,48
Coque	1	0	0	12	0,2590	155,40	0,00	0,00
Acetona	3	6	1	58,08	0,0195	11,70	23,40	3,90
Benzeno	6	6	0	78,11	0,0426	25,54	25,54	0,00
Tolueno	7	8	0	92,14	0,0811	48,64	55,59	0,00
Xileno	8	10	0	106,17	0,0466	27,98	34,98	0,00
Etilbenzeno	8	10	0	106,17	0,0150	9,01	11,27	0,00
Indeno	9	8	0	116,16	0,0144	8,64	7,68	0,00
Naftaleno	10	8	0	128,17	0,0435	26,10	20,88	0,00
2-Metilnaftaleno	11	10	0	142,2	0,0263	15,78	14,34	0,00
1-Metilnaftaleno	11	10	0	142,2	0,0059	3,57	3,24	0,00
2-Metilantraceno	15	12	0	192,26	0,0376	22,54	18,03	0,00
Etileno	2	4	0	28,05	0,0143	8,61	17,22	0,00
Propileno	3	6	0	42,08	0,0124	7,41	14,83	0,00
Buteno	4	8	0	56,11	0,0049	2,94	5,88	0,00
Metano	1	4	0	16,06	0,0045	2,72	10,89	0,00
Etano	2	6	0	30,07	0,0032	1,93	5,78	0,00
Propano	3	8	0	44,1	0,0061	3,67	9,79	0,00
Butano	4	10	0	58,12	0,0031	1,88	4,69	0,00
H2O	0	2	1	18,01	N/A	0,00	453,84	227,42
H2	0	2	0	2,01	N/A	0,00	262,13	0,00
Total	-	-	-	-	-	600	1000	500

Fonte: Elaborado pelo autor



Quadro 9 - Balanço de massa e coeficiente estequiométrico da pirólise catalítica rápida

	Coeficiente Estequiométrico	Massa kg
Reagente	-	-
Celulose	-100	16200
Produtos	-	-
CO	163,20	4571,23
CO <sub>2</sub>	52,74	2320,56
Coque	155,40	1864,80
Acetona	3,90	226,51
Benzeno	4,26	332,75
Tolueno	6,95	640,37
Xileno	3,50	371,60
Etilbenzeno	1,13	119,97
Indeno	0,96	111,51
Naftaleno	2,61	334,52
2-Metilnaftaleno	1,43	203,35
1-Metilnaftaleno	0,32	45,50
2-Metilantraceno	1,50	288,39
Etileno	4,30	120,62
Propileno	2,47	103,94
Buteno	0,73	40,96
Metano	2,72	43,68
Etano	0,96	28,87
Propano	1,22	53,80
Butano	0,47	27,32
H <sub>2</sub> O	226,92	4086,83
H <sub>2</sub>	131,06	273,48
Total	-	16210,56

Fonte: Elaborado pelo Autor

O Quadro 10 demonstra a quantidade de benzeno exportada pelo Brasil durante os anos de 2015 a 2019, bem como a média anual que foi considerada para obtenção dos valores apresentados na Quadro 11, o qual demonstra valores necessários para cálculo e definição do consumo de celulose em kg/h. Os dados demonstram que o balanço de massa está fechado e pode ser inserido em reatores no simulador Aspen Plus.

Quadro 10 - Média de exportação de benzeno de 2015 a 2019

Produção de benzeno	
Ano	kg líquido - Exportação
2015	8219283
2016	8728217
2017	7992713
2018	7088893
2019	6486500
Média exportação	7703121

Fonte: COMEX Stat

Quadro 11 - Cálculo da produção de benzeno

Porcentagem para exportação	15%
Produção total (kton)	51,35
Rendimento da purificação	61%
Ajuste devido ao rendimento do processo (kton)	82,68
Produção por CFP (% do total)	1%
Produção por CFP (kg)	826801,68
Produção por CFP (kmol)	10585,09
Celulose necessária (kmol)	248663,17
Celulose necessária (kg)	40283433,40
Horas por ano	7776,00
Celulose (kg/h)	5180,48
Benzeno total (kg/h)	106,33
Benzeno purificado (kg/h)	64,86

Fonte: Elaborado pelo autor

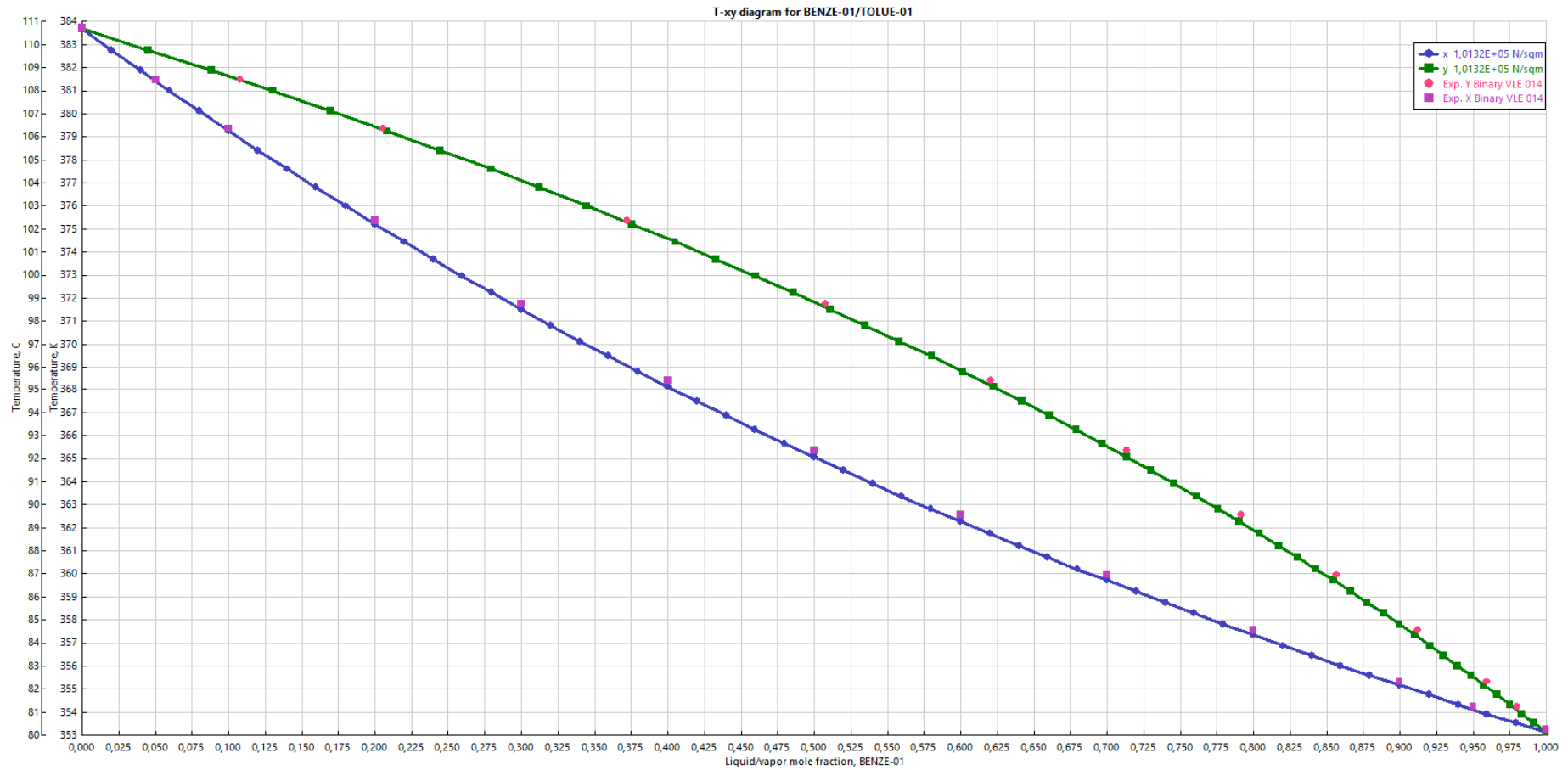
#### 4.2. VERIFICAÇÃO DO MODELO TERMODINÂMICO

O modelo termodinâmico foi escolhido através do assistente do Aspen. Primeiramente o assistente pergunta se o usuário gostaria de especificar o tipo de componente ou tipo de processo, foi escolhido especificar o tipo de componente envolvido no sistema. Após isso, escolhe-se que se trata de um sistema químico com baixas pressões (<10 bar). Estes passos sugerem o modelo NRTL, sendo possível estimar binários faltantes através de UNIFAC.

As Figuras de 10 a 15 apresentam diagramas Txy de interação binária de químicos chave no processo, sobrepondo dados do NIST com plotados pelo Aspen por meio dos parâmetros do modelo termodinâmico escolhido. A Figura 10 demonstra a interação entre benzeno e tolueno, a Figura 11 entre benzeno e xileno,

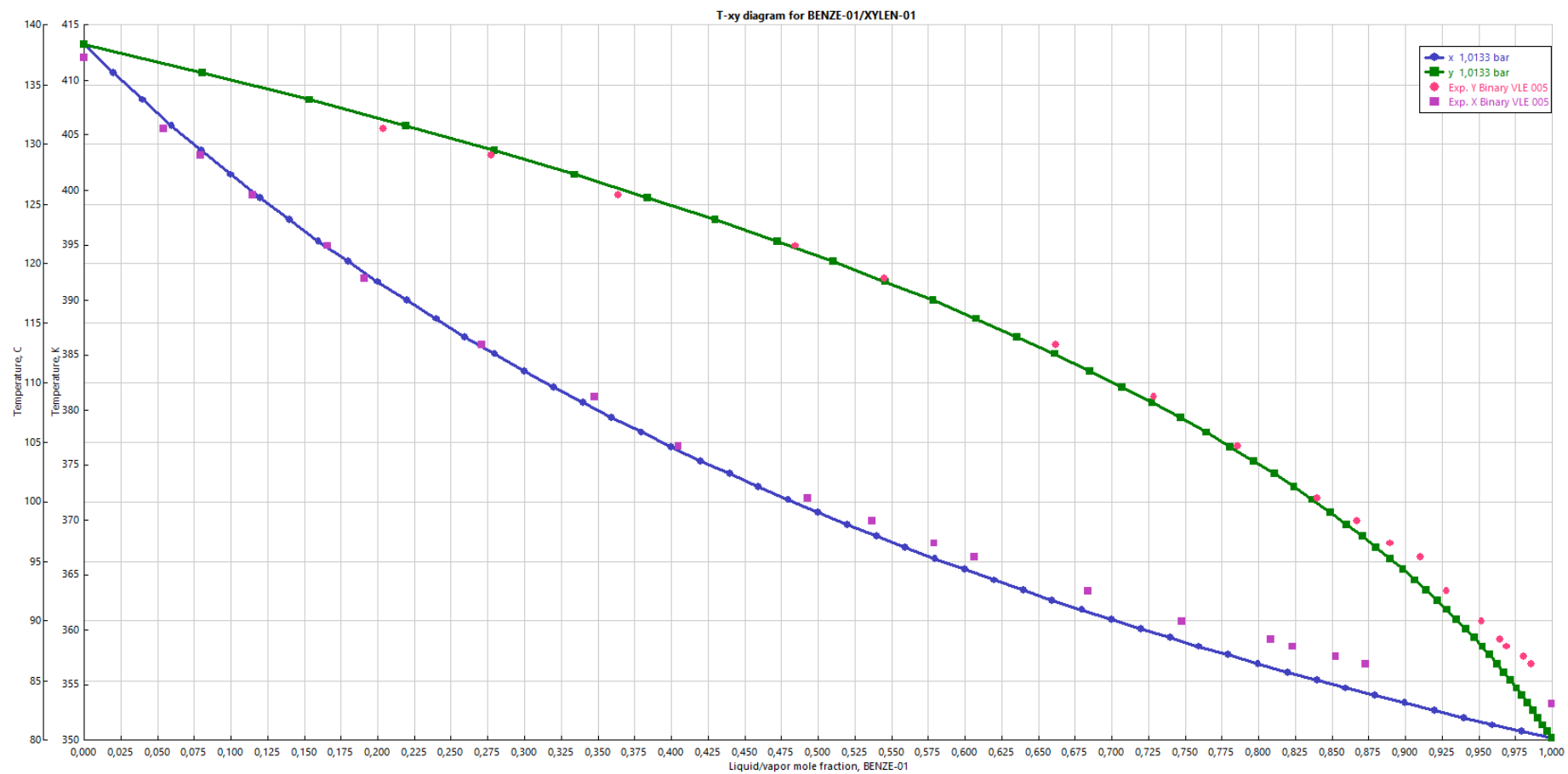
a Figura 12 entre xileno e tolueno, a Figura 13 entre benzeno e etilbenzeno, a Figura 14 entre tolueno e etilbenzeno e a Figura 15 entre xileno e etilbenzeno. Para todos, os pontos rosas indicam valores obtidos através do banco de dados do NIST.

Figura 7 – Interação binária entre benzeno e tolueno



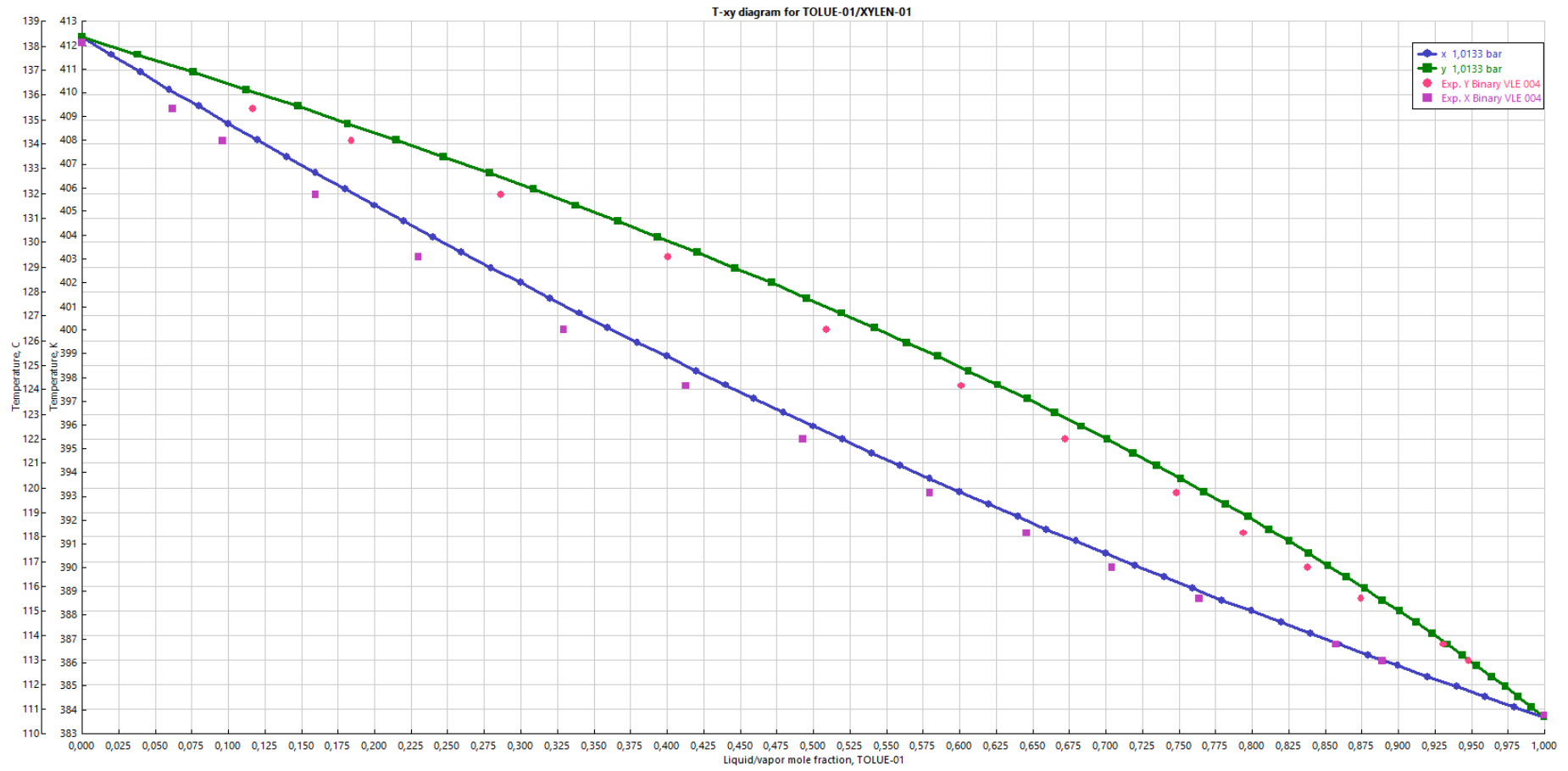
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 8 – Interação binária entre benzeno e xileno



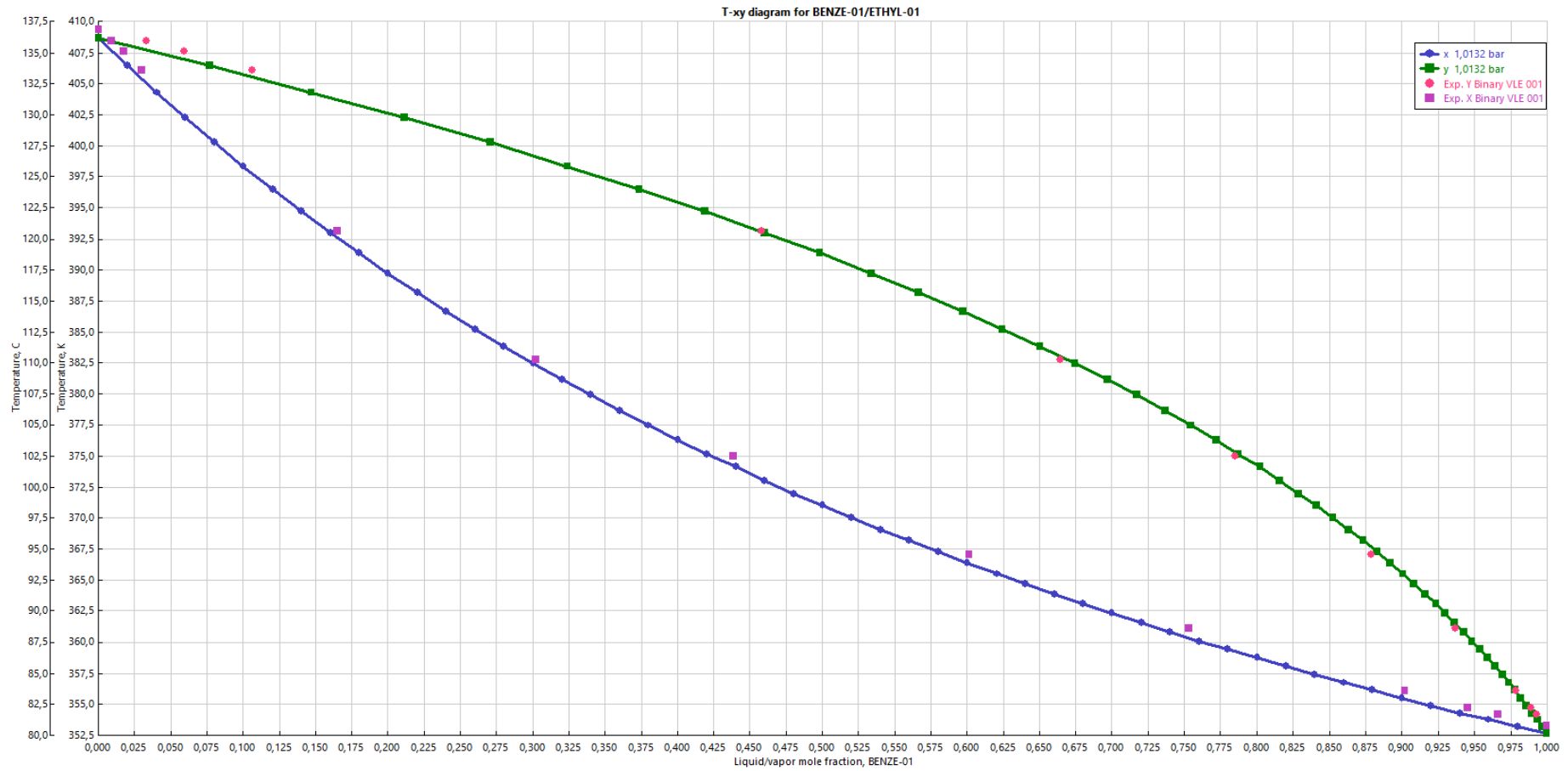
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 9 – Interação binária entre tolueno e xileno



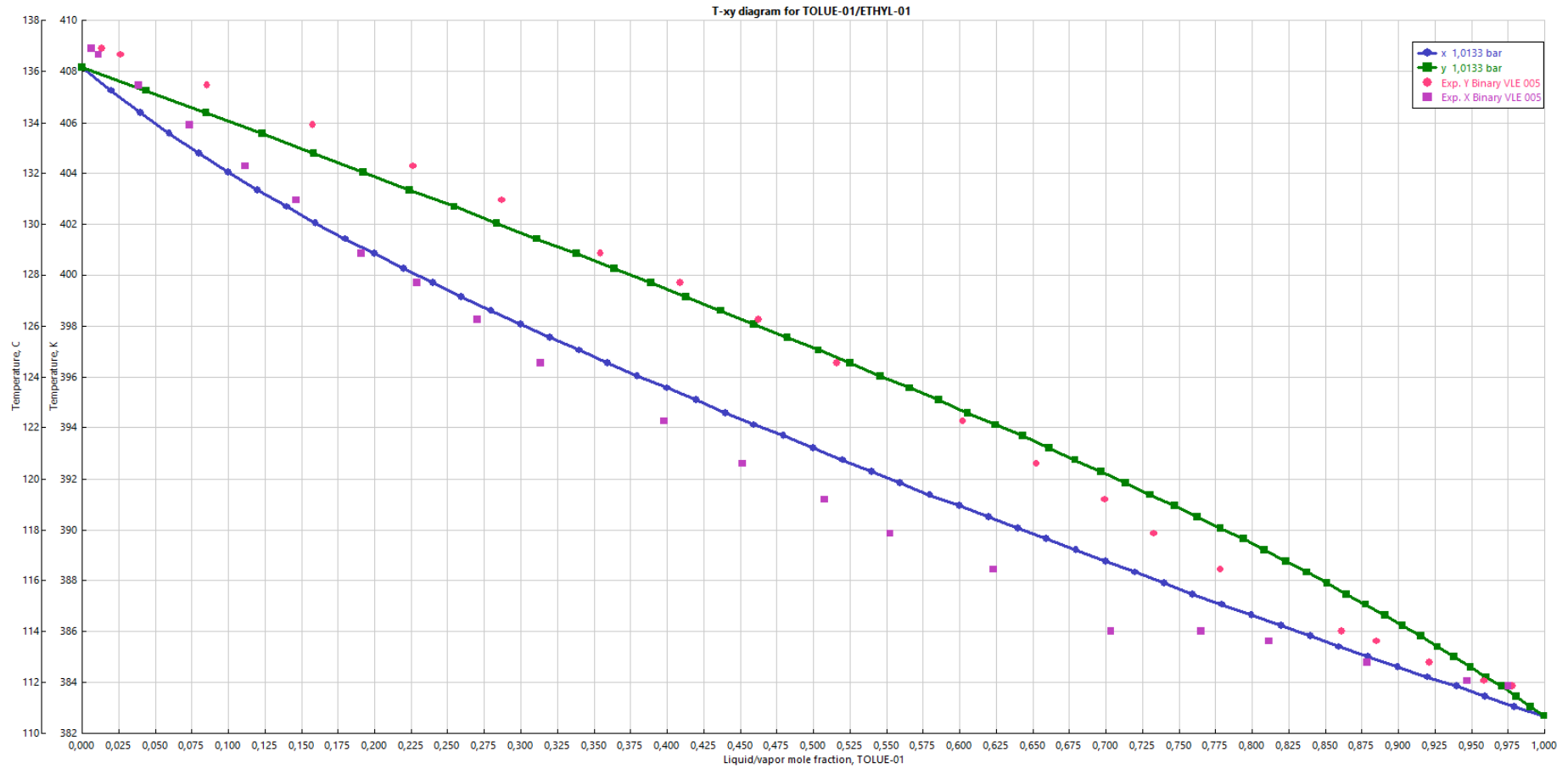
Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 10 – Interação binária entre etilbenzeno e benzeno



Fonte: Elaborado pelo autor

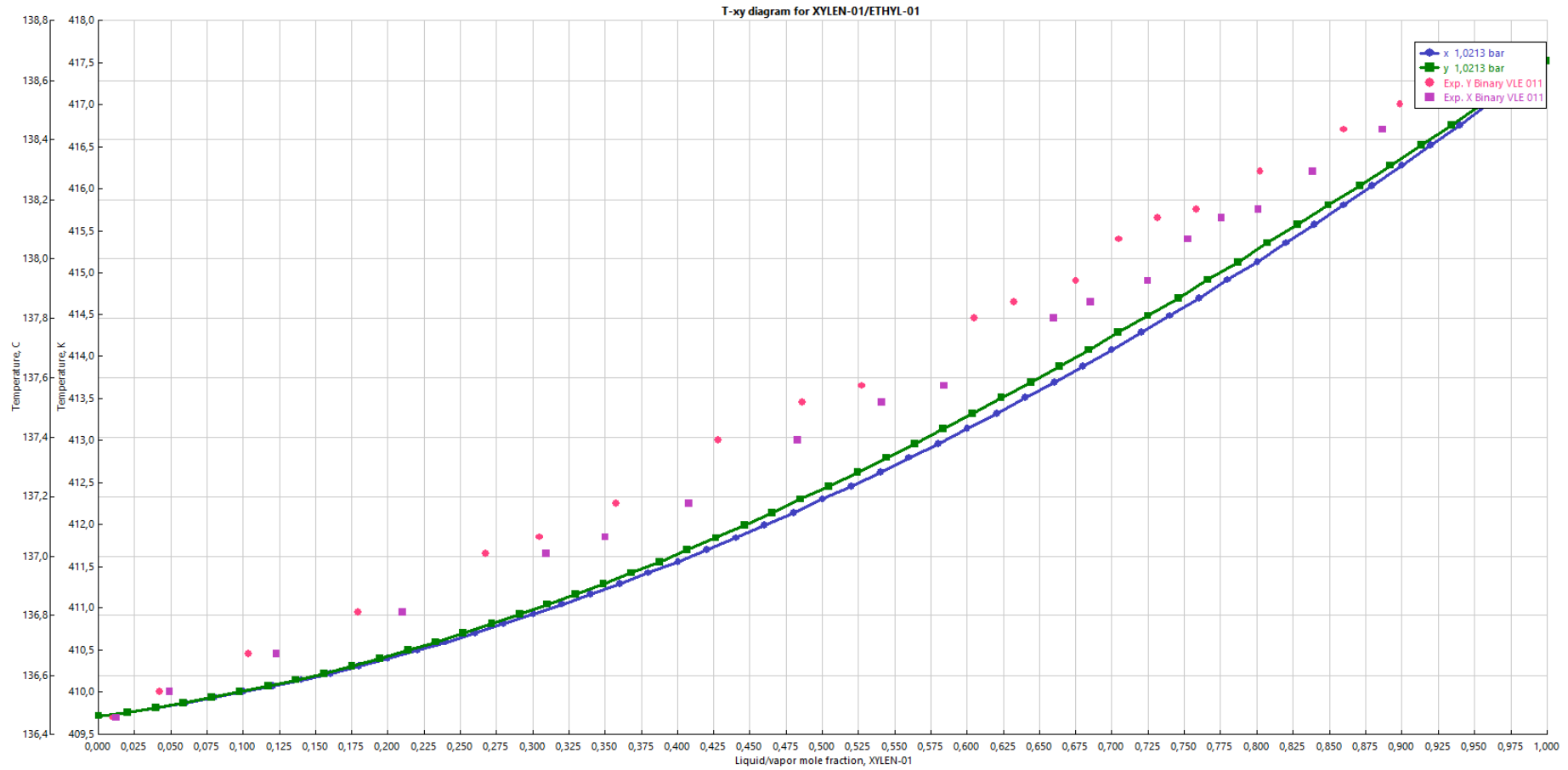
Figura 11 – Interação binária entre etilbenzeno e tolueno



Fonte: Elaborado pelo autor



Figura 12 – Interação binária entre etilbenzeno e xileno



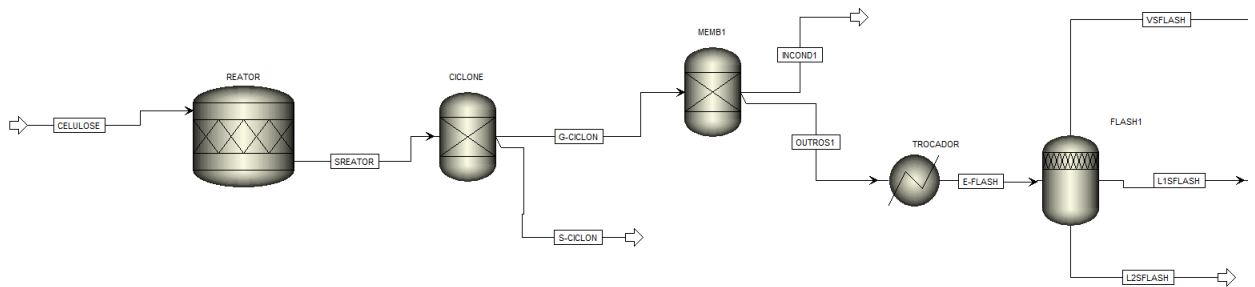
Fonte: Elaborado pelo autor

Quanto mais próximos os pontos experimentais estiverem da curva gerada pelo Aspen, mais adequado é o modelo termodinâmico. É notável que todos os gráficos apresentam uma adequação satisfatória, sendo que a interação de etilbenzeno e xileno apresenta um maior afastamento dos pontos com a curva. Além disso, a proximidade das curvas indica que a separação destes compostos será muito difícil se uma destilação comum for utilizada.

#### 4.3. SÍNTESE DO PROCESSO QUÍMICO

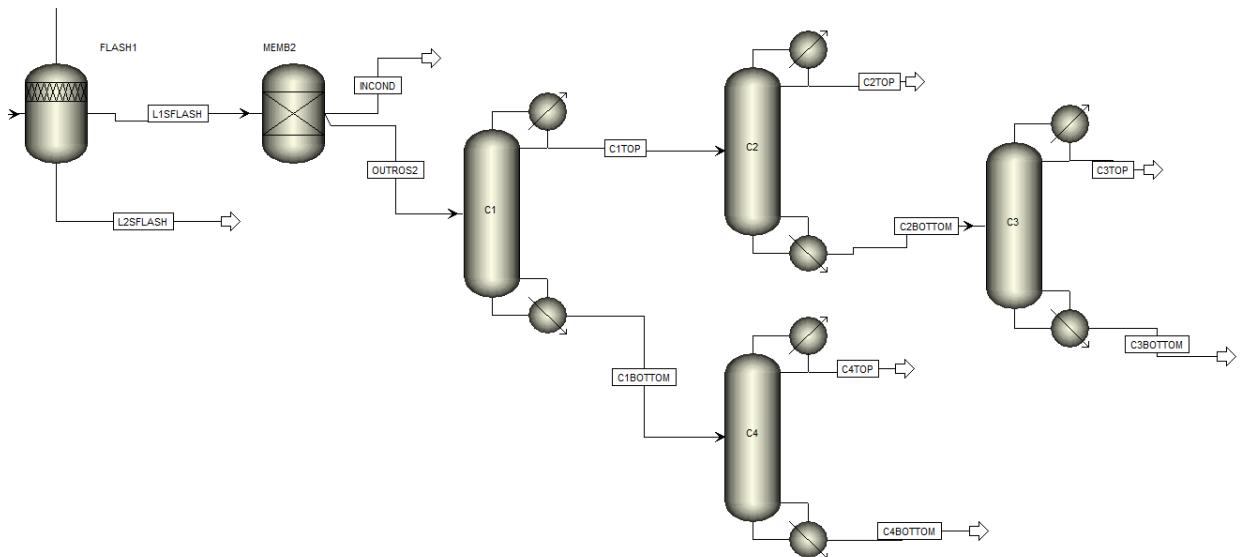
A Figura 13 e a Figura 14 representam o sistema de equipamentos inseridos no Aspen Plus, os quais serão descritos a seguir.

Figura 13 - Primeira parte do processo sintetizado



Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 14 - Segunda parte do processo sintetizado



Fonte: Elaborado pelo autor

### 4.3.1. Reator

Com os coeficientes estequiométricos e o consumo de celulose definidos, tem-se as informações necessárias para inserir dados no reator Rstoic do Aspen Plus a 600°C e 1 atm. O Quadro 12 apresenta as composições e condições de entrada e saída no mesmo, enquanto o Quadro 13 apresenta dados de rendimento de BTX no reator e o seu consumo de energia.

Quadro 12 - Balanço de massa no reator

	Unidade	Corrente	
		CELULOSE	SREATOR
Fase	-	Sólido	Gás
Temperatura	°C	30	600
Pressão	bar	1	1
Vazão mássica	kg/h	5180,5	5181
Fração mássica	m/m		
Monóxido de carbono	-	0	0,282
Dióxido de carbono	-	0	0,143
Acetona	-	0	0,014
Benzeno	-	0	0,021
Tolueno	-	0	0,039
Xileno	-	0	0,023
Etilbenzeno	-	0	0,007
Indeno	-	0	0,007
Naftaleno	-	0	0,021
2-Metilbenzeno	-	0	0,013
Metilantraceno	-	0	0,003
2-Metilantraceno	-	0	0,018
Eteno	-	0	0,007
Propeno	-	0	0,006
Buteno	-	0	0,003
Metano	-	0	0,003
Etano	-	0	0,002
Propano	-	0	0,003
Butano	-	0	0,002
Água	-	0	0,252
Hidrogênio	-	0	0,017
Celulose	-	1	0,000
Carbono (coque)	-	0	0,115

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 13 - Rendimento e energia consumida

Rendimento do processo	mg de BTX/g de celulose	82,93
	mg de benzeno/g de celulose	20,52
	mg de tolueno/g de celulose	39,49
	mg de xileno/g de celulose	22,92
Consumo de energia	cal/segundo	-149631

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3.2. Separação pré-colunas

Primeiramente, retira-se os sólidos do processo (coque), para isso, como descrito por BRIDGWATER; PEACOCKE (2000), utiliza-se um ciclone, representado na simulação por meio de um separador simples que retem todos os sólidos. Logo após, tem-se a sequência de membranas para a retenção de incondensáveis como monóxido de carbono, dióxido de carbono e gás hidrogênio, com a permeabilidade já apresentada. O flash irá resfriar a corrente de produto até 30°C por meio do trocador de calor e com água de resfriamento, o que permite a geração de três fases, uma composta por olefinas com baixas temperaturas de condensação, uma fase líquida majoritariamente composta por água e outra fase orgânica a ser purificada por uma série de colunas. Os Quadros 14 e 15 demonstram o balanço de massa destes equipamentos.

Quadro 14 - Balanço de massa dos equipamentos da seção pré-colunas

	Unidade	Corrente			
		G-CICLON	S-CICLON	INCOND1	OUTROS1
Fase	-	Gás	Sólido	Gás	Gás
Temperatura	°C	600	600	600	600
Pressão	bar	1	1	1	1
Vazão mássica	kg/h	4584	596	2160	2514
Fração mássica	-				
Monóxido de carbono	-	0,319	0	0,635	0,058
Dióxido de carbono	-	0,162	0	0,322	0,029
Acetona	-	0,016	0	0	0,029
Benzeno	-	0,023	0	0	0,042
Tolueno	-	0,045	0	0	0,081
Xileno	-	0,026	0	0	0,047
Etilbenzeno	-	0,008	0	0	0,015
Indeno	-	0,008	0	0	0,014
Naftaleno	-	0,023	0	0	0,043
2-Metilbenzeno	-	0,014	0	0	0,026
Metilantraceno	-	0,003	0	0	0,006
2-Metilantraceno	-	0,020	0	0	0,037
Eteno	-	0,008	0	0	0,015
Propeno	-	0,007	0	0	0,013
Buteno	-	0,003	0	0	0,005
Metano	-	0,003	0	0	0,005
Etano	-	0,002	0	0	0,004
Propano	-	0,004	0	0	0,007
Butano	-	0,002	0	0	0,003
Água	-	0,285	0	0	0,520
Hidrogênio	-	0,019	0	0,042	0
Celulose	-	0	0	0	0
Carbono (coque)	-	0	1	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 15 - Balanço de massa da seção pré-colunas

	Unidade	Corrente			
		E-FLASH	VSFLASH	L1SFLASH	L2SFLASH
Fase	-	Gás	Gás	Líquido	Líquido
Temperatura	°C	30	40,80	40,80	40,8
Pressão	bar	1	1	1	1
Vazão mássica	kg/h	2514	464	640	1410
Fração mássica	-				
Monóxido de carbono	-	0,058	0,315	0,00014	0
Dióxido de carbono	-	0,029	0,158	0,00071	0,0001
Acetona	-	0,029	0,052	0,01974	0,0254
Benzeno	-	0,042	0,073	0,11248	0,0003
Tolueno	-	0,081	0,065	0,27200	0,0003
Xileno	-	0,047	0,014	0,17524	0,0001
Etilbenzeno	-	0,015	0,004	0,05654	0
Indeno	-	0,014	0,001	0,05507	0
Naftaleno	-	0,043	0,001	0,16634	0,0001
2-Metilbenzeno	-	0,026	0,000	0,10132	0
Metilantraceno	-	0,006	0,000	0,02269	0
2-Metilantraceno	-	0,037	0,000	0,01176	0,0600
Eteno	-	0,015	0,082	0,00052	0,0001
Propeno	-	0,013	0,069	0,00140	0,0001
Buteno	-	0,005	0,026	0,00153	0
Metano	-	0,005	0,028	0,00004	0
Etano	-	0,004	0,020	0,00010	0
Propano	-	0,007	0,036	0,00066	0
Butano	-	0,003	0,017	0,00104	0
Água	-	0,520	0,039	0,00068	0,9134
Hidrogênio	-	0	0	0	0
Celulose	-	0	0	0	0
Carbono (coque)	-	0	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3.3. Colunas

Devido à simplicidade do modelo de colunas DSTWU, não é possível representar a purga de incondensáveis em um condensador parcial, deste modo, é necessário inserir um separador antes das colunas que irá reter incondensáveis remanescentes como visível no Quadro 18.

Para o Aspen, é necessário definir a purificação dos leves em cada coluna, deste modo, indica-se a quantidade de leves e pesados que se espera no topo do equipamento, o Quadro 16 indica estas definições para todas as colunas. Vale destacar que as recuperações de leve e de pesado indicam a quantidade molar de leve ou pesado que se espera ter no destilado com base na vazão molar de entrada do equipamento.

Quadro 16 - Recuperação de chaves nas colunas

Coluna	C1	C2	C3	C4
Chave leve	Tolueno	Acetona	Benzeno	Etilbenzeno
Chave pesada	Xileno	Benzeno	Tolueno	Indeno
Recuperação de leve (mol/mol)	0,999	0,99	0,999	0,99
Recuperação de pesado (mol/mol)	0,0001	0,1	0,0001	0,0001

Fonte: Elaborado pelo autor

A corrente contendo apenas orgânicos que deixa o separador de incondensáveis é encaminhada à coluna C1, a qual foi utilizada para satisfazer a heurística número 6 de SEIDER et al., (2009) que orienta a organizar a sequência de separação de forma a manter uma distribuição equimolar entre destilado e produtos de fundo. Para isso, tolueno foi considerado a chave leve do processo e xileno a chave pesada, sendo que encontrou-se uma razão molar de 0,49 entre produtos de fundo e destilado. O Quadro 17 demonstra qual seria a composição de topo se todos os leves (tolueno, benzeno e acetona) saíssem ao topo, bem como a pressão de bolha desta mistura obtida por meio de um flash. O Quadro 18 traz o balanço de massa do equipamento.

Quadro 17 - Composição para cálculo de pressão de bolha

Equipamento		Composição de topo		
		Benzeno	Tolueno	Acetona
C1	Químico			
	Fração mássica (m/m)	0,13	0,74	0,13
	Pressão de bolha (psia)	6,3		

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 18 - Balanço de massa da primeira coluna (C1) e de seu separador

	Unidade	Corrente			
		INCOND	OUTROS2	C1BOTTOM	C1TOP
Fase	-	Gás	Sólido	Líquido	Líquido
Temperatura	°C	40,80	40,80	209,75	95,51
Pressão	bar	1	1	2,76	2,07
Vazão mássica	kg/h	4	636	377	259
Fração mássica	-				
Monóxido de carbono	-	0,022	0	0	0,000
Dióxido de carbono	-	0,115	0	0	0,000
Acetona	-	0	0,020	0	0,049
Benzeno	-	0	0,113	0	0,278
Tolueno	-	0	0,274	0	0,671
Xileno	-	0	0,176	0,297	0
Etilbenzeno	-	0	0,057	0,096	0
Indeno	-	0	0,055	0,093	0
Naftaleno	-	0	0,167	0,282	0
2-Metilbenzeno	-	0	0,102	0,172	0
Metilantraceno	-	0	0,023	0,039	0
2-Metilantraceno	-	0	0,012	0,020	0
Eteno	-	0,085	0	0	0
Propeno	-	0,228	0	0	0
Buteno	-	0,249	0	0	0
Metano	-	0,007	0	0	0
Etano	-	0,017	0	0	0
Propano	-	0,107	0	0	0
Butano	-	0,170	0	0	0
Água	-	0	0,001	0,000	0,002
Hidrogênio	-	0	0	0	0
Celulose	-	0	0	0	0
Carbono (coque)	-	0	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor



As colunas C2, C3 e C4 foram inseridas de forma a contemplar a heurística número 5 de SEIDER et al., (2009), a qual orienta realizar a separação dos componentes que precisam estar em maior pureza por último, deste modo, C4 separa xileno de outros pesados, C2 acetona de tolueno e benzeno, enquanto C3 separa tolueno de benzeno. Para a definição das pressões de condensador e refeedor, utiliza-se a metodologia definida por SEIDER et al., (2009), deste modo, o Quadro 19 demonstra a composição considerada no flash para a coluna C4 se o topo fosse apenas xileno e etilbenzeno (leves), para a coluna C2 se apenas acetona estivesse no topo e para a coluna C3 se apenas benzeno estiver ao topo.

Quadro 19 - Composição para o cálculo de pressão de bolha

Equipamento		Composição de topo	
C2	Químico	Acetona	-
	Fração mássica (m/m)	1	-
	Pressão de bolha (psia)	11,4	
C3	Químico	Benzeno	-
	Fração mássica (m/m)	1	-
	Pressão de bolha (psia)	5	
C4	Químico	Xileno	Etilbenzeno
	Fração mássica (m/m)	0,76	0,24
	Pressão de bolha (psia)	0,62	

Fonte: Elaborado pelo autor

O Quadro 20 demonstra o balanço de massa das colunas C2, C3 e C4 e o Quadro 21 as definições dos internos das 4 colunas com pressões de refeedor e condensador obtidas por meio da metodologia definida por SEIDER et al., (2009). Como esperado, não foi possível separar etilbenzeno de xileno por meio da destilação simples.

Quadro 20 - Balanço de massa das colunas C2, C3 e C4

	Unidade						
		C2 BOTTOM	C2 TOP	C3 BOTTOM	C3 TOP	C4 BOTTOM	C4 TOP
Fase	-	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido	Líquido
Temperatura	°C	137,67	78,28	150,05	105,05	262,94	166,33
Pressão	bar	2,76	2,07	2,76	2,07	2,76	2,07
Vazão mássica	kg/h	239	20	174	65	232	146
Fração mássica	-						
Monóxido de carbono	-	0	0	0	0	0	0
Dióxido de carbono	-	0	0	0	0	0	0
Acetona	-	0,001	0,621	0,0000	0,00195	0	0
Benzeno	-	0,271	0,357	0,0004	0,99800	0	0
Tolueno	-	0,728	0,001	0,9995	0,00027	0	0,001
Xileno	-	0	0	0,0001	0	0,011	0,753
Etilbenzeno	-	0	0	0	0	0,002	0,246
Indeno	-	0	0	0	0	0,152	0
Naftaleno	-	0	0	0	0	0,460	0
2- Metilbenzeno	-	0	0	0	0	0,280	0
Metilantraceno	-	0	0	0	0	0,063	0
2- Metilantraceno	-	0	0	0	0	0,033	0
Eteno	-	0	0	0	0	0	0
Propeno	-	0	0	0	0	0	0
Buteno	-	0	0	0	0	0	0
Metano	-	0	0	0	0	0	0
Etano	-	0	0	0	0	0	0
Propano	-	0	0	0	0	0	0
Butano	-	0	0	0	0	0	0
Água	-	0	0,022	0	0	0	0
Hidrogênio	-	0	0	0	0	0	0
Celulose	-	0	0	0	0	0	0
Carbono (coque)	-	0	0	0	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor

Quadro 21 - Definição de internos das colunas

	Unidade				
Coluna	-	C1	C2	C3	C4
Taxa mínima de refluxo	-	0,69	3	2,9	0,75
Taxa de refluxo	-	0,9	4	3,8	0,98
Número mínimo de estágios	-	23	9	21	12
Número de estágios	-	47	16	39	25
Estágio de alimentação	-	26	6	21	17
Aquecimento requerido no refeedor	cal/segundo	23899	4792	7631	7126
Resfriamento requerido no condensador	cal/segundo	-12962	-3381	-7730	-6292
Temperatura do destilado	°C	95,51	78,28	105,05	166,33
Temperatura de fundo	°C	209,75	137,67	150,05	262,94
Razão Destilado/alimentação	mol/mol	0,49	0,11	0,3	0,44
Pressão do condensador	psia	30	30	30	30
Pressão do refeedor	psia	40	40	40	40

Fonte: Elaborado pelo autor

As colunas C1 e C4 requerem maior purificação dos leves e, por isso, são muito maiores do que as outras colunas como visto no Quadro 21, esta maior purificação é necessária para garantir a especificação dos químicos ao fim do processo.

#### 4.3.4. Geração De Energia

Foi simulada a combustão completa de todas as olefinas geradas no processo na presença de uma atmosfera de ar (mistura molar de 21% oxigênio e 79% nitrogênio) para a obtenção de energia a ser reutilizada. A energia obtida está apresentada no Quadro 22, nele, a temperatura de entrada indica a temperatura na qual as olefinas estarão e a temperatura de saída indica a temperatura de reação adiabática no reator de combustão.

Quadro 22 - Energia gerada com a queima de olefinas

Processo	Queima de olefinas
Energia (kJ/h)	5,57E+6
kJ/kg de celulose	1,08E+03
Temperatura de entrada (°C)	30
Temperatura de saída (°C)	1433

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3.5. Dados De Processo

A simulação da pirólise catalítica rápida utilizando-se celulose como matéria prima gerou alguns valores que podem ser avaliados para uma análise primária do processo. O Quadro 23 apresenta a energia gerada ou consumida para cada equipamento do processo por quilograma de biomassa, bem como a temperatura de entrada e saída dos fluídos nesses equipamentos (desconsiderando-se as colunas). Já o Quadro 24 apresenta o mesmo resultado para as colunas e seus condensadores/refervedores.

Quadro 23 - Balanços de energia no processo

Equipamento	REATOR	TROCADOR
Energia (kJ/h)	2,25E+06	-6,45E+06
kJ/kg de celulose	4,34E+02	-1,19E+03
Temperatura de entrada (°C)	30	600
Temperatura de saída (°C)	600	30

Fonte: Elaborado pelo autor

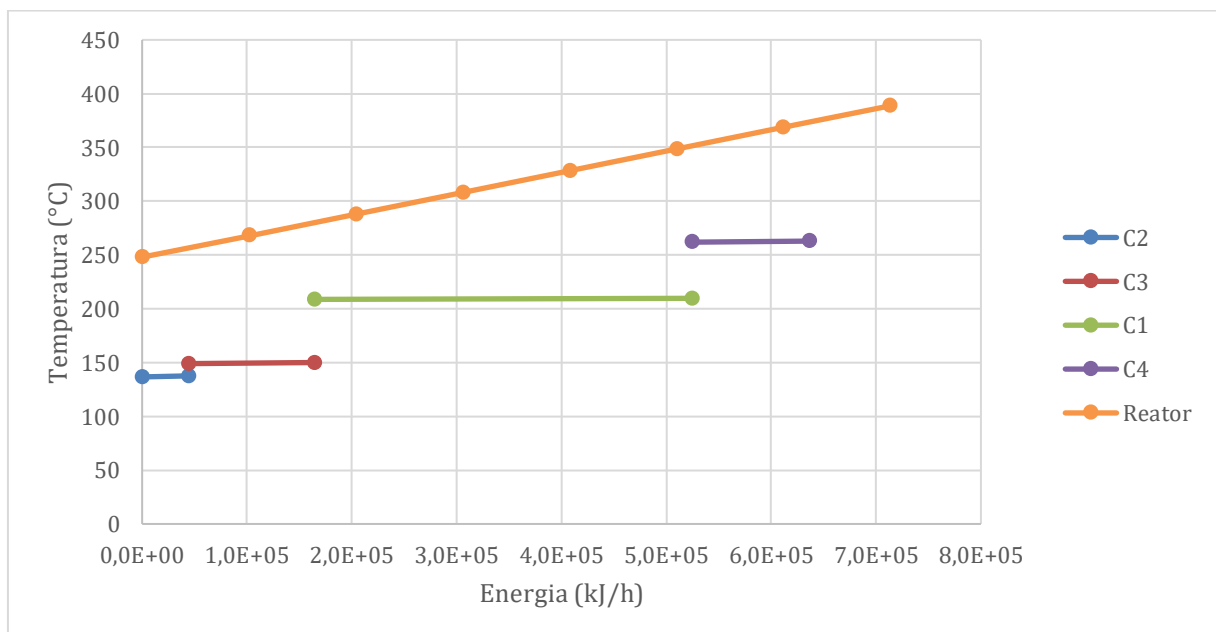
Quadro 24 - Balanços de energia das colunas de destilado

Equipamento	Condensador			
	C1	C2	C3	C4
-				
Energia (kJ/h)	-195239	-50926	-116432	-94772,6
kJ/kg de celulose	-37,7	-9,8	-22,5	-18,3
Temperatura de entrada (°C)	97	79	106	167
Temperatura de saída (°C)	96	78	105	166
Equipamento	Refervedor			
-	C1	C2	C3	C4
Energia (kJ/h)	359976	72179	114941	107335
kJ/kg de celulose	69,5	13,9	22,2	20,7
Temperatura de entrada (°C)	209	137	149	262
Temperatura de saída (°C)	210	138	150	263

Fonte: Elaborado pelo autor

Pelos dados dos Quadros 22, 23 e 24 é possível perceber que a energia gerada pela queima de olefinas associada à energia para resfriamento dos efluentes gasosos do reator podem garantir o funcionamento da reação, sendo possível um pré-aquecimento dos sólidos através dos efluentes gasosos do reator até próximo de 600°C e complementação desta temperatura através da queima de olefinas. A energia remanescente proveniente da queima de olefinas demonstra-se suficiente para aquecer os refervedores de todas as colunas, como demonstrado na Figura 15, um gráfico plotado com dados gerados em Aspen considerando o resfriamento das olefinas até 200°C para aquecimento dos refervedores. Na Figura 15, considerou-se uma variação de temperatura de 1°C nos refervedores e omitiu-se os dados de energia para resfriamento dos gases de combustão de 1433°C até próximo de 400°C para melhor visualização. Os dados indicam que não há violação da segunda lei da termodinâmica nesta proposição e, portanto, há a possibilidade de se aquecer os refervedores utilizando energia da queima de olefinas. Os condensadores podem ser facilmente resfriados por água de resfriamento a 32°C como previsto pela metodologia aplicada para escolha de suas pressões.

Figura 15 - Análise energética dos refervedores e queima de olefinas



Fonte: Elaborado pelo autor

Ao fim do processo, produziram-se certas quantidades dos químicos que foram recuperados com os respectivos rendimentos, estes valores estão apresentados no Quadro 25.

Quadro 25 - Produção de Benzeno, Tolueno e Xileno

Químico	Benzeno	Tolueno	Xileno
Produção pela CFP (kg/h)	106,32	204,60	118,72
Recuperação ao fim do processo (kg/h)	64,78	173,99	109,63
Rendimento do processo	61%	85%	92%

Fonte: Elaborado pelo autor

As temperaturas de condensação de benzeno, tolueno e xileno são respectivamente 80,1°C, 110,6°C e 138,3°C, como a do benzeno é relativamente menor do que a dos outros, ele foi perdido em maior quantidade no vaso separador, onde o equilíbrio de fases separa compostos com menor temperatura de ebulição em maior quantidade na fase gasosa. Um estudo e análise desta etapa pode reduzir esta perda e, conseqüentemente, o consumo de biomassa no processo. O rendimento esperado de 68% não foi alcançado.

## 5. CONCLUSÃO

A estequiometria proposta por meio da adição de gás hidrogênio e água para que o balanço atômico fosse coerente, possibilitou um balanço de massa com pouca variação mássica: 10,56 kg/h considerando a base de cálculo de 100 mol de celulose, o equivalente a uma variação percentual de 0,07%. O efluente do reator, após ser separado do coque em um ciclone, foi purificado em um sistema de membranas supostamente capaz de separar incondensáveis dos produtos de interesse, sendo estes separados por meio de um conjunto de colunas de destilação propostos de modo a satisfazer algumas heurísticas para síntese de processos. A simulação do processo demonstrou que é possível recuperar 61% do benzeno produzido, 85% do tolueno e 92% do xileno, sendo que a recuperação de benzeno pode ser aumentada por meio da otimização da pressão do vaso que separa os incondensáveis antes das colunas.

Novamente, ressalta-se que os rendimentos obtidos neste trabalho poderão não ser obtidos industrialmente dado que o tempo de reação empregado no experimento dificilmente será reproduzido industrialmente. Dessa forma, é necessário obter dados empíricos em maior escala para verificar o desempenho e a viabilidade do processo.

Deste modo, tendo em vista a possibilidade de produção e purificação de BTX através da pirólise catalítica rápida utilizando-se de tecnologias conhecidas e consolidadas na indústria química como colunas de destilação e membranas, acredita-se que é válido o aprofundamento deste estudo por meio das estimativas de custo dos equipamentos e otimização do sistema de flash. Isto pode trazer mais insumos para o entendimento acadêmico da viabilidade de produção comercial dos produtos. Vale destacar que o apelo ambiental deste processo contribui para a valorização dos produtos sendo que, uma vez produzido de forma sustentável, o BTX poderia ser comercializado em valores acima dos valores comumente aplicados.

## 6. REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A.; FERRAZ, A.** Mecanismos envolvidos na biodegradação de materiais lignocelulósicos e aplicações tecnológicas correlatas. **Química Nova**, v. 34, n. 10, p. 1729–1738, 2011.
- BRIDGWATER, A. V.; PEACOCKE, G. V. C.** Fast pyrolysis processes for biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 4, n. 1, p. 1–73, 2000.
- CARLY, C. MOACYR.** Hidrólise e fermentação do bagaço de cana-de-açúcar em escala de bancada para produção de etanol 2G. [s.l.] **Universidade Federal de São Carlos**, 2011.
- CHE, Q. et al.** Influence of physicochemical properties of metal modified ZSM-5 catalyst on benzene, toluene and xylene production from biomass catalytic pyrolysis. **Bioresource Technology**, v. 278, n. January, p. 248–254, 2019.
- EDUARDO, C. et al.** CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAIS LIGNOCELULÓSICOS. 2012.
- FIOCRUZ.** Riscos e agravos à saúde do trabalhador - Riscos químicos - Benzeno. Disponível em: <<https://renastonline.ensp.fiocruz.br/temas/benzeno>>.
- KIRK, R. E.** Encyclopedia of chemical technology/Wiley–Blackwell, , 1992.
- KOLMETZ, K.** BTX extraction unit selection, sizing and troubleshooting (engineering design guidelines). n. March, 2017.
- LEI, L. et al.** Carbon membranes for CO<sub>2</sub> removal: Status and perspectives from materials to processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 401, p. 126084, dez. 2020.
- LI, X. et al.** Producing petrochemicals from catalytic fast pyrolysis of corn fermentation residual by-products generated from citric acid production. **Renewable Energy**, v. 89, p. 331–338, 2016.
- LOHSE, D. C. F.** Development of an ASPEN Plus Model of a Chemical- Looping Reformer Reactor Engenharia Mecânica. **Thesis**, p. 70, 2011.
- SCHEFFLAN, R.** Teach yourself the basics of Aspen Plus. 2. ed. [s.l.] **AICHE**, 2016.
- SEIDER, W. D. et al.** Product and process design principles Synthesis, Analysis and Evaluation. 3. ed. [s.l: s.n.]. v. 1999
- SMITH, R.** Chemical Process Design and Integration. [s.l: s.n.].
- SUN, L. et al.** Improving the monocyclic aromatic hydrocarbons production from fast pyrolysis of biomass over Fe-modified ZSM-5 catalysts. **International Journal of**



**Energy Research, v. 45, n. 4, p. 6032–6040, 2021.**

**ZHOU, G. et al.** Optimizing the distribution of aromatic products from catalytic fast pyrolysis of cellulose by ZSM-5 modification with boron and co-feeding of low-density polyethylene. **Applied Catalysis A: General, v. 487, p. 45–53, 2014.**