



Universidade Federal do Rio de Janeiro Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

SEPARADORES SUPERSÔNICOS PARA MAIOR PRODUTIVIDADE DE FABRICAÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA

Gabriela Dias Bezerra Magalhães

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, EPQB, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros,

D.Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Rio de Janeiro Março, 2019

SEPARADORES SUPERSÔNICOS PARA MAIOR PRODUTIVIDADE DE FABRICAÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA

Gabriela Dias Bezerra Magalhães

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS (EPQB) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS.

Aprovado po	or:
	Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc. – EPQB/UFRJ
	Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – EPQB/UFRJ
	Prof. Carlos André Vaz Júnior, D.Sc. – EQ/UFRJ
	Prof. Luis Fernando Lopes Rodrigues Silva, D.Sc. – EPQB/UFRJ

Dias Bezerra Magalhães, Gabriela

SEPARADORES SUPERSÔNICOS PARA MAIOR PRODUTIVIDADE DE FABRICAÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA/Gabriela Dias Bezerra Magalhães. – Rio de Janeiro: EQ/UFRJ, 2019.

XVII, 141 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes

Araújo, Ph.D.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/EQ/Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 71 – 79.

- 1. Óxido de etileno. 2. Separador Supersônico.
- 3. Processos alternativos. 4. Processo produtivo de Óxido de etileno. I. de Medeiros, D.Sc., Prof. José Luiz & de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D., Prof. Ofélia II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, EPQB, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos. III. Título.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos,

A Deus.

À minha mãe.

Aos meus demais familiares.

Aos meus orientadores, José Luiz e Ofélia.

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada ao EPQB/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

SEPARADORES SUPERSÔNICOS PARA MAIOR PRODUTIVIDADE DE FABRICAÇÃO DE ÓXIDO DE ETILENO: AVALIAÇÃO TÉCNICA E ECONÔMICA

Gabriela Dias Bezerra Magalhães

Março/2019

Orientadores: Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Programa: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

A versatilidade e reatividade do Óxido de Etileno (OE) fazem dele um importante insumo de diversos processos da indústria química. Obtido a partir da oxidação direta de etileno sobre catalisador de Ag/Al₂O₃, a expansão industrial desse processo se deu em 1931. O processo, desde então, manteve em boa extensão sua concepção original. A adoção de operações unitárias mais eficientes ou a inserção de novas ao longo da linha de produção, são adaptações que visam a diminuição de custos e de danos ambientais, além da maximização da produtividade. Separadores supersônicos (SS) são um exemplo de tecnologia de menor complexidade e maior eficiência aplicados no condicionamento de gás natural em plataformas offshore. Não há na literatura aplicação de SS na produção de OE. Neste trabalho, busca-se preencher esta lacuna através de análise técnico-econômica baseada em simulações em HYSYS do processo convencional e de um processo alternativo empregando SS em pressão moderada para recuperação de OE perdido durante o processamento, no qual SS foi simulado via a Extensão de Operação Unitária SS-UOE desenvolvida para HYSYS. Testou-se o SS em dois pontos do processo OE: (i) após a coluna de absorção de OE (SS#1); e (ii) após a coluna de remoção de leves (SS#2). Para avaliação da proposta de inovação com SS, foram comparadas métricas de performance econômica de ambos processos – valor presente líquido (VPL), taxa interna de retorno (TIR) e payback-time – em 65 cenários definidos por variações de preços de compra de insumos e de venda de produtos. Para o cenário SS#1 o uso se apresentou inviável tecnicamente. Para o caso SS#2, o SS possui viabilidade técnica e captura 40,64 kg/h de OE, originalmente perdido.

Abstract of Master's thesis presented to EPQB/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

SUPERSONIC SEPARATORS FOR HIGHER PRODUCTIVITY OF ETHYLENE OXIDE MANUFACTURING: TECHNICAL AND ECONOMIC EVALUATION

Gabriela Dias Bezerra Magalhães

March/2019

Advisors: Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc.

Prof. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D.

Graduate Program: Engineering of Chemical and Biochemical Processes

The versatility and reactivity of Ethylene Oxide (EO) make it an important raw material of several chemical processes. Obtained from direct oxidation of ethylene over Ag/Al₂O₃ catalyst, the industrial expansion of this process began in 1931. Since then, the process has maintained its original conception in some extent. Improvement or replacement of unit operations in the process are approaches that aim at minimization of costs and environmental damages, besides maximizing productivity. The Supersonic Separator (SS) is an example of more efficient and simpler technologies applied in offshore natural gas conditioning. The utilization of SS for the improvement of EO production was not approached so far in the literature yet. This work aims at to fill this gap by means of a technical-economic analysis based on HYSYS simulations of the conventional process and of a variant employing SS at moderate pressure for recovery of lost EO during processing, in which SS was simulated using the HYSYS Unit Operation Extension SS-UOE developed in a previous work. Two points in the process were chosen for testing SS placement: (i) after EO absorption column (SS#1); and (ii) after the lights-removal column (SS#2). In order to evaluate this innovatory SS implementation, economic metrics of the performance of both processes were compared – net present value (NPV), internal rate of return (IRR) and payback-time – through 65 scenarios created by varying purchase prices of raw materials and sales prices of products. For the scenario SS#1 the use was technically unfeasible. Scenario SS#2 is technically feasible and captures 40.64 kg/h of OE, originally lost.

Sumário

Li	sta d	r Figuras	ix
Li	sta d	Tabelas	xi
Li	sta d	Abreviações	xiii
Li	sta d	Símbolos	XV
	Letr	s Gregas	. xvi
	Sub	ritos	. xvii
	Sobi	scritos	. xvii
1	Intr	odução	1
	1.1	Objetivos	. 3
	1.2	Estrutura da Dissertação	. 3
2	Rev	são Bibliográfica	5
	2.1	Óxido de Etileno: Propriedades e Toxicidade	. 5
		2.1.1 Propriedades Físicas	. 5
		2.1.2 Propriedades Químicas	. 6
	2.2	Cinética de Oxidação de Eteno a Óxido de Etileno	. 7
	2.3	Processos de Produção de Óxido de Etileno	. 9
		2.3.1 Processo via Cloridrina	. 9
		2.3.2 Processo de Oxidação Direta	. 12
	2.4	Separador Supersônico	. 16
		2.4.1 SS-UOE e PEC-UOE	. 23
		2.4.2 Algoritmo SS-UOE	. 26
3	Met	odologia	35
	3.1	Critérios de Convergência	. 35
	3.2	Premissas dos Projetos	. 36
	3.3	Dimensionamento do Reator	
	3.4	Dimensionamentos de Colunas	. 43

		3.4.1	Coluna de Absorção de Oxido de Etileno	43
		3.4.2	Colunas da Unidade de Captura de CO_2	44
		3.4.3	Colunas da Unidade de Purificação de Óxido de Etileno	46
	3.5	Dimen	sionamento do Separador Supersônico	47
	3.6	Anális	e Econômica	49
		3.6.1	Custos Operacionais	49
		3.6.2	Custo de Matérias-Primas e Preços de Vendas	50
		3.6.3	Premissas Econômicas	52
	3.7	Parâm	etros de Avaliação dos Resultados	53
		3.7.1	Reator	53
		3.7.2	Análise Econômica	54
4	Res	ultados	s e Discussão	55
	4.1	Reator		55
	4.2	Separa	dores Supersônicos	57
	4.3	Consu	mos e Produção	64
	4.4	Anális	e Econômica	65
	4.5	Sensib	ilidade Econômica	67
5	Con	clusão		69
Re	eferê	ncias B	Bibliográficas	71
\mathbf{A}	Cap	turas o	de Tela das Simulações	80
В	Info	rmaçõ	es Adicionais da Análise de Sensibilidade Econômica	83
	B.1	Figura	s Adicionais	83
	B.2	Valore	s do VPL	86
	B.3	Valore	s da TIR	88
	B.4	Valore	s do Payback	90
\mathbf{C}	Art	igo par	ra Submissão	93

Lista de Figuras

1.1	Arvore de Derivados do Oxido de Etileno (Adaptado de EPA (1986)).	2
2.1	Estrutura Molecular do Óxido de Etileno	5
2.2	Reação Principal do Processo via Cloridrina	7
2.3	Reações do Processo de Oxidação Direta de Eteno	7
2.4	Processo via Cloridrina (Adaptado de Nijhuis et al. (2006))	10
2.5	Diagrama de Inflamibilidade (Reproduzido de Peschel $\operatorname{\it et\ al.}$ (2012)).	13
2.6	Processo de Oxidação Direta - Oxigênio	14
2.7	Processo de Oxidação Direta de Eteno - Ar	15
2.8	Separador Supersônico	17
2.9	Separador Supersônico (Reproduzido de Feygin $\operatorname{\it et al.}$ (2006))	22
2.10	Parâmetros de projeto SS com perfis lineares de diâmetro	25
3.1	Diagrama Simplificado da Simulação do Processo Convencional	38
3.2	Diagrama Simplificado da Simulação do Processo com SS	39
3.3	Variação da Vazão Molar de Óxido de Etileno e CO_2 com o	
	Comprimento do Reator	41
3.4	Variação da Vazão Molar de Óxido de Etileno e CO_2 com o Número	
	de Tubos (Comprimento do Reator = 12 m) $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	42
3.5	Variação da Porcentagem de Óxido de Etileno Absorvido com a	
	Temperatura e Pressão	44
3.6	Parâmetros de Dimensionamento do Separador Supersônico	48
3.7	Variação do preço de Etileno ao longo do tempo (Reproduzido de	
	ICIS (2018))	51
3.8	Variações no Preço de Óxido de Etileno (Reproduzido de Hodgkinson	
	(2012))	52
4.1	Vazão Molar ao Longo do Comprimento do Reator	56
4.2	Conversão, Seletividade e Rendimento ao Longo do Comprimento do	
	Reator	56
4.3	Fração Recuperada ao Variar a Temperatura de Alimentação	58
4.4	Mapa das variáveis ao longo do SS	61

4.5	Perfil da Pressão	62
4.6	Perfil da Temperatura	62
4.7	Perfil da Velocidade do Som	62
4.8	Perfil do Número de Mach	62
4.9	Perfil da Seção de Escoamento	62
4.10	Perfil da Fração de Vapor	62
4.11	Frações Condensadas da Corrente de Entrada até $x=L^{Shock}$	63
4.12	Caminho do SS e Pontos de Orvalho da Corrente de Alimentação e	
	da Corrente Produto (Gás)	64
4.13	Fluxos de Caixa Descontados Acumulados	66
4.14	Variações no VPL, TIR e payback para a) $CO_2 = 0.028$ US\$/kg e b)	
	$\mathrm{CO_2} = 0{,}007$ US\$/kg. As barras coloridas com textura se referem	
	aos processos com SS	68
A.1	Captura de Tela da Simulação do Processo Convencional	81
A.1 A.2	Captura de Tela da Simulação do Processo com SS	82
A.2	Captura de Teia da Silindiação do Frocesso com 55	04
B.1	Variação da TIR com a mudança nos preços. As barras	
	coloridas com textura se referem aos processos com SS;	
	a) $CO_2 = 0.007 \text{ US}/\text{kg}$, b) $CO_2 = 0.014 \text{ US}/\text{kg}$, c) $CO_2 = 0.021$	
	US\$/kg e d) $CO_2 = 0.028$ US\$/kg	83
B.2	Variação do VPL com a mudança nos preços. As barras	
	coloridas com textura se referem aos processos com SS;	
	(Os valores de VPL negativos foram	
	omitidos para não prejudicar a visualização);	
	a) $CO_2 = 0.007 \text{ US}/\text{kg}$, b) $CO_2 = 0.014 \text{ US}/\text{kg}$, c) $CO_2 =$	
	0,021 US\$/kg e d) CO ₂ = 0,028 US\$/kg	84
В.3	Variação do Payback com a Mudança nos Preços. As	
	barras coloridas com textura se referem aos processos com SS;	
	a) $CO_2 = 0.007 \text{ US}/\text{kg}$, b) $CO_2 = 0.014 \text{ US}/\text{kg}$, c) $CO_2 = 0.021$	
	US\$/kg e d) $CO_2 = 0.028$ US\$/kg	85

Lista de Tabelas

2.1	Propriedades Físicas (Adaptado de Kirk e Othmer; Rebsdat e Mayer).	6
2.2	Expressões para as Taxas de Reação de Oxidação Parcial (r_1) e	
	Oxidação Total (r_2) de Etileno	9
2.3	Insumos e Subprodutos do Processo via Cloridrina (Reproduzido de	
	Kursawe (2009))	11
3.1	Tolerâncias Internas do Simulador HYSYS (Reproduzido de	
	AspenTech (2017c))	36
3.2	Valores para cálculo das constantes (Reproduzido de Petrov et al.	
	(1985))	37
3.3	Composição da Corrente de Alimentação do Reator	40
3.4	Faixa de Valores para as Especificações de Construção do Reator	
	(Reproduzido de Rebsdat e Mayer (2001) e Nawaz (2016))	41
3.5	Parâmetros de Dimensionamento do Reator	42
3.6	Parâmetros de Caracterização do Catalisador	43
3.7	Especificações da Coluna Absorvedora de Óxido de Etileno	43
3.8	Condições operacionais do processo Benfield (Reproduzido de Benson	
	$(1969)). \dots $	45
3.9	Condições Operacionais da Coluna Absorvedora	45
3.10	Perfis de temperaturas das colunas	46
3.11	Condições Operacionais das Colunas de Purificação	47
3.12	Parâmetros do Separador Supersônico	48
3.13	Preços para a Análise Econômica	50
3.14	Cenários para a Análise da Sensibilidade Econômica	52
4.1	Condições da Corrente de Topo da Coluna Absorvedora	57
4.2	Condições da Corrente de Topo da Coluna de Separação de Leves $$. $$.	59
4.3	Condições da Corrente de Condensados e de Gás Tratado	59
4.4	Consumos dos Processos e seus Produtos	65
4.5	Parâmetros Econômicos	66
B.1	VPL para $CO_2 = 0.007$ US\$/kg	86

B.2	VPL para $CO_2 = 0.014 \text{ US}/\text{kg}$. 86
В.3	VPL para $CO_2 = 0.021$ US\$/kg	8
B.4	VPL para $CO_2 = 0.028$ US\$/kg	. 8
B.5	TIR para $CO_2 = 0.007 \text{ US}$ /kg	. 88
B.6	TIR para $CO_2 = 0.014$ US\$/kg	. 89
B.7	TIR para $CO_2 = 0.021$ US\$/kg	. 89
B.8	TIR para $CO_2 = 0.028$ US\$/kg	. 90
B.9	Payback para $CO_2 = 0.007 \text{ US}/\text{kg} \dots \dots \dots \dots \dots$. 90
B.10	Payback para $CO_2 = 0.014 \text{ US}/\text{kg} \dots \dots \dots \dots \dots \dots$	9
B.11	Payback para $CO_2 = 0.021 \text{ US}/\text{kg} \dots \dots \dots \dots \dots$	9
B.12	Payback para $CO_2 = 0.028$ US\$/kg	92

Lista de Abreviações

CH₃CHO Ácido Acético.

CO Monóxido de Carbono.

 \mathbf{CO}_2 Dióxido de Carbono.

C Carbono Elementar.

 \mathbf{CH}_4 Metano.

 $\mathbf{C}_2\mathbf{H}_4$ Etileno.

 C_2H_4O Óxido de Etileno.

 C_2H_6 Etano.

 \mathbf{H}_2 Hidrogênio.

 N_2 Nitrogênio.

 \mathbf{O}_2 Oxigênio.

CEPCI Chemical Engineering Plant Cost Index.

DCE 1,2-Dicloroetano.

ENRTL Electrolyte Non-Random Two Liquids.

IMTP Intalox Metal Tower Packing.

 $\mathbf{NRTL}\,$ Non-Random Two Liquids.

OE Óxido de Etileno.

PVT Pressão-Volume-Temperatura.

RK Redlich-Kwong.

SFE Sistema Fechado em Equilíbrio.

SMR Super Mini Rings.

SRK Soave-Redlich-Kwong.

SS Separador Supersônico.

TIR Taxa Interna de Retorno.

TMA Taxa Mínima de Atratividade.

VPL Valor Presente Líquido.

Lista de Símbolos

- A(x) Área interna do SS (m).
- COM_d Custo total operacional sem a taxa de depreciação (US\$/ano).
- C^0_{BM} Custo de compra do equipamento de referência (US\$).
- C_{BM} Custo do equipamento corrigido (US\$).
- C_{IA} Custo de um operário por ano (US\$/ano).
- C_{OL} Custo com mão-de-obra (US\$/ano).
- C_{RM} Custo com matéria-prima (US\$/ano).
- C_{UT} Custo com utilidades (US\$/ano).
- C_{WT} Custo com tratamento de rejeitos (US\$/ano).
- Cp Calor específico à pressão constante (kJ/kg.K).
- D(x) Diâmetro interno do SS (m).
- D_I Diâmetro de entrada do separador supersônico (m).
- D_O Diâmetro de saída do separador supersônico (m).
- D_T Diâmetro da garganta do separador supersônico (m).
- E_a Energia de ativação (kJ/kgmol).
- FCI Investimento de capital fixo (US\$).
- F_{BM} Fator de correção do preço do equipamento.
- **F** Vazão molar (kgmol/s).
- \boldsymbol{H} Entalpia (J/kgmol).
- K_i Constante cinética.

 \overline{K} Energia cinética molar (J/mol).

 $L^{Diffuser}$ Comprimento do difusor (m).

 L^{Shock} Comprimento até a posição de choque (m).

 L_C Comprimento da seção convergente (m).

 L_D Comprimento da seção divergente (m).

L Comprimento do separador supersônico (m).

 M_M Massa Molar (kg/kgmol).

 Ma^{Shock} Número de Mach na condição de choque.

 \boldsymbol{Ma} Número de Mach.

 N_{EQ} Número de equipamentos do processo.

 N_{OL} Número de operários.

 P_i Pressão parcial do composto i (bar).

P Pressão (bar).

R Constante Universal dos Gases (R = 8,3144621 J/mol.K).

 \overline{S} Entropia molar (J/mol).

T Temperatura (°C).

 ν Velocidade do fluido (m/s).

 \underline{Z} Vetor $(nc \times 1)$ composição com as frações molares do fluido.

c Velocidade do som (m/s).

 k_i Constante cinética.

nc Número total de componentes.

z Comprimento do reator (m).

Letras Gregas

- Ξ_P Derivada de ρ em relação à P (T e \underline{Z} constantes) para o fluido multifásico ou para um SFE (kg/Pa.m³).
- $\mathbf{\Xi}_T$ Derivada de ρ em relação à T (P e \underline{Z} constantes) para o fluido multifásico ou para um SFE (kg/K.m³).
- α Ângulo da seção convergente (grau).
- β Ângulo da seção divergente (grau).
- $\boldsymbol{\eta^{COMP\%}}$ Eficiência adiabática de compressão do SS (%).
- $\eta^{EXP\%}$ Eficiência adiabática de expansão do SS (%).
- $\boldsymbol{\gamma}$ Razão entre as capacidades caloríficas molares de um gás ideal.
- ψ Fração molar de vapor do escoamento em caso bifásico ou multifásica.
- ρ Densidade (kg/m³).

Subscritos

- **AS** Just after normal shock.
- **BS** Just before normal shock and after condensate withdrawal.
- ${m C}$ Seção convergente.
- **D** Seção divergente.

Sobrescritos

Inlet Entrada.

MIN Mínimo.

Outlet Saída.

Shock Na condição do máximo número de Mach.

Capítulo 1

Introdução

Óxido de Etileno (OE) é um dos petroquímicos mais versáteis disponíveis na indústria química atualmente, como pode ser observado em sua árvore de derivados na Figura 1.1 (Leach, 1983). Essa versatilidade é explicada pela alta reatividade da molécula tricíclica, ocasionada pela proximidade espacial de seus átomos, o que acarreta numa elevada repulsão e instabilidade molecular. Apesar dessa característica ser uma vantagem para a produção uma variedade de compostos derivados, ela também é responsável pela liberação de grande quantidade de energia nas reações com OE, o que pode resultar em sérios acidentes industriais (Council, 2007; Kirk e Othmer, 2004).

Na reação do OE com amônia e aminas, são formadas monoetanolaminas, dietanolaminas e trietanolaminas. Soluções aquosas de etanolaminas são comumente empregadas como solventes para captura de CO₂ por absorção química, além de serem importantes intermediários químicos (Borhani *et al.*, 2015). Com fenóis, OE forma compostos utilizados como fixadores de perfumes. Porém, é a sua reação com a água que dá origem ao seu principal derivado, o etilenoglicol (Kirk e Othmer, 2004).

A primeira produção em nível industrial de OE se deu em 1914, em uma planta baseada na reação de 2-cloroetanol com hidróxido de potássio, a qual foi descoberta por Wurtz (1859) em 1859. Porém, foi somente após a descoberta da sua obtenção a partir da oxidação de etileno por Lefort (1931), em 1931, que o processo se expandiu mundialmente (Rebsdat e Mayer, 2001). Esta expansão se deveu ao interesse de grandes empresas produtoras de derivados químicos, como a Union Carbide Corporation, a Shell, a Dow e a Oxiteno (Zomerdijk e Hall, 1981).

Atualmente, não só as plantas produtoras de OE, mas toda a indústria química possui como desafios a otimização de processos para diminuição de custos e de danos ambientais e a maximização da eficiência de produção (Lutze et al., 2012). Plantas químicas são projetadas para terem uma vida útil entre 10 e 20 anos; entretanto, essa vida útil pode ser prolongada por meio de adaptações no projeto original

(Rangaiah, 2016). Tais adaptações podem consistir em mudanças nas condições que um equipamento opera, em trocas de operações unitárias por opções mais eficientes e/ou na inserção de novas ao longo da linha de produção (Barecka *et al.*, 2017).

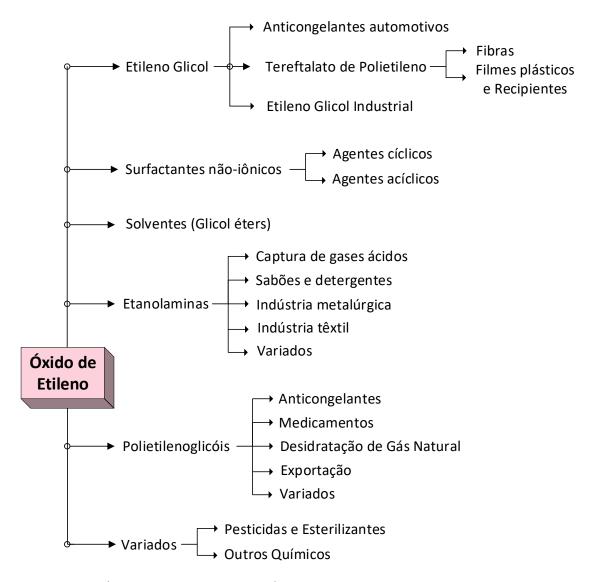


Figura 1.1: Árvore de Derivados do Óxido de Etileno (Adaptado de EPA (1986)).

A adoção de separadores supersônicos (SS) no processamento de gás natural é um exemplo de substituição de tecnologias convencionais para condicionamento de gás natural por tecnologia inovadora para ajuste de ponto de orvalho de hidrocarbonetos e ajuste de ponto de orvalho de água em plataformas offshore (Arinelli, 2015). Apesar de ainda não ser uma tecnologia amplamente utilizada, SS apresenta alto potencial para substituição dos processos de especificação tradicionais, como expansão Joule-Thompson e ciclos de refrigeração a propano (Trotta, 2014). As vantagens da utilização do SS derivam de sua menor complexidade, ausência de partes móveis, eficácia, menor consumo de potência, menor necessidade de manutenções e a possibilidade de ajuste de ambos pontos de orvalho de gás natural em um só processo

compacto (Arinelli, 2015).

A operação do SS para condicionamento de gás natural ocorre em condições de alta pressão e baixa temperatura. Ao longo da expansão supersônica, ocorre condensação e/ou congelamento das espécies (Trotta, 2014).

No caso da produção de OE, até onde foi possível observar, não há, na literatura, aplicação de SS neste contexto. Este trabalho objetiva preencher esta lacuna por meio da investigação via simulação da aplicação SS para recuperação de OE perdido ao longo do processamento. São propostas duas localizações para inserção do SS no processo de produção de OE, sendo avaliadas as respectivas respostas técnicas e econômicas de modo a provar (ou não) a viabilidade da proposição.

1.1 Objetivos

Almejam-se com esta dissertação os seguintes objetivos:

- Implementar e simular o processo produtivo convencional de Óxido de Etileno em ambiente HYSYS;
- Implementar e simular, em ambiente HYSYS, o processo alternativo caracterizado pela aplicação de Separadores Supersônicos para captura de Óxido de Etileno perdido ao longo da linha de produção;
- Analisar o desempenho do separador supersônico para captura de Óxido de Etileno;
- Determinar e comparar os desempenhos econômicos de ambas plantas ao longo de um horizonte de 20 anos;
- Realizar uma análise de sensibilidade econômica para dadas variações nos preços de matérias-primas e produtos;

1.2 Estrutura da Dissertação

Esta dissertação está divida em cinco capítulos. O presente capítulo tem por fim contextualizar o leitor acerca da importância do Óxido de Etileno para a indústria química e da utilização de tecnologia supersônica em processos e como esta pode ser aplicada no processo de OE, bem como apresentar os objetivos pretendidos com este trabalho e a estrutura dos demais capítulos.

O segundo capítulo apresenta uma revisão bibliográfica dos seguintes pontos: (i) propriedades físico-químicas mais importantes do OE; (ii) divergências na literatura acerca da determinação da equação cinética que descreve a etapa reacional de etileno

a OE; (iii) os dois processos produtivos mais utilizados em escala industrial ao longo da história de produção de OE; e (iv) aplicações da tecnologia separador supersônico.

Já o terceiro capítulo descreve a metodologia para realização das simulações. Busca- se apresentar, além das premissas adotadas neste trabalho, uma breve revisão dos estudos utilizados como base para determinação dos parâmetros operacionais dos equipamentos, dos custos para operação da planta e de preços de compra e venda de insumos e produtos.

No quarto capítulo discutem-se os principais resultados obtidos com as simulações, sendo estes destrinchados por desempenho do reator e dos separadores supersônicos. Apresentam-se, também, os resultados da análise econômica e como esta é afetada por variações no mercado de compra e venda.

Posteriormente, no capítulo cinco, têm-se as conclusões dos resultados obtidos seguidas de sugestões para trabalhos futuros. Por fim, são apresentadas, nos apêndices, capturas de tela das simulações e resultados adicionais da análise de sensibilidade.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Óxido de Etileno: Propriedades e Toxicidade

Nesta seção, são apresentadas as diferentes propriedades físico-químicas do OE, as quais são fundamentais para o entendimento dos processos que envolvam esse composto químico.

2.1.1 Propriedades Físicas

Na Figura 2.1, é apresentada a estrutura molecular do óxido de etileno, a qual é a mais simples dentre os éteres cíclicos (Kirk e Othmer, 2004). Hirose (1974) determinou os parâmetros estruturais da molécula através de espectroscopia de micro-ondas. As distâncias, em nm, entre as ligações são: C-C 0,1466 nm; C-H 0,1085 nm; e C-O 0,1431 nm. Os ângulos formados entre os átomos são: H-C-H, 116,6°; e C-O-C, 61,64°.

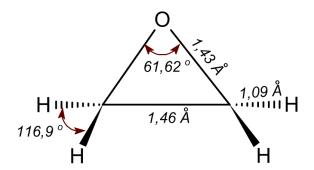


Figura 2.1: Estrutura Molecular do Óxido de Etileno

À temperatura e pressão ambientes, o OE é um gás incolor de odor adocicado; em temperaturas abaixo de 10.8° C, esse composto se liquefaz. Altamente inflamável, seus limites inferior e superior de explosividade, i. e. menor e maior concentração de uma substância na presença de ar que forma uma mistura inflamável, são de 2.6 %v/v e 100%v/v. Devido a essa faixa ampla, o OE é uma substância que requer que

seu manejo e armazenamento se dê em sua forma líquida pressurizada à temperatura ambiente (EPA, 1986).

É miscível em todas as proporções com álcoois, éteres e principalmente com água, com a qual forma misturas de ponto de fusão elevado (Rebsdat e Mayer, 2001). Devido a essa propriedade, a mistura OE-água forma hidratos estáveis, o que pode acarretar em obstrução de dutos ou equipamentos em processos industriais operando a baixa temperatura (Liu et al., 2017). Outras propriedades físicas são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades Físicas (Adaptado de Kirk e Othmer; Rebsdat e Mayer).

Propriedade	Unidade	Valor
Massa Molecular	$g \text{mol}^{-1}$	44,05
Ponto de fusão (101,3kPa)	$^{\circ}\mathrm{C}$	-112,50
Ponto de ebulição (101,3kPa)	$^{\circ}\mathrm{C}$	10,40
Temperatura crítica	$^{\circ}\mathrm{C}$	195,80
Pressão crítica	MPa	7,20
Limites de explosividade em ar		
Inferior	% v/v	2,60
Superior	% v/v	100,00
Temperatura de ignição em ar (101,3kPa)	$^{\circ}\mathrm{C}$	429,00
Temperatura de decomposição (101,3kPa)	$^{\circ}\mathrm{C}$	571,00
Temperatura de congelamento (101,3kPa)	$^{\circ}\mathrm{C}$	-111,70

2.1.2 Propriedades Químicas

Como supracitado, o OE é um intermediário utilizado para obtenção de variados produtos químicos, como etilenoglicol e etanolaminas. Tal versatilidade de uso se deve à facilidade da abertura de seu anel (Rebsdat e Mayer, 2001). Os ângulos agudos formados entre os átomos de carbono e oxigênio (Figura 2.1) acarretam uma molécula de estrutura instável devido à repulsão pela proximidade dos elétrons das camadas de valência dos átomos (Leach, 1983).

Devido à abertura do anel do óxido de etileno na maioria das reações em que participa, há grande liberação de energia na forma de calor (Kirk e Othmer, 2004). Logo, é mandatório uma eficiente remoção de calor durante a etapa de reação; caso contrário, forma-se vapor de OE não reagido, possibilitando a ocorrência de explosão (Lou et al., 2006). Algumas destas reações exotérmicas são (Rebsdat e Mayer, 2001):

- Decomposição: OE gasoso inicia decomposição em 400°C, formando, principalmente, CO, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, H₂, C e CH₃CHO;
- Reações de adição: Compostos que possuem um átomo de hidrogênio disponível para protonação geram com OE compostos hidroxilados;

- Reações com compostos de Grignard: Produzem n-butanol em condições de alta temperatura e agitação;
- Reações com aminas e amônia: Como citado anteriormente, produzem etanolaminas utilizadas na captura de gases ácidos;
- Reação com haletos: Formam compostos que possuem um radical hidroxila próximo a um átomo de haleto;
- Reação de hidrólise: Reação mais importante dentre todas, uma vez que forma os principais derivados de OE, os etilenoglicóis;
- Reação com álcoois: Similares às reações de hidrólise, produzem etilenoglicóis;

2.2 Cinética de Oxidação de Eteno a Óxido de Etileno

Wurtz (1859) sintetizou pela primeira vez OE, através da reação entre 2-cloroetanol e hidróxido de potássio. Esta reação (Figura 2.2) foi a base para o desenvolvimento do primeiro processo industrial de fabricação do OE, o qual será abordado com mais detalhes na seção 2.3. Anos após, Lefort (1931) descobriu que a reação de oxidação direta do etileno por oxigênio era possível na presença de catalisador de prata.

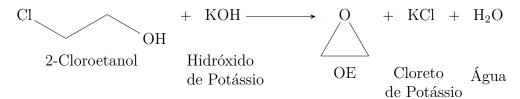


Figura 2.2: Reação Principal do Processo via Cloridrina

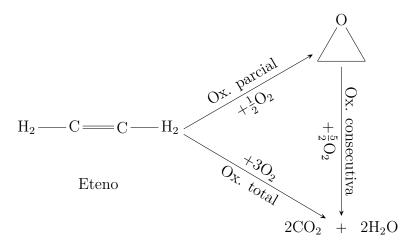


Figura 2.3: Reações do Processo de Oxidação Direta de Eteno

Devido à descoberta de Lefort (1931) apresentar vantagens em relação à reação de Wurtz (1859), os processos industriais para fabricação de OE migraram para esta nova tecnologia, a qual ainda é usada atualmente (Leach, 1983). São três as reações químicas que compõem o processo de oxidação direta: oxidação parcial, oxidação total e oxidação consecutiva (Figura 2.3). A reação de oxidação consecutiva, frequentemente, é negligenciada nos estudos de determinação de parâmetros cinéticos, já que sua extensão é muito menor se comparada às outras duas (Lafarga et al., 2000; Westerterp e Ptasiński, 1984). As reações de oxidação parcial e total são, então, tratadas como reações paralelas. Apesar de extensivamente investigadas, não há um consenso para a cinética dessas duas reações (Schouten et al., 1996). A divergência entre as equações propostas se deve a cinco fatores, segundo Zhou e Yuan (2005):

- Catalisadores de origens diferentes: Não há uma isonomia na preparação dos catalisadores; logo, não é possível garantir os mesmos resultados em todos os estudos;
- Catalisadores de formas diferentes: Alguns estudos utilizam catalisadores na forma de pó e outros na forma de pellets. A distribuição na forma de pó acarreta um meio poroso, o que influencia na cinética obtida (Hall et al., 1966);
- Influência do tipo de reator: Schouten et al. (1996) investigaram esta influência na reação de oxidação do eteno. O estudo contemplou três tipos de reatores: um tubular e dois que se assemelham ao de mistura completa (Berty e Bobo).
 Os parâmetros cinéticos encontrados para cada um dos experimentos divergiram consideravelmente;
- Divergência nas condições operacionais;
- Para a maioria das reações heterogêneas, o mecanismo real é de difícil obtenção, sendo necessário a adoção de hipóteses simplificadoras para determinação dos coeficientes cinéticos;

Além desses fatores, desde 1970 compostos alcalinos são adicionados como promotores da reação ao catalisador ou ao gás (Santen e Kuipers, 1987). O promotor mais utilizado é Cloro, adicionado em quantidades de ppm no gás de alimentação do reator, na forma de Cloreto de Vinila ou de 1,2-Dicloroetano (DCE). Césio pode ser adicionado na fase de preparação do catalisador na forma de Hidróxido de Césio (Waugh e Hague, 2008). A adição conjunta desses dois eleva a seletividade de 75% para 85% (Atkins et al., 2005).

O uso de promotores também é um fator para a alteração da cinética, uma vez que altera como a adsorção dos átomos de oxigênio se dá nos sítios ativos do

catalisador (Santen e Kuipers, 1987). A alteração é dada pela inserção de um termo no numerador ou no denominador referente ao promotor na equação de taxa de reação (Eliyas $et\ al.$, 1988). Na Tabela 2.2, são apresentadas algumas das equações encontradas na literatura, em que P_i representa a pressão parcial da molécula i e, K_i e k_i representam constantes. Os valores podem ser encontrados nas respectivas referências.

Tabela 2.2: Expressões para as Taxas de Reação de Oxidação Parcial (r_1) e Oxidação Total (r_2) de Etileno

Autores	Equações		
Dettwiler et al. (1979)	$r_1 = k_1 \frac{P_{C_2H_4}K_{C_2H_4}}{1 + P_{C_2H_4}K_{C_2H_4}} \qquad r_2 = k_2 \frac{P_{C_2H_4}K_{C_2H_4}}{1 + P_{C_2H_4}K_{C_2H_4}}$		
Petrov <i>et al.</i> (1985)	$r_1 = \frac{K_1 P_{C_2 H_4} P_{O_2}}{1 + K_3 P_{O_2} + K_4 P_{C_2 H_4}} \qquad r_2 = \frac{K_2 P_{C_2 H_4} P_{O_2}}{1 + K_3 P_{O_2} + K_4 P_{C_2 H_4}}$		
Eliyas <i>et al.</i> (1988)	$r_1 = \frac{K_1 P_{C_2 H_4} P_{O_2} - K_2 P_{C_2 H_4} P_{O_2} P_{DCE}^{k_7}}{1 + K_5 P_{O_2} + K_6 P_{C_2 H_4}}$		
Enyas et at. (1900)	$r_2 = \frac{K_3 P_{C_2 H_4} P_{O_2} - K_4 P_{C_2 H_4} P_{O_2} P_{DCE}^{k_8}}{1 + K_5 P_{O_2} + K_6 P_{C_2 H_4}}$		
Borman e Westerterp (1992)	$r_1 = \frac{k_r^1 P_{C_2 H_4} P_{O_2}^{0,13}}{1 + K_{C_2 H_4}^1 P_{C_2 H_4} + K_{O_2}^1 P_{O_2} + K_{H_2 O}^1 P_{H_2 O} + K_{C_2 H_4 O}^1 P_{C_2 H_4 O}}$		
Borman e Westerterp (1992)	$r_2 = \frac{k_r^2 P_{C_2 H_4} P_{O_2}^{0,14}}{1 + K_{C_2 H_4}^2 P_{C_2 H_4} + K_{O_2}^2 P_{O_2} + K_{H_2 O}^2 P_{H_2 O} + K_{C_2 H_4 O}^2 P_{C_2 H_4 O}}$		
Al-Saleh <i>et al.</i> (1988)	$r_1 = \frac{k_1 P_{C_2 H_4}^{0.6} P_{O_2}^{0.5}}{1 + K_1 P_{CO_2}} \qquad r_2 = \frac{k_2 P_{C_2 H_4}^{0.5} P_{O_2}^{0.5}}{1 + K_2 P_{CO_2}}$		

2.3 Processos de Produção de Óxido de Etileno

São apresentados os dois processos utilizados em escala industrial para fabricação do óxido de etileno.

2.3.1 Processo via Cloridrina

O primeiro processo industrial de fabricação de OE, baseado na síntese de Wurtz (1859), foi instalado em 1914, na Alemanha, pela Badische Anilin & Soda Fabrik (BASF). No ano de 1925, a Union Carbide Corporation iniciou a produção nos Estados Unidos. Apesar de descontinuado, foi de suma importância para a expansão da oferta e demanda de OE (Leach, 1983). Atualmente, as plantas destinadas à

produção de OE via essa rota se converteram em plantas produtoras de óxido de propileno, insumo para a fabricação de propilenoglicol (Rebsdat e Mayer, 2001). Na Figura 2.4, é apresentado um diagrama do processo baseado no apresentado por Rebsdat e Mayer (2001) para fabricação de óxido de propileno (segundo estes autores, não há diferença entre os dois processos). Este processo pode ser dividido em três seções:

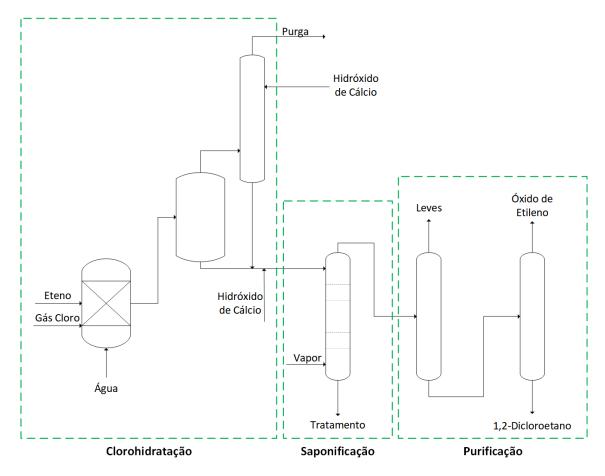


Figura 2.4: Processo via Cloridrina (Adaptado de Nijhuis et al. (2006)).

- Cloro-hidratação: Etapa para formação do 2-Cloroetanol; etileno gasoso e gás cloro são alimentados em proporção equimolar a um reator de mistura completa, o qual opera entre 45-90°C e 1,1-1,9 bar. Adiciona-se água em excesso ao meio para formação de uma solução diluída de 2-Cloroetanol. Além da formação da solução, gases ácidos não reagidos permanecem no meio, e essas duas fases seguem para um separador bifásico. A fração de gás segue para um lavador de gases, no qual é alimentado uma solução alcalina de hidróxido de sódio para neutralização do meio. A fração de líquido segue para a etapa de saponificação;
- Saponificação: Etapa para conversão do 2-Cloroetanol a OE e *stripping* da solução aquosa para retirada de impurezas orgânicas; a fração líquida é alimentada a uma

coluna em conjunto a uma corrente de solução alcalina em excesso e uma corrente de vapor. A coluna pode ser de pratos ou recheada, a depender da solução alcalina alimentada, que pode ser hidróxido de sódio (soda caústica) ou cal hidratada. Na escolha de cal, a coluna deve ser de pratos para minimizar fouling. A reação de conversão ocorre rapidamente, gerando uma corrente de topo contendo OE, impurezas e água, e uma corrente de fundo aquosa que segue para tratamento de rejeitos;

- Purificação: Etapa para obtenção de uma corrente de OE puro; a corrente de topo segue para uma coluna de destilação para a retirada da fração de gases leves. O produto de fundo vai para uma segunda coluna de destilação para separação do OE de subprodutos clorados. Ao fim do processo, obtém-se uma corrente de topo rica em OE e uma corrente de fundo rica em 1,2-Dicloroetano;

Os insumos consumidos e os subprodutos por kg de OE produzido por este processo são listados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Insumos e Subprodutos do Processo via Cloridrina (Reproduzido de Kursawe (2009)).

Insumos por kg de OE	Unidade	Valor
Eteno	kg	0,80
Gás Cloro	kg	2,00
Cal hidratada	kg	1,60
Vapor	kg	12,00
$ m \acute{A}gua$	kg	30,00
Eletricidade	kWh	0,02
Subprodutos por kg de OE	Unidade	Valor
1,2-Dicloroetano	kg	0,10-0,15
Bis(2-cloroetil) éter	kg	0,08
Acetaldeído	kg	0,0065
Outros produtos clorados	kg	0,01

Devido ao uso de compostos clorados, esse processo apresenta como desvantagens, frente ao processo de oxidação direta, a necessidade de equipamentos resistentes à corrosão e a produção indesejada de subprodutos clorados (Kursawe, 2009). Materiais adequados para o emprego na construção dos equipamentos para este processo consistem em Grafite, Titânio, ligas de Titânio-Paládium e Níquel. Esses materiais apresentam maior custo do que o tradicional Aço-carbono, elevando o investimento inicial da planta (Rebsdat e Mayer, 2001).

Ao fim, o processo requer também o tratamento de efluentes gerados ao longo da cadeia. Por quilo de OE produzido, são gerados entre 30,0 e 60,0 kg de efluentes, os

quais apresentam orgânicos e um leve excesso de alcalinidade. Como os compostos são biodegradáveis, emprega-se, tradicionalmente, tratamento biológico. Apesar da alta seletividade do processo de 80%, o processo via cloridrina para a fabricação de OE foi completamente descontinuado em meados de 1950 (Rebsdat e Mayer, 2001).

2.3.2 Processo de Oxidação Direta

Em 1937, a Union Carbide instalou a primeira fábrica de OE via oxidação direta e expandiu o processo com a abertura de mais três fábricas durante os seguintes anos. A capacidade produtiva mundial mais que dobrou entre os anos de 1945 e 1950, e o consumo total passou de 49 toneladas, em 1939, para 161 toneladas em 1949 (Curme e Johnston, 1952). Não produzir subprodutos clorados indesejados, apresentar menores custos de operação e maior facilidade no processamento, foram vantagens imprescindíveis para viabilizar esse crescimento (Kursawe, 2009).

O processo de oxidação direta apresenta duas vertentes, diferenciando no agente oxidante empregado, o qual pode ser oxigênio puro ou ar. As primeiras plantas instaladas optaram por utilizar ar como agente oxidante. A partir de 1960, novas plantas optaram pelo oxigênio puro. Apesar disso, não há uma clara vantagem de uma opção entre as duas opções (EPA, 1986). Segundo Leach (1983), pelo viés econômico, o processo a partir de oxigênio puro é mais indicado para unidades fabris de pequeno e médio porte, enquanto o processo a partir de ar é mais adequado para unidades de grande porte.

A tecnologia utilizada nas duas propostas é similar, com diferenças apenas pontuais (Rebsdat e Mayer, 2001). Nos dois processos, é requerido que os insumos apresentem pureza acima de 98%, logo, para o processo baseado em ar é preciso uma unidade de purificação de ar para retirada de compostos orgânicos voláteis, sulfurados e nitrogenados. Para o processo baseado em oxigênio puro, a purificação não se faz necessária, mas é preciso que haja a adição de um diluente inerte a esta corrente (Leach, 1983). Para que a mistura reacional de etileno, óxido de etileno e oxigênio não seja explosiva, adiciona-se um gás inerte, como metano (Peschel et al., 2012). Na Figura 2.5, é apresentado o diagrama de inflamabilidade desta mistura.

Devido à composição do ar, uma grande parcela de nitrogênio é adicionada a esta mistura e, portanto, este atua como o componente inerte. Porém, para manter a concentração de nitrogênio constante no reator, um maior volume de gás é destinado à purga (Rebsdat e Mayer, 2001). O processo a partir de ar opera com concentrações menores de oxigênio e etileno devido a esse volume de nitrogênio e, em função disso, estas plantas podem apresentar mais de um reator para aumentar a produtividade por hora de produção (Kursawe, 2009). O número de reatores é dependente da capacidade produtiva da planta, do tamanho dos reatores e da

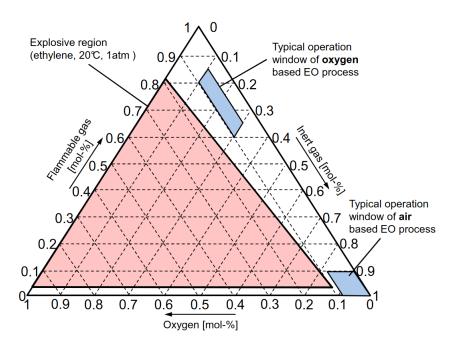


Figura 2.5: Diagrama de Inflamibilidade (Reproduzido de Peschel et al. (2012)).

eficiência do catalisador utilizado (Kirk e Othmer, 2004).

Dada as individualidades de cada um dos processos, ambos podem ser divididos em quatros unidades: reação, absorção de OE, purificação de OE e unidade de captura de CO_2 (Barecka et~al.,~2017). As Figuras 2.6 e 2.7 representam um diagrama simplificado dos dois processos com as quatros delimitações.

Etileno, oxigênio, gás inerte e uma corrente de reciclo são alimentados pressurizados à unidade reacional. Para o processo baseado em ar, as correntes de oxigênio e gás inerte são substituídas por ar, o qual passa por uma etapa preliminar de purificação e compressão. A unidade reacional é composta por um reator vertical tubular, o qual se assemelha a um trocador de calor casco e tubo (Rahimpour et al., 2011). Pontos quentes ao longo do reator podem acarretar em severa degradação do catalisador e drásticas falhas de processos. Para remediar esses problemas, alimentase, ao casco, água de resfriamento ou óleo térmico para remoção do calor gerado pelas reações que ocorrem nos tubos (Lou et al., 2006).

O reator opera entre 10-30 bar e 200-300°C, com perda de pressão ao longo do reator, que pode ser entre 0,4 e 2,0 bar. Com comprimento entre 6 e 15 m, é composto internamente por múltiplos tubos de diâmetro entre 18 e 50 mm. Os tubos são preenchidos com catalisador de prata suportado em alumina de formato esférico (Nawaz, 2016).

A corrente produto da reação troca calor com a corrente de alimentação do reator para aquecê-la até a temperatura de reação e segue para a etapa de absorção. A absorvedora, uma coluna de 18 a 20 m mantida a 20 bar, recebe água em seu topo e o gás produto resfriado em seu fundo. Aproximadamente todo o OE é absorvido e

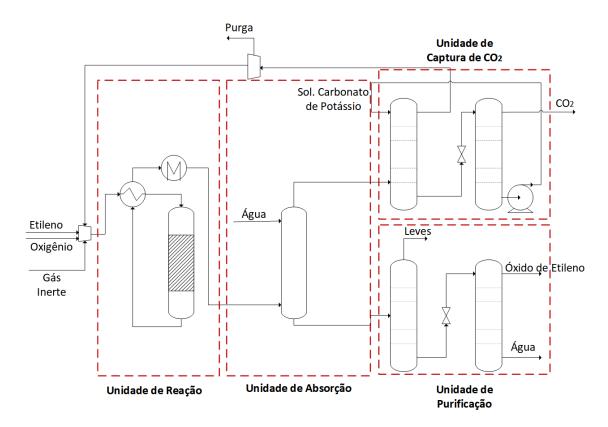


Figura 2.6: Processo de Oxidação Direta - Oxigênio

uma fração de outros gases constítuinte do sistema (C₂H₄, CO₂, N₂ ou CH₄) também é absorvida (Ghanta *et al.*, 2013; Kirk e Othmer, 2004). Gases não absorvidos compõem a corrente de topo da coluna e seguem para a etapa de captura de CO₂. A corrente de fundo segue para a unidade de purificação de OE.

Segundo Kirk e Othmer (2004) e Rebsdat e Mayer (2001), a etapa de captura de CO₂ não é necessária para o processo que utiliza ar, pois o volume de gás purgado da corrente de reciclo é tão alto que se faz desnecessária a remoção adicional de CO₂. Entretanto, atualmente, essa afirmação não possui validade, uma vez que a indústria química tem investido na redução e captura de emissões fugitivas. A produção de OE é a que mais produz CO₂ dentre os processos químicos industriais. Estima-se que sejam produzidos de 2,0 a 3,0 milhões de toneladas de CO₂ por ano de produção (Lee *et al.*, 2010) de OE. Portanto optou-se por sua representação na Figura 2.7. Nos respectivos trabalhos dos autores citados, a representação da captura no fluxograma é omitida.

A unidade de captura de CO_2 é baseada no processo Benfield (Benson et al., 1954), o qual emprega uma solução concentrada aquecida de carbonato de potássio (K_2CO_3) para captura. Em relação aos processos que utilizam aminas, este apresenta como vantagens o uso de solvente de menor custo, toxicidade e poder corrosivo; etapa de regeneração mais eficiente e econômica; e menor tendência à degradação do solvente (Borhani et al., 2015). Entretanto, a natureza sólida do carbonato

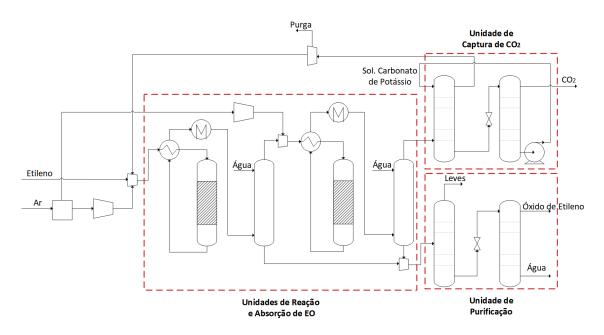


Figura 2.7: Processo de Oxidação Direta de Eteno - Ar

pode acarretar a deposição e o acúmulo de partículas ao longo de tubulações e equipamentos (Fosbøl *et al.*, 2013).

A corrente de topo da coluna absorvedora é composta principalmente por CO₂ e, portanto, aplica-se o processo Benfield para recuperação deste componente. A corrente gasosa, após aquecimento prévio, é alimentada ao fundo de uma segunda coluna absorvedora e ao topo desta coluna é alimentado a solução aquecida de carbonato de potássio. A coluna opera entre 20-60 bar e a alta pressão permite que a temperatura permaneça entre 100-140°C sem evaporação excessiva da solução (Borhani et al., 2015; Sanyal et al., 1988). Internamente, a coluna é preenchida com recheio Mini Pall Rings de aço inoxidável (Berrouk e Ochieng, 2014).

Desta coluna absorvedora, resulta uma corrente de fundo de solução rica em CO_2 e uma de topo composta pelos demais gases. A corrente de topo segue para a linha de reciclo para retornar à alimentação do reator, tendo parte do seu volume sendo purgado. A solução líquida rica segue para a etapa de dessorção dos gases do solvente, a qual ocorre em uma coluna sub-atmosférica, geralmente em torno de 0,8 bar de pressão, e temperaturas similares às da coluna absorvedora. A alta temperatura e a queda na pressão favorecem a saída do CO_2 e outro gases da fase aquosa (Borhani *et al.*, 2015). A corrente de topo desta coluna é majoritariamente composta por CO_2 com pequenas frações de impurezas. Essa corrente pode ser comprimida e ter a temperatura ajustada para venda.

Retornando à coluna de absorção de OE, a corrente de fundo que é, basicamente, água com OE dissolvido junto a uma fração menor de impurezas, segue para a unidade de purificação. Esta é composta por duas colunas de destilação e, ao fim desta, almeja-se obter uma corrente de OE de pureza mínima de 99,5% (Barbosa

et al., 2007). A primeira coluna remove as impurezas leves CO_2 , N_2 e CO_2 da carga. Esta coluna, de aproximadamente 15 pratos, opera em pressões acima de 20 bar e temperaturas próximas de 140 °C. A corrente de topo é composta pelas impurezas e a de fundo é exclusivamente água e OE. Nesta etapa, perde-se parte do OE carreado na corrente de topo (Lou et al., 2006).

Na segunda coluna de purificação, por fim, obtém-se a corrente de alta pureza de OE. Internamente, essa coluna possui no mínimo 12 pratos e, segundo Bessling et al. (1997), essa pode possuir 56 ou mais estágios para separação. Para alimentar essa coluna, a corrente de fundo pressurizada passa por uma válvula para rápida despressurização e queda na temperatura. Especificamente, a pressão de operação é inferior a 5 bar e a temperatura inferior a 100°C (Mello, 2010). A corrente de água produzida no fundo pode ser reciclada e retornada ao processo devido à sua pureza.

2.4 Separador Supersônico

O separador supersônico (SS) é um dispositivo tubular e compacto definido pela sua geometria convergente-divergente com uma garganta (throat), onde A(x) e D(x) expressam, respectivamente, os comportamentos da area da seção de escoamento (m^2) e do diâmetro interno (m) com a posição axial x(m) ao longo do dispositivo. Tipicamente D(x) pode ser uma função linear com dD/dx < 0 na seção convergente, dD/dx > 0 na seção divergente, e apresentando salto de dD/dx (de negativo para positivo) na garganta, ou pode ser uma função não-linear suave ao longo de todo o dispositivo com dD/dx = 0 na garganta devido ao seu mínimo diâmetro.

A geometria SS (comprimento total L, m) para que a finalidade de separação seja atingida, deve incluir minimamente uma tubeira Laval ($Laval\ Nozzle$) de comprimento $L^{Laval}\ (m)$, seguida de uma zona de coleta de condensado com saídas laterais ($collecting\ vanes$) de pequeno comprimento, seguindo-se uma última seção divergente ou difusor final ($ending\ diffuser$) de comprimento $L^{Diffuser}\ (m)$ (Figura 2.8).

Um ponto importante a observar, é que o escoamento através do SS é eminentemente axial compressível, seja ele monofásico (gás ideal ou gás real), bifásico (vapor e líquido orgânico, ou vapor e água líquida) ou ainda multifásico (vapor, líquido orgânico e água), em alta ou baixa pressão. Outro ponto é que todas as condições de escoamento compressível (monofásico ou multifásico) e todas as transições envolvidas no processo SS são regidas pelo Número de Mach axial, Ma, definido na Equação 2.1 onde ν (m/s) representa a velocidade axial do escoamento e c (m/s) é a propriedade termodinâmica velocidade do som (sound speed property), definida de forma única abarcando tanto escoamento monofásico como multifásico (Arinelli et al., 2017; de Medeiros et al., 2017). A propriedade

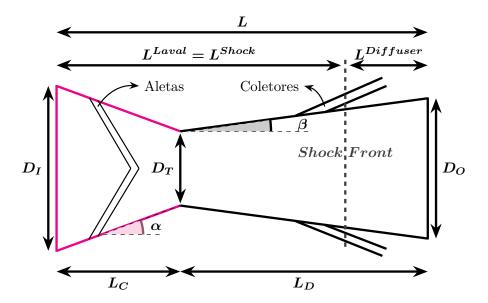


Figura 2.8: Separador Supersônico

velocidade do som c deve ser entendida como uma propriedade termodinâmica de equilíbrio qualquer; como, por exemplo, a densidade de equilíbrio e a capacidade calorífica molar a pressão constante que podem corresponder tanto a um sistema monofásico em equilíbrio (gás ou líquido), ou a um sistema bifásico em equilíbrio (vapor e líquido), ou a um sistema trifásico em equilíbrio (vapor, líquido orgânico e água líquida), e assim por diante. Para gases em baixa ou alta pressão, c é tipicamente crescente com temperatura, enquanto para líquidos o oposto é observado. Estes comportamentos são praticamente ditados pelas dependências da densidade $(\rho, kg/m^3)$ e compressibilidade isotérmica $(\Xi_P \equiv (\frac{\partial \rho}{\partial P})_{T,Z}, kg/m^3.bar)$ com temperatura sob pressão (P) e composição total (\underline{Z}) constantes, pois ρ e Ξ_P influenciam centralmente e inversamente a velocidade do som, i.e., c diminui com o aumento de ρ e de Ξ_P (de Medeiros et al., 2017). Muitas vezes ρ e Ξ_P atuam em oposição para definir o valor final de c. A $T=25^{\circ}\mathrm{C}$, por exemplo, c é muito maior em água líquida (1480m/s) do que no ar (343m/s), consequência da minúscula compressibilidade isotérmica da água ($\Xi_P^{\acute{A}gua} \equiv 0.05 kg/m^3.bar$) em relação ao ar $(\Xi_P^{Ar} \equiv 1.15 kg/m^3.bar)$, apesar de $\rho^{Agua}/\rho^{Ar} \approx 1000$.

$$Ma = \frac{\nu}{c} \tag{2.1}$$

No SS a Laval (por simplicidade, omitiremos o termo "tubeira" pouco usado em Português, ao contrário do termo *nozzle* em Inglês) é responsável pela aceleração do escoamento até o regime supersônico, e consiste de seção convergente (comprimento L_C , m), garganta (throat) e seção divergente (comprimento L_D , m). O gás de carga pressurizado ($P = P^{Feed}$, $T = T^{Feed}$) é alimentado na entrada da seção convergente da Laval, iniciando-se a aceleração e expansão do fluido com velocidade

subsônica (Ma < 1) até a garganta onde atinge-se escoamento sônico (Ma = 1), se a vazão e geometria estiverem compatíveis. Na seção divergente da Laval a aceleração e expansão prosseguem como escoamento supersônico (Ma > 1). É a extensão de projeto da seção divergente da Laval (L_D) que definirá a máxima velocidade atingida e portanto o máximo Ma do escoamento observado no ponto final da Laval $(x = L^{Laval})$. Este máximo Ma do SS é uma especificação importante de projeto, sendo referido na literatura como Ma^{Shock} onde a razão desta denominação ficará clara adiante (Arinelli et al., 2017).

Se vazão e geometria do SS estão compatíveis, ao longo da Laval o fluido está expandindo (despressurizando) adiabaticamente em condições praticamente reversíveis (i.e., isentropicamente, $\overline{S} \equiv cte$, J/mol.K) tal que a contínua aceleração promove gradual conversão de entalpia molar (\overline{H} , J/mol) em energia cinética molar ($\overline{K} \equiv M_M * \nu^2/2$, $J/mol; M_M$ é a massa molar, kg/mol) esfriando rapidamente o fluido, sendo que a mínima temperatura (T^{MIN} , K) e pressão (P^{MIN} , bar) serão observados no máximo Ma, ou seja quando $Ma = Ma^{Shock}$ em $x = L^{Laval} = L^{Shock}$ (Arinelli et al., 2017).

Considerando apenas o caso de cargas tipicamente gasosas relativamente quentes $(T^{Feed}>30^{\circ}\mathrm{C})$ e não havendo espécies condensáveis na carga (i.e., espécies com alta temperatura crítica, $Tc>0^{\circ}\mathrm{C}$), como no caso de ar seco e CH₄ puro, apenas um profundo resfriamento será observado $(T^{MIN}\approx-70^{\circ}\mathrm{C})$ quando $Ma=Ma^{Shock}$. Por outro lado, havendo certo teor não desprezível de condensáveis no gás de carga – tais como H₂O, C3+ (propano e alcanos mais pesados), metanol (CH₃OH), etanol (C₂H₅OH), etilenoglicol (HOC₂H₄OH) ou óxido de etileno (C₂H₄O) – a súbita conversão de entalpia em energia cinética provocará gradual condensação destes e o resfriamento obtido será menos intenso $(T^{MIN}\approx-30^{\circ}\mathrm{C})$ devido à liberação das entalpias de condensação das espécies condensáveis (Teixeira et al., 2018). Independentemente de haver condensáveis ou não, perfis de queda de temperatura, pressão e velocidade do som (c) serão observados na Laval até o ponto $x=L^{Laval}=L^{Shock}$ quando $Ma=Ma^{Shock}$, $T=T^{MIN}$, $P=P^{MIN}$, $c=c^{MIN}$; sendo que o perfil c(x) apresenta descontinuidade na inclinação nos pontos onde se iniciam transições de fase (condensação).

Para SS com Laval apresentando $dD/dx \neq 0$ na garganta (i.e., perfis D(x) lineares com salto dD/dx na garganta), pode ser mostrado (de Medeiros et~al., 2017, 2019) que ocorrem as chamadas "assinaturas SS" (SS signatures) quando o escoamento torna-se sônico na garganta; ou seja, são singularidades $\pm \infty$ nos gradientes dT/dx, dP/dx, dc/dx, dMa/dx, $d\psi/dx$ (ψ representa a fração molar de vapor do escoamento em caso bifásico ou multifásico).

Na entrada da seção convergente da Laval, existe um conjunto de aletas fixas (*swirling vanes*) para promover a rotação do fluido (*swirling*), a qual leva à produção

de um campo centrífugo importante quando ocorre condensação, fazendo com que a névoa de condensados seja direcionada às paredes da seção de coleta de líquidos posicionada imediatamente a jusante da Laval, permitindo a separação e coleta dos mesmos nas saídas laterais adjacentes (Arinelli et al., 2017; Teixeira et al., 2018).

O escoamento supersônico na Laval tem a característica de ser metaestável com relação ao fato da pressão na descarga SS (P^{Outlet}) – também conhecida como backpressure – ser maior que a pressão no trecho supersônico da Laval onde a expansão se aproxima de $P^{MIN}(P^{MIN} < P^{Outlet})$. Isto faz com que o escoamento supersônico torne-se gradualmente mais instável com o crescimento de Ma (e redução de P) eventualmente resultando no choque normal $(normal\ shock)$. O choque normal é uma transição súbita em toda a seção de escoamento que "quebra" o regime supersônico para subsônico, acompanhado de súbita e descontínua elevação de temperatura, pressão e entropia molar do fluido, a qual tendo ocorrido adiabaticamente, caracteriza o choque como um processo altamente espontâneo e irreversível, sempre sob conservação de massa, momentum e energia.

Em outras palavras, o choque normal é a principal irreversibilidade do escoamento SS. Esta irreversibilidade obriga que haja alguma (indesejável) perda de carga no SS, de modo que sempre se tem $P^{Feed} - P^{Outlet} > 0$. Mais ainda, quanto mais supersônico o escoamento é no pré-choque (i.e., quanto maior é Ma no pré-choque), mais intenso e irreversível é o choque, maior torna-se a criação de entropia molar no pós-choque, e maior torna-se a perda de carga SS $P^{Feed} - P^{Outlet}$ (Arinelli $et\ al.,\ 2017;\ Brigagão\ et\ al.,\ 2019;\ de\ Medeiros\ et\ al.,\ 2019).$

A seguinte descrição procura explicar a rápida sequência de eventos ao final da Laval e corresponde a condições idealizadas para definir-se projetos de separadores supersônicos em alguns trabalhos da literatura em SS (Arinelli *et al.*, 2017; Brigagão *et al.*, 2019; de Medeiros *et al.*, 2017, 2019; Teixeira *et al.*, 2018):

- 1. A Laval acelera o fluido até Ma^{Shock} na saída da Laval $(x = L^{Laval} = L^{Shock})$ onde são atingidos $T = T^{MIN}$, $P = P^{MIN}$ e $Ma = Ma^{Shock} > 1$;
- 2. Condensados são coletados sob $T=T^{MIN}$ e $P=P^{MIN}$ constantes na zona de coleta imediatamente a jusante da Laval, onde se admite que o campo centrífugo é intenso o bastante para que a remoção de líquidos do gás seja instantânea, tornando o comprimento da seção de coleta próximo de zero; isto é, em $x=L^{Laval}=L^{Shock}$ a corrente SS chega carregando condensado e neste mesmo ponto, já está seca outra vez;
- 3. Esta condição indexada como "BS" (just before shock and after condensate withdrawal) tem os mesmos valores de $T = T^{MIN}$ e $P = P^{MIN}$ do início da retirada de condensado, ou seja, $T_{BS} = T^{MIN}$, $P_{BS} = P^{MIN}$; porém é razoável

que haja uma pequena redução de Ma com a saída de líquido sob seção de escoamento constante, embora permanecendo o escoamento supersônico, de modo que $1 < Ma_{BS} < Ma^{Shock}$;

- 4. O choque ocorre justamente após a retirada de condensado neste ponto na saída da Laval ($x = L^{Laval} = L^{Shock}$) fazendo com se atinja a condição indexada como "AS" (just after shock), onde há a quebra para escoamento subsônico com aquecimento e compressão súbitos: $Ma_{AS} < 1 < Ma_{BS} < Ma^{Shock}$, $T_{BS} \ll T_{AS}$, $P_{BS} \ll P_{AS}$;
- 5. Note-se que nesta descrição altamente ideal (porém factível, pois não viola nenhuma das leis da termodinâmica, especialmente a Segunda Lei da Termodinâmica) três estados se sucedem instantâneamente em $x = L^{Laval} = L^{Sh}$:
 - (a) Chegada da corrente supersônica e multifásica com composição total em frações molares igual à da carga $\underline{Z} = \underline{Z}^{Feed}$ e com $T = T^{MIN}, P = P^{MIN}, Ma = Ma^{Shock}, 0 < \psi < 1;$
 - (b) Manifesta-se o estado "BS": instantânea remoção de líquidos resultando vapor no ponto de orvalho seco com $T_{BS} = T^{MIN}$, $P^{BS} = P^{MIN}$, $1 < Ma^{BS} < Ma^{Shock}$, $\psi_{BS} = 1$, sendo que a composição total em frações molares da corrente altera-se para \underline{Z}_{BS} ;
 - (c) Manifesta-se o estado "AS": choque normal ocorre, resultando vapor seco superaquecido com $T_{AS} \gg T_{BS}$, $P_{AS} \gg P_{BS}$, $Ma_{AS} < 1 < Ma_{BS} < Ma^{Shock}$, com composição mais pobre em espécies condensáveis que será mantida constante até a descarga do SS $\underline{Z}_{AS} = \underline{Z}_{BS} = \underline{Z}^{Outlet} \neq \underline{Z}^{Feed}$;
- 6. O escoamento subsônico pós-choque $(Ma_{AS} < 1)$ ingressa no difusor final $(ending\ diffuser)$, onde adiabaticamente ocorre gradual e reversível recompressão, aquecimento, redução de velocidade, aumento da velocidade do som e redução de $Ma\ (P\ \uparrow\ T\ \uparrow\ \nu\ \downarrow\ c\ \uparrow\ Ma\ \downarrow)$, sendo a transição de compressão no difusor (assim como na expansão na Laval) praticamente isentrópica $(\overline{S}\equiv cte)$ até a descarga.

Caso a fração condensada não seja removida antes da ocorrência do choque, esta será revaporizada totalmente através do choque, perdendo-se a separação (Arinelli et al., 2017). Por este motivo, na rotina de projeto SS a posição ideal da seção de coleta de líquidos é imediatamente a jusante da Laval em $x = L^{Laval} = L^{Shock}$, e a retirada de líquidos deve ser feita o mais rapidamente possível pois o choque normal é favorecido termodinamicamente em escoamento supersônico sendo imprevisível;

e qualquer irregularidade no escoamento, como atrito em superfícies e obstáculos físicos, poderá provocá-lo precocemente (por exemplo, dentro da própria seção de coleta de líquidos); por este motivo a seção de coleta de líquidos ideal tem comprimento zero, como utilizado nesta descrição).

Em operações SS com gás natural contendo água, o escoamento ao final da Laval é trifásico (vapor, líquido C3+ e água líquida) uma condição de equilíbrio vapor-líquido-água ou VLWE (vapor-liquid-water equilibrium). Por conseguinte, o condensado ejetado na seção de coleta em temperaturas como $T \approx 20^{\circ}$ C tem água líquida super-resfriada (super-cooled water) que também é metaestável abaixo do ponto de congelamento. No interior do SS esta corrente não tem sólidos (gelo e hidratos de gás) devido à cinética lenta dos processos de nucleação de sólidos e ao tempo de residência de milisegundos, porém, a jusante do SS tais efeitos poderiam ocorrer causando entupimentos. Por este motivo, na presença não desprezível de água na carga SS, é necessário que a ejeção de líquido seja feita diretamente para o interior de uma vaso chamado LTX (low-temperature separator) que é aquecido no fundo para que o líquido de saída esteja acima de temperaturas de formação de tais sólidos, como $T=20^{\circ}\text{C}$ ou $T=30^{\circ}\text{C}$ (Arinelli et al., 2017; Teixeira et al., 2018). Do topo do LTX poderá sair uma pequena vazão de vapor conhecida como Slip-Gas em contato direto contra-corrente com o condensado frio ejetado pelo SS que também entra no LTX pelo topo. Como o topo do LTX está em contato com a corrente principal de gás tratado que deixa o SS, tanto o Slip-Gas como o próprio LTX estão também na pressão P^{Outlet} do SS, de modo que este Slip-Gas termina por se juntar à corrente principal de gás tratado do SS. O LTX é modelado no simulador HYSYS (Arinelli et al., 2017) como uma cascata de dois flashes duplamente conectados: (i) Flash $(P^{Outlet}, \overline{H})$ de topo com carga térmica zero; e Flash (P^{Outlet},T) inferior com a temperatura especificada no valor desejado para evitar gelo e hidratos de hidrocarbonetos (por exemplo, T = 30°C). O LTX é também útil para projetos SS mais realísticos com previsão de algum gás da corrente principal do SS acompanhando a corrente de condensado na seção de coleta de líquidos que é ejetada do SS. Este gás também adentra o LTX, de modo que ingressará no Slip-Gas e será devolvido ao gás principal que deixa SS, não havendo perdas.

A Figura 2.9 é um desenho representativo da geometria SS separada em cinco seções:

- 1. Seção de área de escoamento uniforme com aletas para promoção de swirling;
- 2. Laval nozzle com seção convergente, garganta (throat) e seção divergente;
- 3. Seção de separação centrífuga e de pré-coleta de condensados, com área de escoamento aproximadamente constante;

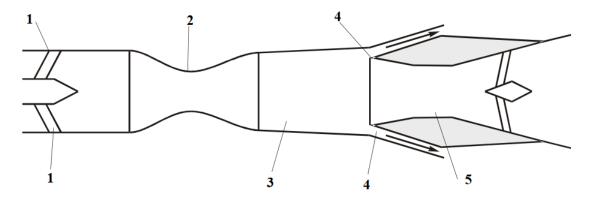


Figura 2.9: Separador Supersônico (Reproduzido de Feygin et al. (2006)).

- 4. Coletores laterais de condensados centrifugados para as paredes, posicionados pouco a montante do choque normal;
- 5. Zona de choque normal seguindo-se o difusor final com sua seção divergente, onde o escoamento é subsônico ocorrendo desaceleração e aumento da pressão e temperatura;

Como mencionado na introdução deste trabalho, separadores supersônicos são empregados para condicionamento de gás natural em alta pressão (de Medeiros et al., 2019; Machado et al., 2012). Por ser uma tecnologia recente, simuladores de processos comerciais (como HYSYS) não oferecem operação unitária que represente o SS. Em vista disso, (Arinelli et al., 2017) desenvolveu uma extensão da operação unitária (unit operation extension, UOE) para HYSYS, denominada SS-UOE. SS-UOE é um modelo termodinâmico de equilíbrio para simulação e projeto SS com perfis lieares de diâmetro (mas qualquer perfil D(x) pode ser facilmente instalado), compreendendo:

- 1. Escoamento compressível subsônico/supersônico e multifásico na Laval com equilíbrio rigoroso de fases e finalizando o projeto SS via determinação dos comprimentos característicos SS $(L, L_C, L_D, L^{Laval} = L^{Shock}, L^{Diffuser})$ e do diâmetro da garganta (D^{Throat}) para estabelecer Ma = 1 na garganta e $Ma = Ma^{Shock}$ em $x = L^{Laval}$;
- 2. Cálculo rigoroso da velocidade do som, em condição monofásica (vapor), bifásica (vapor e líquido orgânico ou vapor e água), ou trifásica (vapor, líquido orgânico, água) através de outra extensão PEC-UOE desenvolvida em de de Medeiros et al. (2017);
- 3. Separação de líquido e resolução do pré-choque;
- 4. Transição do choque normal e resolução pós-choque;

- 5. Compressão no difusor final até a zona de descarga.
- 6. Além disto, SS-UOE resgata automaticamente os dados da carga do flowsheet HYSYS de processo e insere no mesmo os produtos gerados no SS – gás final e condensado – além de permitir que eficiências adiabáticas – η^{EXP%}, η^{COMP%} – sejam respectivamente atribuídas à expansão na Laval e à compressão no difusor de modo a levar em conta pequenas irreversibilidades como atrito.
- 7. SS-UOE e PEC-UOE permitem utilização de qualquer Equação-de-Estado (EOS) oferecida na Palette HYSYS como Peng-Robinson (PR-EOS) e Cubic-Plus-Association (CPA-EOS).

Diversos trabalhos na área de condicionamento de gás natural já fizeram uso das extensões SS-UOE e PEC-UOE para simulação e projeto de SS. Arinelli et al. (2017) e Teixeira et al. (2018) aplicaram ambas para estudo do ajuste do ponto de orvalho de água (water dew-point adjustment, WDPA) e ajuste de ponto de orvalho de hidrocarbonetos (hydrocarbon dew-point adjustment, HCDPA) em cargas de gás natural bruto. Arinelli *et al.* (2017) abordaram SS de alta-pressão para WDPA, HCDPA e remoção de CO_2 com SS sobre gás natural rico em CO_2 (% $\mathrm{CO}_2 \approx$ 45%mol) utilizando PR-EOS para modelagem termodinâmica. Teixeira et al. (2018) abordaram SS de alta-pressão para o tratamento de gás natural bruto contendo água e vapores de inibidores termodinâmicos de hidratos de gás (thermodynamic hydrate inhibitor, THI), utilizando modelagem termodinâmica via CPA-EOS, de modo que SS executava simultaneamente WDPA, HCDPA e recuperação de THI's metanol, etanol e etilenoglicol, permitindo reduzir grandemente os custos do processo devido à excelente redução dos custos de reposição de THIs normalmente perdidos em processos convencionais de tratamento de gás natural. Brigagão et al. (2019) utilizaram SS-UOE e PEC-UOE para simular SS de baixa-pressão $(P \approx 3 \ bar)$ visando a desidratar ar em substituição ao processo convencional de adsorção em peneiras moleculares, desta forma reduzindo drasticamente os custos e propondo um novo conceito de unidade de pré-purificação de ar para plantas de fracionamento criogênico de ar para produzir oxigênio.

Dada a validade das extensões SS-UOE e PEC-UOE elas também foram utilizadas neste trabalho para simulação e projeto de SS de média-pressão ($P \approx 20 \ bar$) visando à recuperação de OE de correntes residuais com composição dada por baixos teores de OE contendo CO_2 , nitrogênio e água de saturação.

2.4.1 SS-UOE e PEC-UOE

A modelagem do SS demanda o cálculo correto da velocidade do som em qualquer ponto ao longo do comprimento do SS para a determinação de Ma, independente

da condição do fluido durante o escoamento (monofásico, bifásico ou trifásico). Esta variável é uma propriedade termodinâmica dependente de outras propriedades PVT e de propriedades térmicas de equilíbrio (de Medeiros et al., 2017). Segundo de Medeiros et al. (2017, 2019), para sistemas não-reativos, i.e. sem reação química, a velocidade do som é uma propriedade de equilíbrio multifásico correspondendo à Eq. 2.2, sendo as propriedades PVT e térmicas calculadas pela Eq. 2.3. Nestas equações, M_M é massa molar (kg/mol), ρ é a densidade do fluido multifásico (kg/m^3) e Z é o vetor de frações molares totais do fluido multifásico.

Para sistemas multifásicos e multi-reativos, a velocidade do som multifásica e multi-reativa é dada pela Eq. 2.4. As demais propriedades, ρ , Ξ_P , Ξ_T e \hat{C}_P agora representam propriedades de um sistema fechado em equílibrio multifásico e multi-reativo (SFE) com preparação dada pela composição \underline{Z} e são dadas pela Eq. 2.5, em que e representam, respectivamente, capacidade calorífica isobárica por unidade de massa do SFE e entalpia por unidade de massa do SFE.

$$c = \frac{1}{\sqrt{\Xi_P - (M_M T/\rho^2)\Xi_T^2/\overline{C}_P}}$$
 (2.2)

$$\Xi_P \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{TZ}, \qquad \Xi_T \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{PZ}, \qquad \overline{C}_P \equiv \left(\frac{\partial \overline{H}}{\partial T}\right)_{PZ}$$
 (2.3)

$$c = \frac{1}{\sqrt{\Xi_P - (T/\rho^2)\Xi_T^2/\hat{C}_P}}$$
 (2.4)

$$\Xi_P \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial P}\right)_{T,\underline{Z}}, \qquad \Xi_T \equiv \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{P,\underline{Z}}, \qquad \hat{C}_P \equiv \left(\frac{\partial \hat{H}}{\partial T}\right)_{P,Z}$$
 (2.5)

Neste trabalho, a velocidade do som multifásica ao longo do SS é rigorosamente calculada por uma segunda extensão, a PEC-UOE que é acionada por SS-UOE, responsável pela resolução SS. Dado que não ocorrem reações químicas no interior do equipamento, PEC-UOE calcula as propriedades pela Eq. 2.3 e as aplica no cálculo da Eq. 2.2. Como SS-UOE é estruturada em loops, no primeiro loop (Laval nozzle), PEC-UOE recebe as condições da carga do flowsheet HYSYS (pressão, temperatura e composição), calcula o valor de c e envia para SS-UOE. Os demais loops seguem o mesmo esquema de comunicação: HYSYS-(SS-UOE(PEC-UOE))-HYSYS.

SS-UOE requer os seguintes parâmetros para especificação SS: (i) vazão, pressão, temperatura e composição da corrente de entrada (F^{Inlet} , P^{Inlet} , T^{Inlet} , Z^{Inlet}); (ii) eficiências adiabáticas de expansão/compressão do SS ($\eta^{EXP\%}$, $\eta^{COMP\%}$); (iii) ângulos das paredes das seções convergente e divergente (α , β) (iv) diâmetros de entrada e saída do SS (D_I , D_O); (v) máximo valor de Mach a ser obtido no SS (Ma^{Shock}). As propriedades da carga SS são automaticamente resgatadas do

flowsheet HYSYS por SS-UOE e, reciprocamente, SS-UOE envia as propriedades das correntes finais para o flowsheet HYSYS.

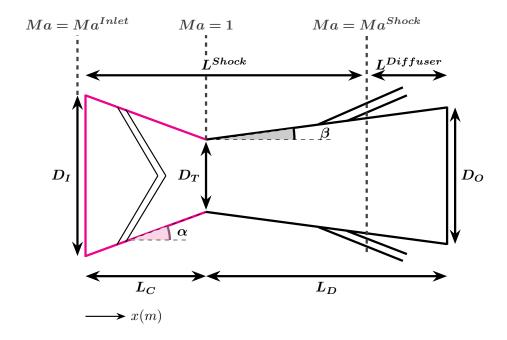


Figura 2.10: Parâmetros de projeto SS com perfis lineares de diâmetro.

Ao final de cada simulação, SS-UOE finaliza o projeto SS determinando os comprimentos L_C , L_D , L^{Shock} , $L^{Diffuser}$ e do diâmetro da garganta D_T (Figura 2.10), e com isso, define o projeto do SS. O projeto completo de um SS real, além desses parâmetros, requer: (i) o projeto do conjunto de aletas para *swirling*; (ii) determinação do posicionamento das portas de coleta antes da condição de choque para coleta do material condensado.

Dado um projeto, para o sucesso na operação do SS, é necessário e suficiente que o escoamento atinja condição sônica (Ma=1) na posição da garganta. Esta condição será perdida caso a vazão de entrada diminua (demais variáveis constantes) ou a pressão aumente (demais variáveis constantes), porque ambos casos reduzem a velocidade de entrada, o que desloca a condição sônica a jusante da posição real da garganta. Neste caso, o escoamento sônico seria inatingível, já que após a garganta se inicia a seção divergente e esta causaria recompressão e desaceleração do fluido.

Esse comportamento pode ser interpretado, em um primeiro momento, como um ponto fraco do SS, mas essa é uma interpretação equivocada. Fenômeno semelhante também acontece em compressores centrífugos, cuja operação pode ser interrompida por pertubações como queda súbita de vazão ou pressão de sucção. Assim, em compressores centrífugos e SS, são necessárias medidas de controle para prevenir oscilações na operação. O projeto SS é determinado, de fato, pelo Número de Mach de entrada (Ma^{Inlet}) , e não pela pressão ou vazão de entrada. Logo, se a vazão cair, o controlador deve diminuir a pressão de alimentação para aumentar a

velocidade do escoamento de entrada e restaurar o valor de Ma^{Inlet} para o de projeto. Analogamente, se a pressão cair, a velocidade de entrada aumentaria, de modo que o controlador deve diminuir a vazão para restaurar a velocidade de entrada e, assim, restaurar Ma^{Inlet} .

Esse comportamento pode ser demonstrado pela expansão em SS de um gás ideal com razão de capacidade caloríficas aproximadamente constante ($\gamma \equiv \overline{C}_P/\overline{C}_V \cong cte$). Para este exemplo, as Eqs. 2.6 a 2.8 descrevem corretamente um escoamento unidimensional compressível e isentrópico em uma tubeira convergente-divergente. Nestas equações, A representa a área da seção de escoamento e a Eq. 2.9 é obtida a partir da Eq. 2.6 substituindo-se Ma = 1 e $A = A^{Throat}$.

Portanto, para uma dada geometria SS em operação (i.e., com parâmetros fixos A^{Inlet} , A^{Outlet} , A^{Throat} , L etc.) e uma dada temperatura de entrada T^{Inlet} , a Eq. 2.9 estipula um único valor de Ma^{Inlet} na razão de projeto A^{Throat}/A^{Inlet} para que a condição sônica seja alcançada na garganta. Além disso, as Eqs. 2.6 e 2.7 mostram que os perfis de Ma e T ao longo do SS coincidirão com os objetivos (i.e., Ma > 1) na seção divergente, causando o resfriamento esperado ($T \ll T^{Inlet}$), se o valor de Ma^{Inlet} se mantiver no estipulado pela Eq. 2.9. Logo, a pressão de entrada pode ser manipulada para compensar modificações na vazão (e vice-versa) de modo a proteger o valor Ma^{Inlet} de um dado projeto SS. Outra medida para proteção do funcionamento do SS é adotar o uso de vários SS menores em paralelo, os quais podem ser ativados ou desativados a depender da variação da vazão.

$$\frac{A}{A^{Inlet}} = \frac{Ma^{Inlet}}{Ma} \left(\frac{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})(Ma)^2}{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})(Ma^{Inlet})^2} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}}$$
(2.6)

$$\frac{T}{T^{Inlet}} = \frac{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})(Ma^{Inlet})^2}{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})(Ma)^2}$$
(2.7)

$$\frac{P}{P^{Inlet}} = \left(\frac{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})(Ma^{Inlet})^2}{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})(Ma)^2}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}}$$
(2.8)

$$\frac{A^{Throat}}{A^{Inlet}} = Ma^{Inlet} \left(\frac{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})}{1 + (\frac{\gamma - 1}{2})(Ma^{Inlet})^2} \right)^{\frac{\gamma + 1}{2(\gamma - 1)}}$$
(2.9)

2.4.2 Algoritmo SS-UOE

A principal premissa da PEC-UOE e da SS-UOE é que há equilíbrio termodinâmico ao longo do SS, exceto na ocorrência do fenômeno irreversível de choque. Também ao longo do SS, todas as propriedades termodinâmicas são consideradas propriedades de equilíbrio multifásico (*Vapor-Liquid-Water-Equilibrium* (VLWE) *properties*), exceto

na ocorrência do choque. Quando o estado multifásico é inviável, o algoritmo de flash do HYSYS automaticamente converge para estado monofásico.

No algoritmo da SS-UOE, as propriedades são expressas em base molar e são dadas em unidades do SI. Além disso, as eficiências adiabáticas de expansão e compressão do SS são assumidas como $\eta^{EXP}\% = \eta^{COMP}\% = 100\%$. Casos em que $\eta^{EXP} < 100\%$ ou $\eta^{COMP}\% < 100\%$ são discutidas em de Medeiros et al. (2017). Na SS-UOE, o diâmetro da garganta (D_T) é determinado buscando-se Ma = 1, condição imprescindível e suficiente para uma separação eficiente. As tolerâncias para Mach e para o comprimento são, respectivamente, $\delta_M \approx 10^{-3}$ e $\delta_L \approx 10^{-3} m$.

O algoritmo da extensão apresenta oito etapas:

1. Informações de Entrada: F^{Inlet} , P^{Inlet} , T^{Inlet} , Z^{Inlet} são obtidas do flowsheet HYSYS. D_I , D_O , α , β , Ma^{Shock} são definidas pelo usuário na interface da extensão. Calcula-se a massa molar de entrada (M_M^{Inlet}) e a vazão mássica de entrada $(q_{Inlet} = F^{Inlet}M_M^{Inlet})$. As demais propriedades de entrada são calculadas pelas Equações 2.10-2.13.

$$Flash(P_E, T_E, \underline{Z}_E) \quad \overrightarrow{Propriedades\ Multifásicas} \quad \overline{H}_E, \overline{S}_E, \rho_E$$
 (2.10)

$$PEC - UOE(P_E, T_E, Z_E) \rightarrow c_E$$
 (2.11)

$$\nu_E = \frac{4q_E}{\pi . D_I^2 . \rho_E}, \quad \overline{K}_E = \frac{M_{ME} . \nu_E^2}{2}$$
(2.12)

$$\overline{E}_E = \overline{H}_E + \overline{K}_E, \quad Ma_E = \frac{\nu_E}{c_E}$$
 (2.13)

2. Aceleração Subsônica: A aceleração subsônica na seção convergente é obtida através de pequenas expansões isentrópicas (indíce n) da posição da entrada até se obter Ma=1, determinando o diâmetro da garganta D_T . As expansões possuem um passo igual ou menor a $10^4 Pa$ ($\delta_P \leq 10^4 Pa$). Equações 2.14-2.16 são as equações de inicialização dessa etapa. As Equações 2.17-2.23 são as equações de cada iteração do algoritmo.

$$n = 0, \ x^{(0)} = 0, \ P^{(0)} = P_E, \ T^{(0)} = T_E$$
 (2.14)

$$D^{(0)} = D_I, \ \nu^{(0)} = \nu_E, \ \delta_P \le 10^4 Pa$$
 (2.15)

$$\overline{K}^{(0)} = \overline{K}_E, \ \overline{H}^{(0)} = \overline{H}_E, \ c^{(0)} = c_E, \ Ma^{(0)} = Ma_E$$
 (2.16)

_____ Início do Loop

$$n \equiv n+1, \ P^{(n)} \equiv P^{(n-1)} - \delta_P$$
 (2.17)

$$Flash(P^{(0)}, \overline{S}_E, \underline{Z}_E) \to T^{(n)}, \overline{H}^{(n)}, \rho^{(n)}$$
 (2.18)

$$PEC - UOE(P^{(n)}, T^{(n)}, \underline{Z}_E) \rightarrow c^{(n)}$$
 (2.19)

$$\overline{K}^{(n)} = \overline{E}_E - \overline{H}^{(n)}, \ \nu^{(n)} = \sqrt{\frac{2\overline{K}^{(n)}}{M_{ME}}}$$
 (2.20)

$$Ma^{(n)} = \frac{\nu^{(n)}}{c^{(n)}}, \ D^{(n)} = \sqrt{\frac{4q_E}{\pi \cdot \nu^{(n)} \cdot \rho^{(n)}}}$$
 (2.21)

$$Se\ Ma^{(n)} < 1 - \delta_M \rightarrow Reveja\ \delta_P\ e\ Ma^{(n)}\ \&\ calcule\ as\ Eqs.\ 2.17 - 2.22.$$

$$(2.22)$$

$$Se\ Ma^{(n)} > 1 + \delta_M \rightarrow Reduza\ \delta_P,\ n \equiv n-1\ \&\ calcule\ as\ Eqs.\ 2.17-2.22.$$
 (2.23)

_____ Fim do Loop _____

$$D_T = D^{(n)} (2.24)$$

$$Se \ 1 - \delta_M \leqslant Ma^{(n)} \leqslant 1 + \delta_M \quad \to \quad Pare.$$
 (2.25)

3. **Dimensionamento do SS:** As Equações 2.26 e 2.27 resultam no comprimento e na localização axial de todos os diâmetros do SS.

$$L_C = \frac{D_I - D_T}{2tan(\alpha)}, \ L_D = \frac{D_O - D_T}{2tan(\beta)}, \ L = L_C + L_D$$
 (2.26)

Para todo
$$D^{(k)}(k=1 \to n)$$
 obtenha $x^{(k)} = L_C - \frac{D^{(k)} - D_T}{2tan(\alpha)}$ (2.27)

4. Aceleração Supersônica: A aceleração supersônica na seção divergente é resolvida através de pequenas expansões isentrópicas (índice n) da posição da garganta até $Ma = Ma^{Shock}$. A Equação 2.28 é a equação de inicialização dessa etapa. As Equações 2.29-2.36 são calculadas em cada iteração do loop.

$$\delta_P = 10^4 Pa \tag{2.28}$$

_____ Início do Loop _____

$$n \equiv n+1, \ P^{(n)} \equiv P^{(n-1)} - \delta_P$$
 (2.29)

$$Flash(P^{(n)}, \overline{S}_E, \underline{Z}_E) \rightarrow T^{(n)}, \overline{H}^{(n)}, \rho^{(n)}$$
 (2.30)

$$PEC - UOE(P^{(n)}, T^{(n)}, \underline{Z}_E) \rightarrow c^{(n)}$$
 (2.31)

$$\overline{K}^{(n)} = \overline{E}_E - \overline{H}^{(n)}, \ \nu^{(n)} = \sqrt{\frac{2\overline{K}^{(n)}}{M_{ME}}}$$
(2.32)

$$Ma^{(n)} = \frac{\nu^{(n)}}{c^{(n)}}, \ D^{(n)} = \sqrt{\frac{4q_E}{\pi \cdot \nu^{(n)} \cdot \rho^{(n)}}}$$
 (2.33)

$$x^{(n)} = L_C + \frac{D^{(n)} - D_T}{2tan(\beta)}$$
 (2.34)

$$Se\ Ma^{(n)} < Ma^{Shock} - \delta_M \rightarrow Reveja\ \delta_P\ e\ Ma^{(n)}\ \&\ calcule\ Eqs.\ 2.29 - 2.35.$$
 (2.35)

$$Se\ Ma^{(n)} > Ma^{Shock} + \delta_M \rightarrow Reduza\ \delta_P,\ n \equiv n-1\ \&\ calcule\ Eqs.\ 2.29-2.35.$$

$$(2.36)$$

_____ Fim do Loop _____

$$T^{Shock} = T^{(n)}, \ P^{Shock} = P^{(n)}$$
 (2.37)

$$L^{Shock} = x^{(n)}, \ D^{Shock} = D^{(n)}, \ \nu^{Shock} = \nu^{(n)}$$
 (2.38)

$$Se\ Ma^{Shock} - \delta_M \leqslant Ma^{(n)} \leqslant Ma^{Shock} + \delta_M \rightarrow Pare.$$
 (2.39)

5. Fracionação do Pré-Choque: O $Flash(P^{Shock}, T^{Shock}, \underline{Z}_E)$ é resolvido na posição $x = L^{Shock}$ pela Equação 2.40. As fases líquidas (L e W) são coletadas em uma corrente de condensados, enquanto a fração de vapor continua a ser o fluido de trabalho do SS. Pressão e temperatura de estagnação do condensado (L+W) serão ajustadas mais adiante na pressão de descarga. Equações 2.41 e 2.42 resultam na velocidade do condensado L+W e do vapor (ν_{L+W}, ν_V) após o fracionamento. Propriedades na condição "BS" $(just\ before\ shock\ and\ after\ condesate\ withdrawl)$ são obtidas a partir das Equações 2.43-2.46. Equações 2.47 e 2.48 finalizam o cálculo das propriedades pré-choque.

$$Flash(P^{Shock}, T^{Shock}, \underline{Z}_{E}) \rightarrow \begin{cases} F_{V}, \ \underline{Y}, \ \overline{H}_{V}, \ \overline{S}_{V}, \ M_{MV} \\ F_{L}, \ \underline{X}_{L}, \ \overline{H}_{L}, \ \overline{S}_{L}, \ M_{ML} \\ F_{W}, \ \underline{X}_{W}, \ \overline{H}_{W}, \ \overline{S}_{W}, \ M_{MW} \end{cases}$$
 (2.40)

$$\nu_{L+W} = \frac{(F_L.M_{ML}/\rho_L + F_W.M_{MW}/\rho_W).\nu^{Shock}}{F_V.M_{MV}/\rho_V + F_L.M_{ML}/\rho_L + F_W.M_{MW}/\rho_W}$$
(2.41)

$$\nu_{V} = \frac{(F_{V}.M_{MV}/\rho_{V}).\nu^{Shock}}{F_{V}.M_{MV}/\rho_{V} + F_{L}.M_{ML}/\rho_{L} + F_{W}.M_{MW}/\rho_{W}}$$
(2.42)

$$P_{BS} \equiv P^{Shock}, \ T_{BS} \equiv T^{Shock}, \ D_{BS} \equiv D^{Shock}$$
 (2.43)

$$M_{MBS} = M_{MV}, \ \overline{H}_{BS} = \overline{H}_V, \ \overline{S}_{BS} = \overline{S}_V$$
 (2.44)

$$\underline{Z}_{BS} = \underline{Y}, \ \nu_{BS} = \nu_V, \ \rho_{BS} = \rho_V \tag{2.45}$$

$$F_{BS} = F_V, \ q_{BS} = F_{BS}.M_{MBS}$$
 (2.46)

$$PEC - UOE(P_{BS}, T_{BS}, \underline{Z}_{BS}) \rightarrow c_{BS}$$
 (2.47)

$$Ma_{BS} = \frac{\nu_{BS}}{c_{BS}}, \ \overline{K}_{BS} = \frac{M_{MBS} \cdot \nu_V^2}{2}, \ \overline{E}_{BS} = \overline{K}_{BS} + \overline{H}_{BS}$$
 (2.48)

6. Choque Normal: Se o escoamento é supersônico após a retirada da fração líquida (condição checada através da Equação 2.49), o choque normal é resolvido através de balanços de massa, energia e momento (Equações 2.51, 2.52 e 2.54) para as condições após o choque $(P_{AS}, T_{AS}, \nu_{AS})$. A partir de um flash (P_{AS}, T_{AS}) se obtém as propriedades multifásicas \overline{H} e ρ após o choque. Equações 2.55-2.60 calculam as propriedades monofásicas após o choque.

$$Se\ Ma_{BS} \le 1 \longrightarrow T_{AS} = T_{BS},\ P_{AS} = P_{BS},\ \nu_{AS} = \nu_{BS},\ V\'a\ para\ a\ Eq.\ 2.54.$$
 (2.49)

_____ Início Método de Newton-Raphson _____

$$\overline{H}(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{BS}) + M_{MBS} \frac{(\nu_{AS}(T_{AS}, P_{AS}))^2}{2} - \overline{H}_{BS} - \overline{K}_{BS} = 0 \qquad (2.50)$$

$$\rho(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{BS}) \cdot (\nu_{AS}(T_{AS}, P_{AS}))^2 + P_{AS} - \rho_{BS} \cdot \nu_{BS}^2 - P_{BS} = 0$$
 (2.51)

$$Flash(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{BS}) \rightarrow \overline{H}(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{BS}), \rho(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{BS})$$
 (2.52)

$$\nu_{AS}(T_{AS}, P_{AS}) = \frac{4q_{BS}}{\pi . D_{BS}^2 . \rho(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{BS})}$$
(2.53)

_____Fim do Método de Newton-Raphson _____

$$M_{MAS} = M_{MBS}, \ \underline{Z}_{AS} = \underline{Z}_{BS}, \ \rho_{AS}(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{AS})$$
 (2.54)

$$\overline{H}_{AS} = \overline{H}(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{AS}), \ \overline{S}_{AS} = \overline{S}(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{AS})$$
 (2.55)

$$PEC - UOE(T_{AS}, P_{AS}, \underline{Z}_{AS}) \rightarrow c_{AS}$$
 (2.56)

$$q_{AS} = q_{BS}, \ F_{AS} = F_{BS}, \ D_{AS} = D_{BS}, \ \nu_{AS} = \frac{4q_{AS}}{\pi . D_{AS}^2 . \rho_{AS}}$$
 (2.57)

$$\overline{K}_{AS} = M_{MAS} \frac{\nu_{AS}^2}{2}, \ \overline{E}_{AS} = \overline{H}_{AS} + \overline{K}_{AS}, \ Ma_{AS} = \frac{\nu_{AS}}{c_{AS}}, \ \Delta \overline{S}^{Shock} = \overline{S}_{AS} - \overline{S}_{BS}$$

$$(2.58)$$

7. **Desaceleração subsônica:** A compressão subsônica na seção do difusor é representada por pequenas compressões isentrópicas (indíce n) a partir de $x = L^{Shock}$ até x = L. O passo de cada iteração é de $\delta_P (\leq 10^4 Pa)$. Equações 2.59-2.61 são de inicialização desta etapa. Equações 2.62-2.72 pertencem a cada iteração realizada.

$$n = n + 1, \ x^{(n)} = L^{Shock}, \ P^{(n)} = P_{AS}, \ T^{(n)} = T_{AS}$$
 (2.59)

$$D^{(n)} = D_{AS}, \nu^{(n)} = \nu_{AS}, \ \delta_P = 10^4 Pa$$
 (2.60)

$$\overline{K}^{(n)} = \overline{K}_{AS}, \ \overline{H}^{(n)} = \overline{H}_{AS}, \ c^{(n)} = c_{AS}, \ Ma^{(n)} = Ma_{AS}$$
 (2.61)

₋ Início do Loop ₋

$$n \equiv n+1, \ P^{(n)} \equiv P^{(n-1)} + \delta_P$$
 (2.62)

$$Flash(P^{(n)}, \overline{S}_{AS}, \underline{Z}_{AS}) \rightarrow T^{(n)}, \overline{H}^{(n)}, \rho^{(n)}$$
 (2.63)

$$PEC - UOE(P^{(n)}, T^{(n)}, \underline{Z}_{AS}) \rightarrow c^{(n)}$$
 (2.64)

$$\overline{K}^{(n)} = \overline{E}_{AS} - \overline{H}^{(n)}, \nu^{(n)} = \sqrt{\frac{2\overline{K}^{(n)}}{M_{MAS}}}$$
(2.65)

$$Ma^{(n)} = \frac{\nu^{(n)}}{c^{(n)}}, \ D^{(n)} = \sqrt{\frac{4q_{AS}}{\pi . \nu^{(n)} . \rho^{(n)}}}, \ x^{(n)} = Lc + \frac{D^{(n)} - D_T}{2tan(\beta)}$$
 (2.66)

$$Se \ x^{(n)} < L - \delta_L \rightarrow Reveja \ \delta_P \ e \ x^{(n)} \ \& \ calcule \ as \ Eqs. \ 2.62 - 2.67. \ (2.67)$$

$$Se \ x^{(n)} > L + \delta_L \rightarrow Reduza \ \delta_P, \ n \equiv n - 1 \ \& \ calcule as Eqs. 2.62 - 2.67.$$

$$(2.68)$$

____Fim do Loop _____

$$P^{Discharge} = P^{(n)}, \ T^{Discharge} = T^{(n)}, \ \underline{Z}^{Discharge} = \underline{Z}_{AS}, \ F^{Discharge} = F_{AS}$$
 (2.69)

$$\overline{H}^{Discharge} = \overline{H}^{(n)}, \ \overline{S}^{Discharge} = \overline{S}(P^{(n)}, T^{(n)}, Z_{AS})$$
 (2.70)

$$\nu^{Discharge} = \nu^{(n)}, Ma^{Discharge} = Ma^{(n)}, \rho^{Discharge} = \rho^{(n)}$$
 (2.71)

$$Se L - \delta_L \leqslant x^{(n)} \leqslant L + \delta_L \quad \to \quad Pare.$$
 (2.72)

8. Finalização dos Cálculos: Equações 2.73 e 2.74 fornecem as propriedades da corrente de condensado (L + W) ejetada do SS. Equação 2.75 obtém as propriedades de estagnação da corrente condesada na pressão de descarga $(P^{Discharge})$. Por fim, as propriedades de descarga do gás e do condesado estagnado são enviadas para o flowsheet HYSYS (Equações 2.76 e 2.77).

$$F_{L+W} = F_L + F_W, \ P_{L+W} = P^{Discharge}, \ \underline{Z}_{L+W} = \frac{F_L \underline{Z}_L + F_W \underline{Z}_W}{F_L + F_W}$$
 (2.73)

$$\overline{H}_{L+W} = \left(\frac{F_L \overline{H}_L + F_W \overline{H}_W}{F_L + F_W}\right) + \left(\frac{F_L M_{MW} + F_W M_{MW}}{F_L + F_W}\right) \frac{\nu_{L+W}^2}{2} \qquad (2.74)$$

$$Flash(P_{L+W}, \overline{H}_{L+W}, \underline{Z}_{L+W}) \rightarrow T_{L+W}, \ \rho_{L+W}, \ \overline{S}_{L+W}$$
 (2.75)

Condensado
$$L + W$$
: F_{L+W} , T_{L+W} , P_{L+W} , \overline{Z}_{L+W} , \overline{H}_{L+W} , ρ_{L+W} , \overline{S}_{L+W} (2.76)

 $G\'{as\ tratado}:\ F^{Discharge},\ T^{Discharge},\ P^{Discharge},\ \underline{Z}^{Discharge},\ \overline{H}^{Discharge},\ \rho^{Discharge},\ \overline{S}^{Discharge}$

Capítulo 3

Metodologia

Todas as simulações foram realizadas utilizando o simulador de processos Aspen HYSYS V.10 (AspenTech, Inc). Esse software realiza os balanços de massa e energia, além de possuir uma vasta biblioteca de componentes, pacotes termodinâmicos e operações unitárias. Dois locais foram propostos para localização do SS: (i) após a coluna de absorção de OE (SS#1) e (ii) após a coluna de remoção de leves (SS#2).

3.1 Critérios de Convergência

O simulador Aspen HYSYS, atualmente, permite alterar os parâmetros de convergência apenas para as colunas do processo, para trocadores de calor e para a ferramenta de reciclo (AspenTech, 2017a). Demais informações sobre medidas dos erros da simulação não são fornecidas pela AspenTech (2017b). Para essas três operações, não foram alterados os parâmetros padrão de convergência, os quais variam com cada equipamento:

- Colunas (em geral):
 - (a) Máximo número de iterações: 1000;
 - (b) Erro relativo de equilíbrio (balanços de massa): 1^{-5} ;
 - (c) Erro relativo de calor (balanços de energia): 5^{-4} ;
 - (d) Solver: HYSIM Inside-Out (Método de solução adequado para a maioria dos problemas, segundo o simulador);
- Trocadores de calor:
 - (a) Máximo número de iterações: 25;
 - (b) Erros relativos (geral): 1^{-4}
- Ferramenta de reciclo:

- (a) Máximo número de iterações: 10;
- (b) Sensibilidades: 10;
- (c) Método de Aceleração: Wegstein com parâmetros de Acceleration Frequency $= 3, Q^{MAX} = 0, Q^{MIN} = -20, Acceleration Delay = 2$. Uma descrição detalha deste método é encontrada em Arman (1986);

As sensibilidades para a ferramenta de reciclo são definidas como um multiplicador para as convergências internas, i.e., se o erro relativo para a propriedade temperatura for de 0,01 e o multiplicador (sensibilidade) de 10, a diferença entre as temperaturas da corrente de entrada e saída é de no máximo 0,1°C (AspenTech, 2017c). Para demais propriedades os parâmetros de convergência interna são descritos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Tolerâncias Internas do Simulador HYSYS (Reproduzido de AspenTech (2017c))

Propriedade	Tolerância Interna	Unidade	Erro
Fração de Vapor	0,01	-	Absoluto
Temperatura	0,01	$^{\circ}\mathrm{C}$	Absoluto
Pressão	0,01	kPa	Absoluto
Vazão Molar	0,001	kgmol/s	Relativo
Entalpia	1	kJ/kgmol	Absoluto
Entropia	0,01	kJ/kgmol °C	Absoluto
Composição	0,0001	-	Absoluto

3.2 Premissas dos Projetos

O projeto convencional consiste na simulação do processo de oxidação direta alimentado por ar. Apesar de as descrições encontradas na literatura não descreverem a etapa de captura de CO₂ para esse processo, esta unidade foi simulada, visto que, atualmente, há metas de âmbito global para redução de emissões de CO₂ pelas indústrias (Skagestad *et al.*, 2017). Uma representação simplificada da planta convencional é apresentada na Figura 3.1. Duas propostas para captura de OE com SS foram testadas, ambas representadas na Figura 3.2. As capturas de tela das simulações se encontram no Apêndice A. Para estas simulações, foram adotadas as seguintes premissas:

- Pacote termodinâmico: Modelo de coeficiente de atividade NRTL-extendido para a fase líquida e Equação de Soave-Redlich-Kwong (SRK) para a fase vapor, como recomendado por Aryana (2008), excetuando-se as unidades de:

- (a) Captura de CO₂ (Processo Benfield): Modelo de coeficiente de atividade NRTL para eletrólitos (ENRTL) para a fase líquida e Equação de Estado de Redlich-Kwong (RK) para a fase vapor (Ooi, 2008);
- (b) Linha de compressão de CO₂: Equação de Estado de Peng-Robinson para ambas as fases (Ooi, 2008);
- (c) Equipamentos SS: Equação de Estado de Peng-Robinson para ambas as fases (Brigagão *et al.*, 2019);
- Estado Estacionário;
- Equações cinéticas heterogêneas providas pelo trabalho de Petrov et al. (1985):
 - (a) Reação de oxidação parcial:

$$r_1 = \frac{K_1 P_{C_2 H_4} P_{O_2}}{1 + K_3 P_{O_2} + K_4 P_{C_2 H_4}}$$
(3.1)

(b) Reação de oxidação total:

$$r_2 = \frac{K_2 P_{C_2 H_4} P_{O_2}}{1 + K_3 P_{O_2} + K_4 P_{C_2 H_4}}$$
(3.2)

Em que P_i refere-se a pressão parcial do composto i e K_i representa constantes dadas pela Equação 3.3 e de valores apresentados na Tabela 3.2:

$$K_i = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{3.3}$$

Tabela 3.2: Valores para cálculo das constantes (Reproduzido de Petrov *et al.* (1985)).

Constante	k_0	$E_a (\mathrm{kJ} \mathrm{mol}^{-1})$
$\overline{K_1}$	13,53	33836,01
K_2	2253,00	$56730,\!86$
K_3	0,0004507	$30869,\!55$
K_4	0,0051330	$33041,\!05$

- Extensão da reação de oxidação consecutiva desprezada (Petrov et al., 1985);
- Etapa reacional sem o uso de promotores, já que as equações cinéticas não abrangem o uso de promotores;
- Desprezada a etapa de purificação para alimentação de ar;

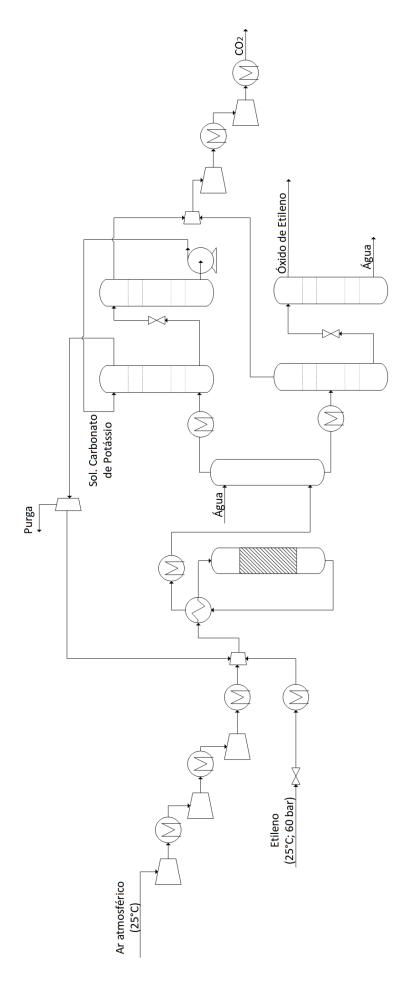


Figura 3.1: Diagrama Simplificado da Simulação do Processo Convencional

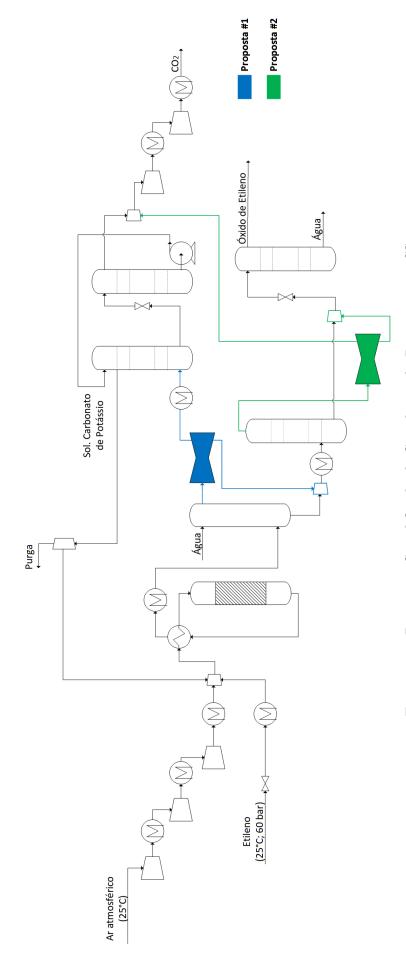


Figura 3.2: Diagrama Simplificado da Simulação do Processo com SS

- A fração da corrente de reciclo purgada é de 35%, valor obtido após uma série de tentativas e erros para se obter a composição desejada para corrente de alimentação do reator;
- As temperaturas de entrada e saída de correntes de água de resfriamento são, respectivamente, de 35°C e 50°C (Turton *et al.*, 2012);
- As condições da corrente de etileno alimentadas ao processo são 25°C e 60 bar;
- As condições da corrente de ar alimentadas ao processo são 25°C e 1,013 bar (Brigagão *et al.*, 2019);
- Após a mistura das correntes de etileno, ar e reciclo, a corrente de alimentação ao reator assumiu a seguinte composição, condizentes com o trabalho de Rebsdat e Mayer (2001):

Tabela 3.3: Composição da Corrente de Alimentação do Reator

Molécula	Unidade	Valor
C_2H_4	% vol	10,89
C_2H_4O	% vol	0,00
$\rm H_2O$	% vol	1,44
CO_2	% vol	1,04
N_2	% vol	77,91
O_2	% vol	8,73

3.3 Dimensionamento do Reator

Na Tabela 3.4, são apresentadas faixas de valores para as especificações de construção do reator de oxidação obtidas dos trabalhos de revisão de Rebsdat e Mayer (2001) e Nawaz (2016). Para determinação dos parâmetros deste trabalho, foi feita uma breve revisão de especificações utilizadas na literatura para modelagem do reator utilizando um simulador de processos (Tabela 3.5). O trabalho de Aryana (2008) apresenta uma modelagem para o reator de uma planta real da companhia *Huntsman Corporation Australia*; os demais trabalhos consultados não apresentam uma justificativa para os valores especificados.

Com o aumento do comprimento do reator e o número de tubos utilizados, espera-se um aumento na conversão de etileno em OE e $\rm CO_2$. Na Figura 3.3, podese observar que o aumento na vazão molar de OE é superior ao da vazão de $\rm CO_2$ produzido com o aumento do comprimento do reator, \pm 6,0 contra \pm 2,0 kg. O

Tabela 3.4: Faixa de Valores para as Especificações de Construção do Reator (Reproduzido de Rebsdat e Mayer (2001) e Nawaz (2016)).

Especificação	Unidade	Faixa de Valores
Números de Tubos	-	5.000* - 25.000
Diâmetro Interno dos Tubos	mm	20 - 50
Comprimento do Reator	\mathbf{m}	6 - 13
Diâmetro do Casco do Reator	m	2,5 - 7
Temperatura de Operação	$^{\circ}\mathrm{C}$	200 - 300
Pressão de Operação	bar	10 - 30

^{*}Para Nawaz (2016), a faixa de valores para um reator industrial é de 12.000 - 24.000.

mesmo pode ser observado com o aumento no número de tubos, \pm 8,0 contra \pm 4,0 kg (Figura 3.4).

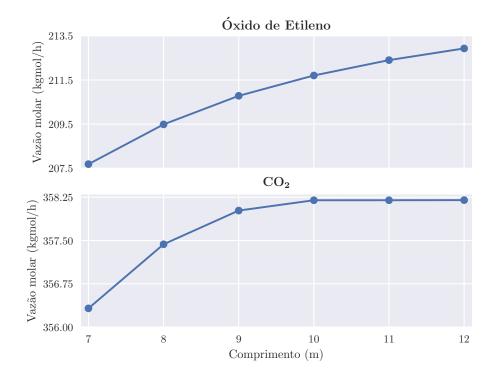


Figura 3.3: Variação da Vazão Molar de Óxido de Etileno e CO_2 com o Comprimento do Reator

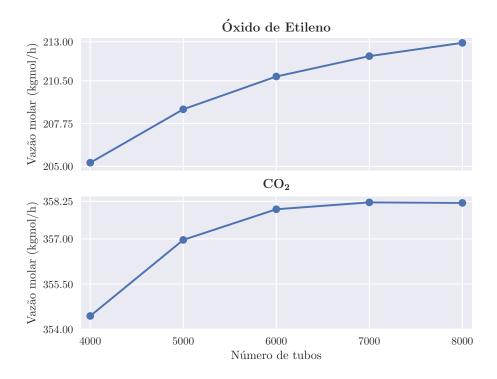


Figura 3.4: Variação da Vazão Molar de Óxido de Etileno e CO_2 com o Número de Tubos (Comprimento do Reator = 12 m)

Para compensar o uso de apenas um reator na simulação, e não um conjunto de reatores em paralelo, os parâmetros de dimensionamento foram determinados como sendo os valores máximos dentre os artigos consultados (Tabela 3.5) ou um valor próximo ao máximo encontrado. O valor da espessura da parede dos tubos foi de 5,0 mm, especificação encontrada apenas no trabalho de Peschel *et al.* (2012).

Tabela 3.5: Parâmetros de Dimensionamento do Reator

Autor	Número de tubos	Diâmetro (m)	Comprimento (m)
Lou et al. (2006)	6848	0,040	11,60
Rahimpour et al. (2011)	5523	-	8,70
Nawaz (2016)	1	0,038	10,00
Barbosa et al. (2007)	4000	0,040	12,00
Aryana (2008)	7750	-	7,35
Presente trabalho	8000	0,040	12,00

Os parâmetros utilizados na caracterização do catalisador e uma breve revisão dos valores disponíveis na literatura estão dispostos na Tabela 3.6. Os parâmetros utilizados neste trabalho são uma média dos valores encontrados nos demais trabalhos. Na determinação da densidade, a média encontrada excluiu o valor apresentado por Nawaz (2016) por este diferir em mais de 100% dos demais.

A faixa de valores para a temperatura de operação do reator é de 200 - 300°C.

Tabela 3.6: Parâmetros de Caracterização do Catalisador

Autor	Diâmetro (m)	Densidade $(kg m^{-3})$	$(kJ kg K^{-1})$	Fração Vazia
Rahimpour et al. (2011)	0,00774	890	1,0	0,50
Nawaz (2016)	0,00440	1800	1,0	$0,\!50$
Barbosa et al. (2007)	0,00800	850	-	-
Aryana (2008)	0,00500	880	-	$0,\!45$
Presente trabalho	0,006070	880	1,0	$0,\!50$

Porém, segundo Moudgalya e Goyal (1998), reações conduzidas à temperatura próxima de 200°C apresentam uma alta seletividade, mas uma baixa taxa de reação e, consequentemente, baixa conversão. Para temperaturas acima de 270°C, favorecese a conversão de etileno em CO₂. Portanto, industrialmente, as reações são conduzidas entre 220 e 270°C. Neste trabalho, adotou-se a temperatura de 230°C para a corrente de alimentação e pressão de 23 bar.

3.4 Dimensionamentos de Colunas

Neste subcapítulo, são apresentadas as variáveis de construção e de funcionamento das operações unitárias envolvendo o uso de colunas de separação.

3.4.1 Coluna de Absorção de Óxido de Etileno

Nesta etapa, faz-se imprescíndivel que todo OE produzido seja removido da mistura de gases efluente do reator no intuito de que este não retorne a unidade reacional e seja oxidado. Portanto, utiliza-se a absorção física com água em altas pressões, operação satisfatoriamente eficiente na captura do OE (Peschel et al., 2012). Apenas duas descrições sobre a coluna de absorção foram encontradas dentre os trabalhos analisados. Na Tabela 3.7 estão descritos os dimensionamentos utilizados em ambos trabalhos.

Tabela 3.7: Especificações da Coluna Absorvedora de Óxido de Etileno

Especificação	Unidade	Lou et al. (2006)	Aryana (2008)
Interior da coluna	-	Recheada	Recheada
Número de estágios	-	10	10
Pressão de Operação	bar	33,30	19,60
Temperatura - Água	$^{\circ}\mathrm{C}$	-	30,00
Temperatura - Gás	$^{\circ}\mathrm{C}$	$46,\!11$	106,00

A divergência entre os dois trabalhos se dá na temperatura de alimentação do

gás e na pressão de operação da coluna. Na Figura 3.5, pode-se observar que a massa de OE absorvida aumenta com o aumento da pressão e decresce com a elevação da temperatura. A melhor condição de operação da coluna é na pressão de 26 ou 30 bar e temperatura de 50°C; entretanto, o uso desses valores de pressão requer a inserção de um compressor extra. A fim de não elevar os custos operacionais, optou-se por operar a coluna na pressão de 22 bar e temperatura de alimentação do gás de 50°C.

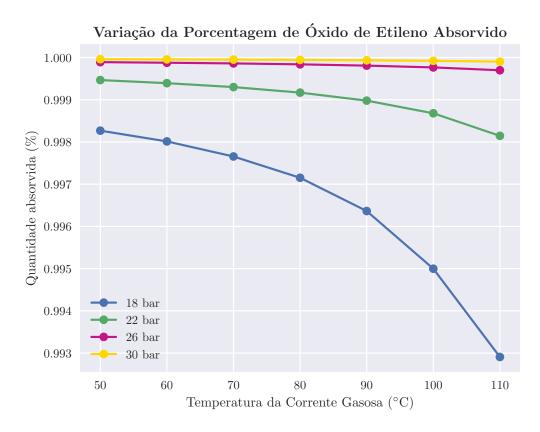


Figura 3.5: Variação da Porcentagem de Óxido de Etileno Absorvido com a Temperatura e Pressão

Além desses parâmetros, o simulador HYSYS permite a configuração interna da coluna e fornece automaticamente o valor de seu diâmetro. Baseado nas configurações de Aryana (2008), definiu-se como tipo de recheio: *Mellapak 250X* (*Standard material*) e altura da seção recheada de 10 m. O diâmetro obtido pelo simulador foi de 2,23 m.

3.4.2 Colunas da Unidade de Captura de CO_2

A patente do processo Benfield (Benson, 1969) aponta as faixas das condições de operação das colunas absorvedora e regeneradora, as quais são apresentadas na Tabela 3.8. Além desses parâmetros, a patente disserta sobre a solução de carbonato de potássio a ser empregada, esta deve possuir uma concentração em

peso de carbonato entre 15 e 45%. O uso de promotores na solução é dado como opcional, mas, caso seja utilizado, a preferência é por etanolaminas.

Tabela 3.8: Condições operacionais do processo Benfield (Reproduzido de Benson (1969)).

Especificação	Unidade	Torre absorvedora	Torre Regenaradora
Pressão de Operação	bar	17,0 - 100,0	≤ 1,0
Temperatura de Operação	$^{\circ}\mathrm{C}$	100,0 - 200,0	-
Configuração interna	-	Preferencialmente Recheio	Recheio / Pratos

Não há unanimidade na literatura quanto às melhores condições para condução do processo, vide a Tabela 3.9. O artigo de Smith *et al.* (2012) utiliza condições fora das faixas de especificação descritas na patente Benfield e apresenta resultados satisfatórios. Neste trabalho, não se almejou a completa remoção de CO₂ da corrente gasosa efluente da torre absorvedora. Essa corrente segue para a linha de reciclo após o tratamento, e para se obter as frações descritas na Tabela 3.3, é preciso que parte do CO₂ retorne.

Tabela 3.9: Condições Operacionais da Coluna Absorvedora

Especificação	Unidade	Rahimpour (2004)	Ooi (2008)	Altway et al. (2015)	Smith $et~al.~(2012)$
Pressão de operação	bar	-	70	33	7
Temperatura do gás	$^{\circ}\mathrm{C}$	115	38	89	50
Temperatura da solução	$^{\circ}\mathrm{C}$	128	111	70	85
Recheio	-	$Metal\ Mini \ Rings$	-	IMTP	SMR
Concentração da solução	$\% p/p \ K_2 CO_3$	37	27	27	30

Buscou-se operar as colunas em condições dentro das faixas descritas na Tabela 3.8. Para a coluna de absorção, condicionou-se a pressão de operação de 20 bar e as temperaturas do solvente e do gás de 140°C e 60°C, respectivamente, foram adotadas. Apesar da temperatura do gás estar abaixo da recomendada, a maioria dos estágios operou dentro da faixa (Tabela 3.10). O solvente foi definido como uma solução de carbonato de potássio com concentração de 30% em peso de carbonato, como recomendado por Borhani et al. (2015). Sem o uso de promotores na solução, utilizou-se uma Capture Ratio de 7,6 para definir a quantidade necessária de solvente e obter a massa de CO₂ reciclada desejada.

Tabela 3.10: Perfis de temperaturas das colunas

	Coluna Absorvedora	Coluna Regeneradora
Estágio	Tempera	atura °C
Condensador	-	67,94
1	129,46	98,11
2	120,60	98,57
3	114,28	98,92
4	109,81	99,27
5	106,27	99,61
6	103,10	99,95
7	99,87	100,29
8	96,08	100,62
9	90,94	100,95
10	82,08	104,71
Reboiler	-	112,38

Não foram encontradas descrições detalhadas para operação da coluna regeneradora. Dessa forma, decidiu-se operá-la em temperatura próxima a da coluna absorvedora (com a solução rica em $\rm CO_2$ alimentada a $124^{\circ}\rm C$ e pressão atmosférica). Todo o $\rm CO_2$ absorvido foi dessorvido com perda de 7% de água da solução.

3.4.3 Colunas da Unidade de Purificação de Óxido de Etileno

O efluente de fundo da coluna absorvedora é uma corrente de água com gases absorvidos, sendo OE o principal constituinte. A unidade de purificação é composta por duas colunas de destilação: na primeira, a água, juntamente com OE, é separada dos demais gases leves e, na segunda, o OE é dessorvido da fase aquosa. Para a coluna de separação de leves, utilizou-se como referência as condições apresentadas por Lou et al. (2006). Para a coluna de dessorção, os parâmetros foram retirados do trabalho de Mello (2010) e da patente de Bessling et al. (1997). Não foram encontradas referências adicionais para comparação dos valores.

A coluna de remoção de gases leves opera em condições de alta pressão e temperatura (Tabela 3.11). Como a coluna absorvedora opera a 22 bar, optouse por conduzir essa coluna de destilação na pressão de 21,7 bar, valor inferior ao apresentado por Lou et al. (2006). Apesar disso, a coluna simulada cumpriu o serviço com perda inferior a 1% de OE. Internamente, configurou-se como uma coluna de 20 pratos do tipo Sieve. Dadas essas configurações, o simulador retornou o valor de

1,80 m para o diâmetro interno.

Tabela 3.11: Condições Operacionais das Colunas de Purificação

		Coluna de Separação de Leves		0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0		Água
Parâmetro	Unidade	Lou et al. (2006)	Presente trabalho	Mello (2010) Bessling et al. (1997)	Presente trabalho	
Número de Estágios	-	15	20	12 - 56	50	
Pressão de Operação	bar	30,00	21,70	5,00	4,00	
Temperatura de Operação	$^{\circ}\mathrm{C}$	161,00	180,00	94,00	$72,\!54$	
Configura Interna	-	Pratos	Pratos	Pratos	Pratos	

Para a coluna de separação de OE e água, Mello (2010) ressalta que essa coluna opera em pressões inferiores a 5 bar e a altas temperaturas. Bessling et al. (1997) atesta que, para uma eficiente separação, a carga deve ser alimentada em, pelo menos, a uma altura de doze pratos acima da seção de fundo da coluna. Portanto, na simulação realizada a carga foi alimentada ao prato de número 24, sendo 23 pratos acima.

3.5 Dimensionamento do Separador Supersônico

O dimensionamento completo de um separador SS consiste na determinação dos:

- Diâmetros de entrada (D_I) , da garganta (D_T) e saída (D_O) ;
- Comprimentos da seção convergente (L_C) e divergente (L_D) ;
- Comprimento até o frontal de choque normal (L^{Shock}) e da extensão da seção divergente $(L^{Diffuser})$;
- Ângulos da seção convergente (α) e divergente (β) ;

A extensão de operação unitária desenvolvida por Arinelli et al. (2017) requer apenas quatro destes nove parâmetros: D_I , D_O , α e β . O número de Mach na condição de choque (Ma^{Shock}) também é definido pelo usuário. Opcionalmente, pode ser informado a quantidade de unidades de SS operando em paralelo. As demais variáveis são calculadas automaticamente pela extensão.

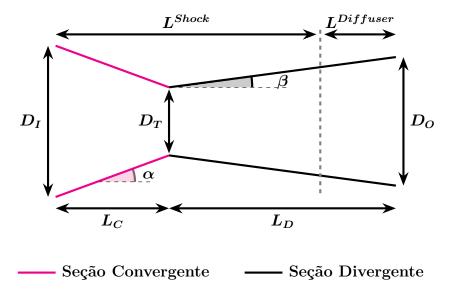


Figura 3.6: Parâmetros de Dimensionamento do Separador Supersônico.

Para determinação das dimensões, partiu-se dos valores adotados no trabalho de Arinelli et al. (2017). Caso não fosse obtida a convergência nos cálculos com os valores inseridos, a extensão emitia um aviso orientando qual parâmetro devia ter o seu valor ajustado. Após uma série de ajustes, foram determinados os valores apresentados na Tabela 3.12.

Tabela 3.12: Parâmetros do Separador Supersônico

Especificação	Unidade	Arinelli et al. (2017)	SS #1	SS #2
Diâmetro de Entrada	m	0,10	0,11	0,01
Diâmento de Saída	m	0,08	0,09	0,01
Ângulo de Convergência	graus	12,67	12,67	12,67
Ângulo de Divergência	graus	2,66	2,66	2,66
Ma^{Shock}	-	2,00	1,5	2,00

O tamanho encontrado para o SS#1 é similar ao utilizado por Arinelli et al. (2017). Entretanto, para o SS#2, o dimensionamento encontrado apresentou valores discrepantes aos demais (Tabela 3.12) para os diâmetros de entrada e saída. O projeto de um SS é dependente do número de Mach de entrada (Equações 2.6 e 2.9). Uma forma de alterar Ma^{Inlet} , sem mudar as propriedades (pressão, temperatura e vazão) da corrente de entrada, é ajustar o diâmetro de entrada do SS, para o SS#1 deveria se aumentar o diâmetro até atingir a convergência. Porém, esse é um processo de tentativa e erro, o qual pode demandar um número elevado de tentativas. Portanto, se aceitou o primeiro conjunto de parâmetros que resultou na convergência da extensão.

3.6 Análise Econômica

A estimação de custos e do fluxo de caixa anual foi feita com a ferramenta CAPCOST, conforme proposta por Turton et al. (2012). Na subseção 3.6.1, estão apresentadas as equações de estimação e, na subseção 3.6.2, são discutidas variações nos preços de compra e venda dos insumos e produtos. Por fim, as premissas econômicas são apresentadas na subseção 3.6.3.

3.6.1 Custos Operacionais

Segundo Turton et al. (2012), o custo total operacional de uma planta sem a taxa de depreciação (COM_d) pode ser estimado pela Equação 3.4, a qual faz uso de cinco variáveis:

- Investimento fixo (FCI)
- Custos com mão-de-obra (C_{OL})
- Custos com utilidades (C_{UT})
- Custos com tratamento de rejeitos (C_{WT})
- Custos com matéria-prima (C_{RM})

$$COM_d = 0,18FCI + 2,73C_{OL} + 1,23(C_{UT} + C_{WT} + C_{RM})$$
(3.4)

O cálculo do FCI é função de duas variáveis adicionais: Custo de equipamento (C_{BM}^0) e Fator de correção (F_{BM}) . O valor de C_{BM}^0 é dependente do equipamento e é calculado em uma condição de referência. Para o fator de correção, o valor é dependente do material, do design e das condições operacionais do equipamento. Os custos que compõe o FCI, como despesas de contingência e inesperadas, são estimados como 50% do somatório dos custos de equipamento. Estas variáveis são descritas detalhadamente no capítulo 7 de Turton $et\ al.\ (2012)$. Para este trabalho, podem ser ressaltadas as seguintes equações:

$$C_{BM} = C_{BM}^0 F_{BM} \tag{3.5}$$

$$FCI = 1,18 \sum_{i=1}^{N_{EQ}} C_{BM_i} + 0,5 \sum_{i=1}^{N_{EQ}} C_{BM_i}^0$$
(3.6)

Em que C_{BM} é o custo de equipamento instalado e N_{EQ} é o número de equipamentos da planta.

Os custos com mão-de-obra C_{OL} são estimados pelas Equações 3.7 e 3.8, em que N_{OL} é o número de operários necessários por turno de operação e C_{IA} é o custo de um operário por ano. Os equipamentos considerados para cálculo de N_{OL} são: compressores, trocadores de calor, colunas e reatores.

$$N_{OL} = (6, 29 + 0, 23 \sum Equipamentos)^{0,5}$$
 (3.7)

$$C_{OL} = 4,5N_{OL}C_{IA} (3.8)$$

3.6.2 Custo de Matérias-Primas e Preços de Vendas

Para o processo de oxidação direta com ar, a matéria-prima principal é etileno. O custo com ar poderia ser expresso como os custos para purificação do volume de ar necessário. Entretanto, neste trabalho, a etapa de purificação foi desprezada, assim como seu custo. Além do etileno, há custos menores com água utilizada para make-up da água perdida durante a regeneração da solução de carbonato de potássio na unidade de captura de CO₂. O valor do custo com a água de make-up e da eletricidade são explicitados na Tabela 3.13.

Tabela 3.13: Preços para a Análise Econômica

Matérias-Primas e Produtos							
Material	Unidade	Valor	Fonte				
Etileno	US\$/kg	0,700	Abou Shama e Xu (2018)				
Água	US\$/kg	0,011	OECD (2010)				
Óxido de Etileno	US\$/kg	1,740	Abou Shama e Xu (2018)				
CO_2	US\$/kg	0,003	Machado et al. (2018)				
Utilidades							
Água de Processo	US\$/kJ	2,12E-07	Abou Shama e Xu (2018)				
Eletricidade	US\$/kWh	0,070	EIA				

O preço do etileno ao longo dos meses apresenta comportamento volátil. Ao longo dos anos, essa volatilidade se torna mais expressiva, como pode ser observado na Figura 3.7. Essa volatilidade é influenciada pelas demandas de etilenoglicóis e polietileno, mas o principal fator de impacto são as variações no mercado de etano. Crises econômicas e imprevistos climáticos são outros fatores de menor impacto (ICIS, 2018). Dados recentes para as variações no preço de OE não estão disponíveis para acesso público. Segundo a variação do preço de OE entre os anos de 1990 e 2012 (Figura 3.8), pode-se perceber que o preço de OE não oscila de maneira tão expressiva como o preço de etileno, exceto pelo pico no ano de 2008. Curme e

Johnston (1952) afirmam que o preço de venda de OE é influenciado, intensivamente, pelo mercado do seu principal derivado, o etilenoglicol. Apesar de na Figura 3.8 estar explicitada a variação do preço do monoetilenoglicol asiático, é possível observar um comportamento similar na variação dos preços.

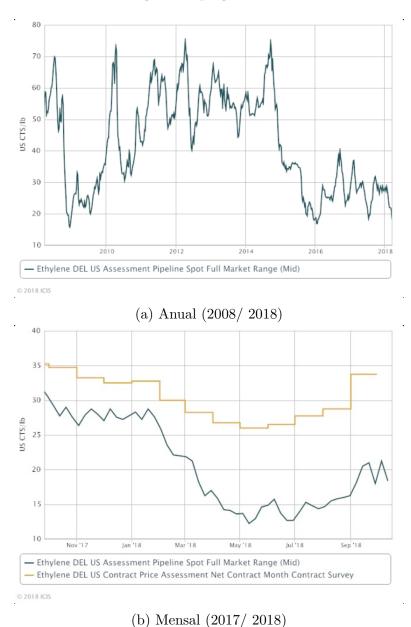


Figura 3.7: Variação do preço de Etileno ao longo do tempo (Reproduzido de ICIS (2018)).

Dada a falta de valores atualizados para o preço de OE, adotou-se os propostos por Abou Shama e Xu (2018) (Tabela 3.13) para a análise econômica (os valores referem-se ao preço das *commodities* em setembro de 2017, segundo o autor). O preço de venda de CO_2 foi retirado do trabalho de Machado *et al.* (2018). Como forma de simular as variações no preço de etileno e OE, fez-se uma análise de sensibilidade variando os valores de compra de etileno e venda de OE. Adicionalmente, o preço

de venda de CO_2 também foi variado, os demais permaneceram iguais ao da análise econômica. Na Tabela 3.14 são apresentados todos os cenários econômicos.

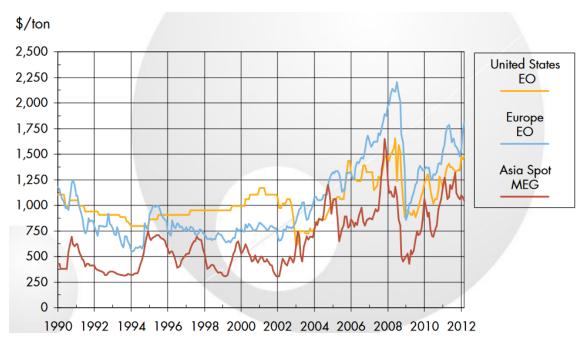


Figura 3.8: Variações no Preço de Óxido de Etileno (Reproduzido de Hodgkinson (2012)).

Tabela 3.14: Cenários para a Análise da Sensibilidade Econômica

Material	Unidade	Variação #1	Variação #2	Variação #3	Variação #4
Etileno	US\$/kg	0,330	0,430	0,520	0,710
Óxido de Etileno	US\$/kg	1,500	1,700	1,900	2,100
CO2	US\$/kg	0,007	0,014	0,021	0,028

3.6.3 Premissas Econômicas

As seguintes premissas foram adotadas na análise econômica:

- CEPCI igual a 574, referente a setembro de 2017, retirado de ChemEngOnline (2017);
- Dois anos para construção da planta;
- Distribuição do investimento inicial como: 60% para o primeiro ano de construção e 40% para o segundo;

- Horizonte de 20 anos para operação da planta, como utilizado por Barecka *et al.* (2017);
- 8322 horas de trabalho por ano, o qual é o valor padrão utilizado pela ferramenta CAPCOST;
- Taxa de Imposto de Renda de 34%, como adotado por Brigagão et al. (2019);
- Taxa Mínima de Atratividade (TMA) de 8%;
- Depreciação linear de 10% do FCI, como adotado por Brigagão et al. (2019);
- Não há valor residual;
- O cálculo do preço do SS foi baseado no de Machado et al. (2012) com deflação do preço pela vazão alimentada e pela pressão de trabalho, conforme os seguintes cálculos:

$$C_{SS}(USD) = (C_{Machado}(USD)) * \left(\frac{F_{SS}}{F_{Machado}}\right)^{0.6} \left(\frac{P_{SS}}{P_{Machado}}\right)^{0.6}$$
(3.9)

Em que C_{SS} , F_{SS} e P_{SS} referem-se ao custo do SS, a vazão e a pressão da corrente de entrada, respectivamente. As variáveis $C_{Machado}$, $F_{Machado}$ e $P_{Machado}$ referem-se aos valores presentes no artigo de Machado et al. (2012). O expoente de deflação 0,6 é o valor recomendado por Turton et al. (2012). Portanto, para o SS#1 e para o SS#2 têm-se os seguintes valores:

$$F_{Machado} = 6.000.000 \ (m^3/d) * \left(\frac{1 \ dia}{24 \ horas}\right) = 250.000 \ (m^3/h)$$
 (3.10)

$$C_{SS\#1} = 6.071.100 * \left(\frac{7.312 \ m^3/h}{250.000 \ m^3/h}\right)^{0.6} \left(\frac{21 \ bar}{80 \ bar}\right)^{0.6} = \$326.890, 80$$
 (3.11)

$$C_{SS\#2} = 6.071.100 * \left(\frac{9,785 \ m^3/h}{250.000 \ m^3/h}\right)^{0,6} \left(\frac{21 \ bar}{80 \ bar}\right)^{0,6} = \$6.170,60$$
 (3.12)

3.7 Parâmetros de Avaliação dos Resultados

3.7.1 Reator

O desempenho do reator foi avaliado utilizando os três seguintes parâmetros:

1. Conversão

$$Conversão(z) = \frac{F_0^{Etileno} - F_z^{Etileno}}{F_0^{Etileno}}$$
(3.13)

2. Seletividade

$$Seletividade(z) = \frac{F_0^{OE} - F_z^{OE}}{F_0^{CO_2} - F_z^{CO_2}}$$
(3.14)

3. Rendimento

$$Rendimento(z) = Conversão(z) * Seletividade(z)$$
 (3.15)

Em que z representa a posição no comprimento do reator, F_0^i representa a vazão molar de alimentação do componente i e F_z^i representa a vazão molar na posição z do componente i.

O simulador HYSYS fornece resultados para acompanhamento das vazões de Etileno, OE e CO_2 ao longo do reator. A modelagem matemática para obtenção destes resultados não é disponibilizada pela AspenTech. Como o enfoque deste trabalho não é a modelagem do reator, não foi feito o desenvolvimento de uma modelagem para comparação dos resultados. Porém, uma modelagem unidimensional, assim como a adotada pelo HYSYS, para o reator multitubular de fabricação de OE pode ser encontrada no trabalho de Barbosa et~al.~(2007).

3.7.2 Análise Econômica

Para a análise econômica e análise de sensibilidade econômica, os processos foram comparados em relação aos seguintes parâmetros:

- Valor Presente Líquido (VPL): Consiste em trazer todos os valores estimados de fluxo de caixa para o presente. Caso a soma destes junto ao investimento inicial resulte em um valor negativo, o projeto é dito como econômicamente inviável;
- Taxa Interna de Retorno (TIR): É a taxa para a qual o VPL é zerado; em sua essência demonstra o rendimento de um projeto. Um dos parâmetros utilizados para se determinar a viabilidade econômica do processo é o valor da TIR ser superior ao valor da TMA (se TIR > TMA, o processo é economicamente viável).
- Tempo de *payback*: Tempo decorrido até que o processo se pague por completo, i.e. tempo decorrido até que o fluxo de caixa se iguale a zero;

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Reator

Ao final da etapa reacional, a vazão mássica de OE produzido foi de 9380,44 kg/h, o que corresponde a 212,93 kgmol/h. Na Figura 4.1, são apresentadas as vazões molares de etileno, OE e CO₂, sendo que este último é o principal subproduto indesejado. Apesar de a vazão de CO₂ ser superior, a seletividade em relação a OE se manteve aproximadamente constante a 68,42% ao longo do reator, como pode ser visto na Figura 4.2. A extensão (ou grau de avanço) da reação de oxidação parcial foi de 212,9 kgmol/h (57,75%) e a de oxidação total foi de 154,8 kgmol/h (42%).

Segundo Nawaz (2016), para que a seletividade se mantenha próxima a 80-90%, deve-se limitar a conversão de etileno. Neste trabalho, a conversão não foi limitada, o que resultou no consumo total aproximado da matéria-prima, justificando a seletividade abaixo de 70%. Para se limitar a conversão, seria necessário o uso de múltiplos reatores seguidos de colunas de absorção. A etapa posterior de absorção serve para que o OE formado não seja oxidado no reator seguinte. Visto esses resultados e como o rendimento da reação é dado pelo produto da conversão pela seletividade, o rendimento médio obtido ao longo do reator foi de 60,63%.

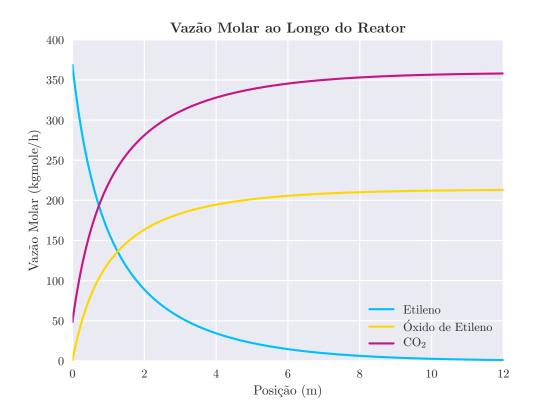


Figura 4.1: Vazão Molar ao Longo do Comprimento do Reator

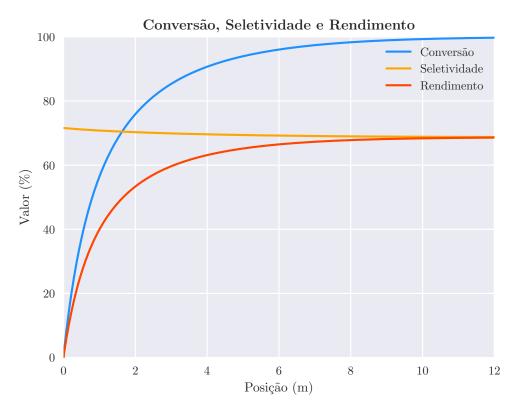


Figura 4.2: Conversão, Seletividade e Rendimento ao Longo do Comprimento do Reator

4.2 Separadores Supersônicos

Como apresentado no subcapítulo 3.2, duas propostas foram feitas para utilização do separador SS ao longo do processo. A primeira seria após a torre de absorção de OE (SS#1), com a corrente de topo sendo alimentada ao separador para captura da massa de OE não absorvida. Essa corrente é composta majoritariamente por nitrogênio e, de uma vazão de 6123,62 kgmole/h, apenas 0,1139 kgmole/h correspondem a OE. As condições detalhadas desta corrente são apresentadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Condições da Corrente de Topo da Coluna Absorvedora

Parâmetro	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Fração de Vapor
Valor	Valor 29,48		1,00
Componente	Componente Vazão Molar (kgmole/h)		Vazão Mássica (kg/h)
Etileno	0,963	1,57E-04	27,024
Óxido de Etileno	0,114	1,86E-05	5,017
Água	14,016	$2,\!29\text{E-}03$	$252,\!507$
CO_2	352,251	5,75E-02	$15.502,\!452$
Nitrogênio	5.558,021	9,08E-01	155.696,853
Oxigênio	198,255	3,24E-02	$6.344,\!169$

Com essas condições de alimentação, após a passagem pelo SS, nenhuma fração de OE foi recuperada na corrente de condensados. Para facilitar a condensação, optou-se por diminuir a temperatura da corrente gasosa gradualmente e verificar a fração recuperada. Os resultados dessa variação são apresentados na Figura 4.3. Apenas para uma temperatura de alimentação de -40 °C foi possível a recuperação parcial do OE. Nessa condição, a menor temperatura obtida na operação do SS foi de -103,2°C e a perda de pressão foi de 1,46 bar.

Dadas essa condição criogênica, a qual é inferior ao ponto de congelamento de CO_2 (-56,75°C), admitiu-se essa proposta como inviável. Além disso, para que a corrente condensada fosse encaminhada para a coluna de purificação, seria necessário recuperar pressão e elevar a temperatura até 180 °C. Ainda, para a captura de 4,70 kg/h de OE, capturou-se 2020,46 kg/h de CO_2 , o que seria uma carga excedente de impurezas para o serviço da coluna.

Para esta de unidade SS, os parâmetros geométricos utilizados foram: ângulo de convergência igual a 12.67° e de divergência a 2.66°, e diâmetros de entrada e saída de 0,11 e 0,09 m, respectivamente. O número de separadores em paralelo foi de 2,0

e o número de Mach de choque (Ma^{Choque}) de 1,5. Também foi testado o valor de 1,3 para Ma^{Choque} . Para a temperatura de -40°C recuperou-se 0,67 kg/h com perda de pressão de 0,46 bar.

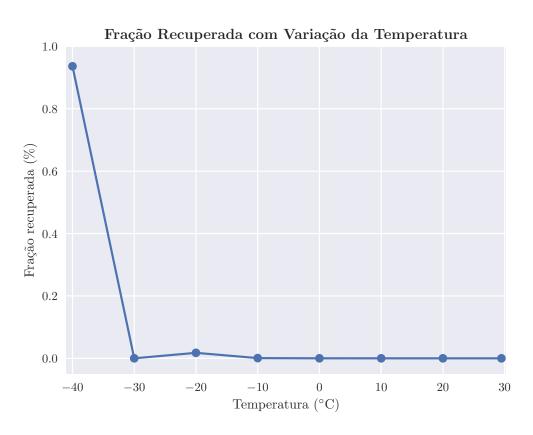


Figura 4.3: Fração Recuperada ao Variar a Temperatura de Alimentação

A segunda proposta (SS#2) foi implementar o separador após a primeira coluna de purificação para captura da fração de OE perdido na corrente de topo desta. As condições dessa corrente estão apresentadas na Tabela 4.2. Em um primeiro momento, não se alterou as condições da corrente (Tabela 4.2) para a alimentação ao SS. Verificou-se que, após a simulação da operação, o SS é capaz de recuperar 40,64 kg/h de OE, o que corresponde a 60,95% da massa que originalmente seria perdida (66,67 kg/h). O não ajuste da pressão e/ou temperatura da corrente torna a operação sem custo algum, diferentemente do SS#1. A corrente condensada é composta principalmente por OE, sendo, aproximadamente, 5,24 kg/h de impurezas (5,22 kg/h apenas de CO₂). Na Tabela 4.3 são apresentadas as especificações das correntes de condensado e de gás obtidas ao final do processo.

Tabela 4.2: Condições da Corrente de Topo da Coluna de Separação de Leves

Parâmetro	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Fração de Vapor	
Valor	41,17	21,00	1,00	
Componente	Vazão Molar (kgmole/h)	Fração molar	Vazão Mássica (kg/h)	
Etileno	0,000	3,02E-05	0,008	
Óxido de Etileno	1,514	1,68E-01	66,679	
Água	0,000	4,88E-05	0,008	
CO_2	5,812	$6,\!46 ext{E-}01$	255,795	
Nitrogênio	1,479	1,64E-01	41,434	
Oxigênio	0,190	2,11E-02	6,076	

Tabela 4.3: Condições da Corrente de Condensados e de Gás Tratado

Corrente Condensada					
Parâmetro	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Fração de Vapor		
Valor	29,91	11,93	0,0		
Componente	Vazão Molar (kgmole/h)	Fração molar	Vazão Mássica (kg/h)		
Etileno	0,00000	2,20725E-06	0,00006		
Óxido de Etileno	0,92248	8,85338E-01	40,63904		
Água	0,00041	3,91601E-04	0,00735		
CO2	0,11864	1,13859E- 01	5,22112		
Nitrogênio	trogênio 0,00031		0,00864		
Oxigênio	0,00012	1,13014E-04	0,00377		
	Corrente de Gá	is Tratado			
Parâmetro	Temperatura (°C)	Pressão (bar)	Fração de Vapor		
Valor	90,39	11,93	1,0		
Componente	Vazão Molar (kgmole/h)	Fração molar	Vazão Mássica (kg/h)		
Etileno	0,00027	3,38819E-05	0,00756		
Óxido de Etileno	0,59110	7,43193E-02	26,04030		
Água	0,00003	3,93961E-06	0,00056		
CO2	5,69360	7,15859E-01	250,57345		
Nitrogênio	1,47877	1,85927E-01	41,42486		
Oxigênio	0,18975	2,38573E-02	6,07198		

Nas Figuras 4.4-4.10 são apresentados os comportamentos das variáveis ao longo do eixo axial do SS. A Figura 4.4 é um mapa destes comportamentos destacandose os comprimentos característicos (L_C , L_D , L^{Shock}) do SS. Os valores para esses comprimentos são de 7,87 mm para a seção convergente (L_C), 54,47 mm para a seção divergente (L_D), o que resulta em um comprimento total do separador de 67,34 mm (L). Além destes, o comprimento até a ocorrência do fenômeno de choque é de 32,57 mm.

Como esperado, com a aceleração do fluido, temperatura, pressão, fração de vapor e velocidade do som multifásica caem concomitantemente (Figuras 4.5-4.8 e 4.10). O aumento da velocidade do fluido e a queda das demais variáveis ocorrem até a posição de choque, na qual Ma atinge seu valor máximo, $Ma^{Shock}=2.0$, pressão, temperatura, fração de vapor, e velocidade do som atingem seus valores mínimos, $P_{BS}=2.78$ bar, $T_{BS}=-23.48$ °C, fração de vapor mínima igual a 88,42%, e $c_{BS}=223.42$ m/s. A velocidade do som multifásica decai, entre x=0 e $x=L^{Shock}$, devido a condensação e ao resfriamento que ocorrem ao longo desse comprimento. Devido a esses fenômenos, há um aumento Nas propriedades multifásicas, como densidade (ρ) e compressibilidade térmica $(\Xi_P=(\partial \rho/\partial P))_{T,\underline{Z}}$, o que acarreta na diminuição da velocidade do som (de Medeiros et~al., 2017).

Na posição da garganta (L_C) , o escoamento se torna sônico (Ma = 1,0). Fenômeno, o qual é acompanhado pelas SS signaturies, representadas pelos gradientes $\pm \infty$ nas Figuras 4.5-4.8 e pela Equação 4.1. As SS signaturies são condições rigorosamente termodinâmicas, as quais podem ser provadas para qualquer escoamento supersônico compressível e isentrópico através do bocal convergente-divergente, com $dA/dx \neq 0$ na posição da garganta. Elas são válidas, se $dA/dx \neq 0$, para gás ideal, gás real monofásico, misturas VLE bifásicas, misturas trifásicas VLWE, ou qualquer outro fluido compressível multifásico.

$$\frac{dT}{dx} \to -\infty, \ \frac{dP}{dx} \to -\infty, \ \frac{d\nu}{dx} \to +\infty, \ \frac{dc}{dx} \to -\infty, \ \frac{dMa}{dx} \to +\infty \ \left(Ma \to 1^-, \frac{dA}{dx} \neq 0\right) \tag{4.1}$$

Após a retirada da fração condensada ($x=L^{Shock}$), há uma queda no valor de Ma para $Ma_{BS}=1,86$ m/s, o qual ainda é supersônico, devido a diminuição na vazão pela retirada e a seção de escoamento permanecer constante. Instântaneamente, após essa queda, ocorre o fenômeno de choque, no qual o escoamento abruptamente passa a ser subsônico, i.e. o Ma de Ma_{BS} torna-se $Ma_{AS}=0,61$ m/s. Durante o choque, há um aumento, também discontínuo, da pressão, temperatura e velocidade do som ($P_{AS}=9,43bar,\ T_{AS}=72,07^{\circ}C,\ c_{AS}=295,23m/s$). Deste ponto em diante começa a extensão da seção divergente (difusor), $P,\ T$, e c continuam a aumentar e Ma continua a cair.

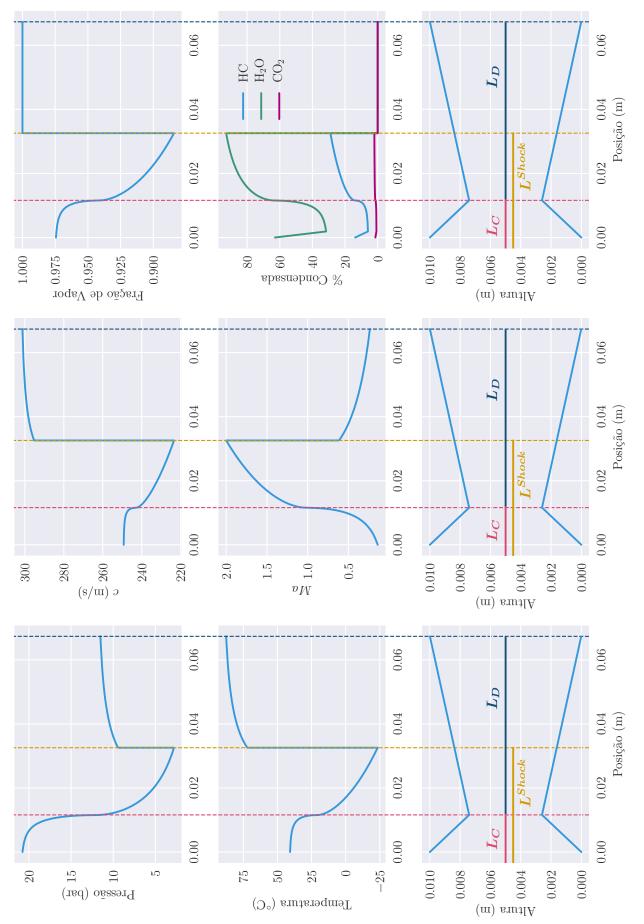


Figura 4.4: Mapa das variáveis ao longo do SS.

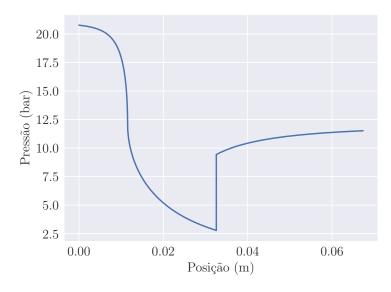


Figura 4.5: Perfil da Pressão

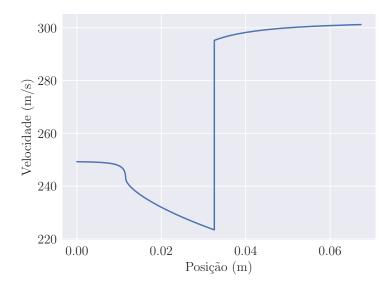


Figura 4.7: Perfil da Velocidade do Som

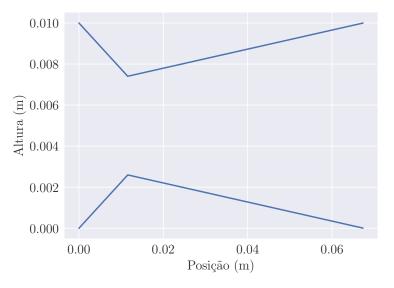


Figura 4.9: Perfil da Seção de Escoamento

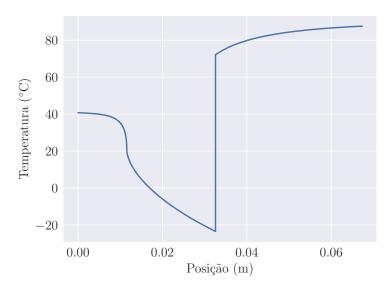


Figura 4.6: Perfil da Temperatura

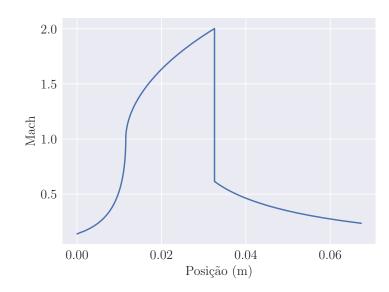


Figura 4.8: Perfil do Número de Mach

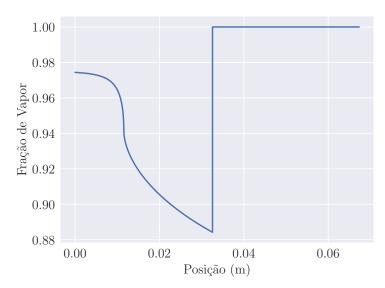


Figura 4.10: Perfil da Fração de Vapor

Ao final do processo, a corrente condensada irá ser destinada para a segunda coluna de purificação, a qual recebe a carga de alimentação a 4 bar e 72,54°C. Ao final do SS a corrente condensada possui P=11,93bar e T=29,91°C, logo, não é necessário recuperar a fração de pressão perdida. Como a vazão da corrente condensada é muito inferior a vazão da corrente destinada a segunda coluna, não é necessário de ajuste de temperatura porque a mistura das correntes não pertuba o sistema. Dois pontos a destacar sobre a operação do SS#2 são: a menor temperatura atingida durante o processo (T_{BS}) é superior ao ponto de congelamento de CO_2 e condensação de impurezas como CO_2 é pequeno (Figura 4.11).

Ambos pontos, que inviabilizaram a operação do SS#1, neste cenário viabilizam tecnicamente a operação do SS#2. Na Figura 4.12 apresenta-se o caminho do SS, i.e. os pares P e T que são atingidos ao longo da separação. No caminho SS, a corrente de entrada bifásica condensa até a pressão e temperatura atingirem os valores mínimos (P_{BS} , T_{BS}). Subitamente ocorre recompressão e re-aquecimento devido a ocorrência do choque.

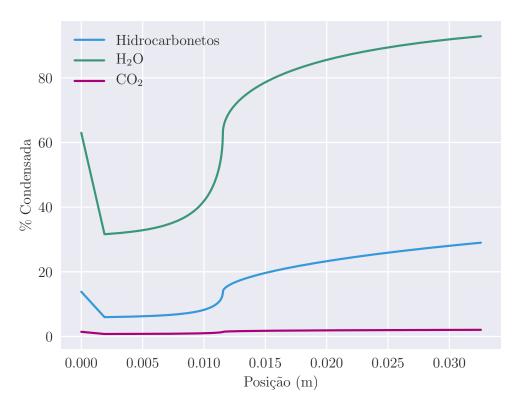


Figura 4.11: Frações Condensadas da Corrente de Entrada até $x=L^{Shock}$

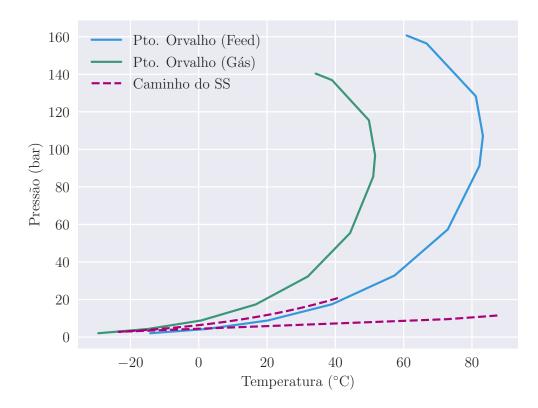


Figura 4.12: Caminho do SS e Pontos de Orvalho da Corrente de Alimentação e da Corrente Produto (Gás)

4.3 Consumos e Produção

Dado que a inserção da operação do SS não requer o consumo de utilidades ou matéria-prima, os consumos desses elementos foram iguais ou similares em ambas as simulações. O que as difere é justamente a produção de Óxido de Etileno. Ambas o produzem em uma pureza acima de 99,5%, a qual é a requerida em processos industriais (Barbosa *et al.*, 2007). Apesar disso, o processo com a utilização do separador supersônico produz 40,64 kg a mais por hora de processo. Destaca-se que a pureza da corrente de CO₂ para venda é de 98,5%. Os valores de consumo e produção de cada simulação são descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4: Consumos dos Processos e seus Produtos

Consumos de Matéria-Prima					
Insumo	Insumo Unidade Processo Convencional				
Etileno	kg/h	10.326,40	10.326,47		
Ar	kg/h	75.214,03	$75.213,\!20$		
$\acute{ m A}{ m gua}$	kg/h	30.901,86	$30.896,\!57$		
Consumos de Utilidades					
Insumo	Unidade	Processo Convencional	Processo com SS		
Eletricidade	kWh	12.763,22	12.763,22		
Água de Processo	kg/h	$25.204,\!32$	$25.206,\!14$		
		Produção			
Produto	Unidade	Processo Convencional	Processo com SS		
Óxido de Etileno	kg/h	9.309,42	9.350,29		
CO_2	kg/h	12.979,86	12.940,76		

4.4 Análise Econômica

Como pode ser visto na Tabela 4.5, o valor do investimento inicial não foi drasticamente alterado pela adição do separador supersônico. O custo para este equipamento foi de US\$ 104.549.355,92, ao ser deflacionado pela vazão e pressão com o expoente 0,6. Como esperado, custos com insumos e utilidades se mantiveram próximos e a receita é de US\$ 588.883,80 maior para o processo com SS. A diferença no VPL, ao final dos 20 anos, é de US\$ 3.590.695,06, sendo o maior valor referente ao processo com o SS. A TIR para a planta convencional é de 15,65%, enquanto que para a alternativa proposta é de 15,99%.

Tabela 4.5: Parâmetros Econômicos

Parâmetro	Unidade	Processo Convencional	Processo com SS
Investimento de Capital Fixo (FCI)	US\$/Ano	104.543.185,32	104.549.355,92
Custos com Utilidades (C_{UT})	US\$/Ano	7.675.051,02	7.675.051,48
Custos com Matéria-Prima (C_{RM})	US\$/Ano	62.984.208,09	62.984.129,95
Receita	US\$/Ano	135.775.166,24	136.364.050,04
VPL	US\$	72.790.853,73	76.381.548,79
TIR	%	15,65	15,99
Payback	Anos	9,17	8,94

Apesar de ambos os processos serem econômicamente viáveis, já que ambos apresentam VPL positivo e a TIR maior que a TMA de 8%, o tempo para que os projetos se paguem por completo é longo. Para o processo convencional e para o projeto com SS, o payback é de 9,17 anos e de 8,94 anos, respectivamente. Na Figura 4.13, são apresentados os fluxos de caixa descontado acumulados a cada ano. Dados estes valores, conclui-se que a aplicação do SS acarreta num cenário ligeiramente melhor do que o cenário convencional.

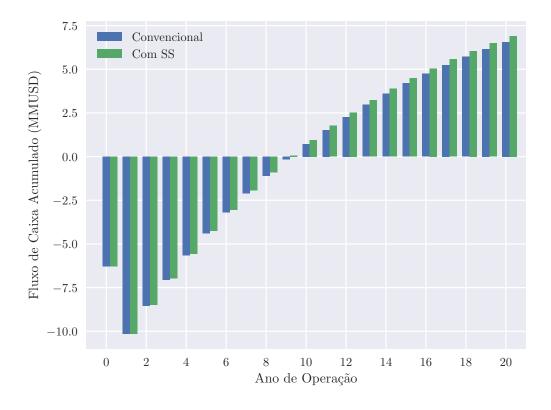


Figura 4.13: Fluxos de Caixa Descontados Acumulados

4.5 Sensibilidade Econômica

Para a análise de sensibilidade, o melhor cenário foi definido como o que apresenta o menor custo de matéria-prima e maior preço de venda dos produtos (Etileno = 0.33 US/kg, OE = 2.10 US/kg e CO₂ = 0.028 US/kg), enquanto o pior cenário é o em que o etileno apresenta maior custo e o OE e CO₂ apresentam menor preço de venda (Etileno = 0.71 US/kg, OE = 1.50 US/kg e CO₂ = 0.007 US/kg). Os demais cenários são intermediários a estes dois extremos, assim como seus resultados frente ao resultados deste dois casos, e por esse motivo não serão extensivamente discutidos nesta análise. No Apêndice B, são apresentados os valores para o VPL, TIR e payback de todos os cenários simulados, além de gráficos adicionais.

Por meio da variação de preços, pôde-se perceber que a rentabilidade do processo é majoritariamente governada pelos preços de Etileno e OE. Na Figura 4.14, é apresentado como a variação destes valores altera o VPL, a TIR e o payback de ambos processos, convencional e com o SS para os cenários em que $CO_2 = 0.028$ US\$/kg e $CO_2 = 0.007$ US\$/kg. A Figura 4.14a contém o melhor cenário e a Figura 4.14b contém o pior e segundo pior cenários. A menor influência da venda de CO_2 era esperada, uma vez que este é um subproduto formado e seu preço de venda é baixo. Como exemplo, a variação média da TIR ao longo dos cenários, mantendo-se os preços de Etileno e OE fixos, e variando o preço de CO_2 , é de 0.95%.

Destaca-se que, para o pior cenário e apenas para este, ambos processos são inviáveis economicamente, visto que apresentam um valor de VPL negativo e uma TIR inferior à TMA e, portanto, ambos não conseguem quitar o valor do investimento inicial. O processo com SS apresentou resultados ligeiramente melhores (Convencional: VPL = US\$ -48.714.756,49; TIR = 1,17%; Com SS: VPL = US\$ -45.619.804,76; TIR = 1,70%), mas ainda assim não viabilizou o projeto. Como esperado, em todos os demais cenários o processo com o separador apresenta uma maior rentabilidade do que o processo convencional.

Admitindo-se como segundo pior cenário o que apresenta os segundos piores resultados do cálculo da TIR, do VPL e do Payback (Etileno = 0,71 US\$/kg, OE = 1,70 US\$/kg e $CO_2 = 0,007$ US\$/kg), foram obtidas as seguintes diferenças entre os processos convencional e alternativo:

- VPL: Para o melhor cenário, a diferença é de US\$ 4.303.970,36. Com a piora do cenário, esta diferença decai; para o segundo pior cenário, a diferença é de US\$ 3.511.354,72.
- TIR: Para o melhor cenário, a diferença é de 0,28%; para o segundo pior, é de 0,35%.
- Payback: O melhor tempo de retorno do investimento é de 3,90 anos para o

processo com SS no melhor cenário e 3,92 anos para o convencional, logo, uma diferença de 0,02 ano = 7 dias. O pior tempo é de 11,41 anos para o processo convencional e de 11,04 anos para o processo alternativo, uma diferença de 0,37 ano = 4,5 meses.

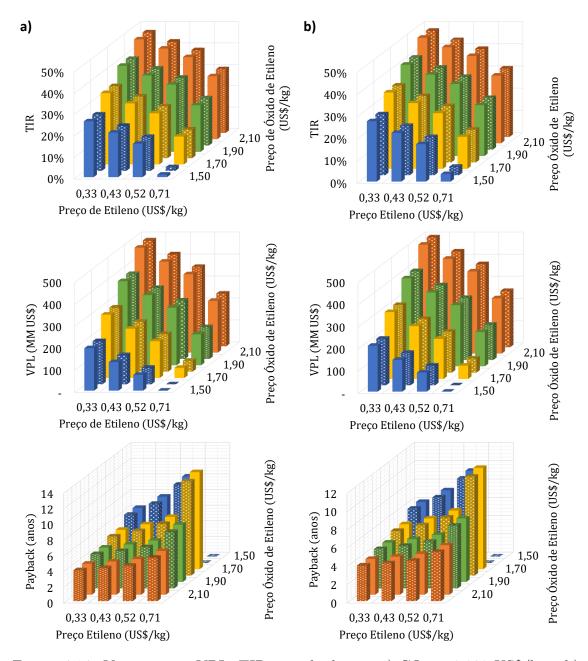


Figura 4.14: Variações no VPL, TIR e payback para a) $CO_2 = 0.028$ US\$/kg e b) $CO_2 = 0.007$ US\$/kg. As barras coloridas com textura se referem aos processos com SS

Capítulo 5

Conclusão

Neste trabalho, objetivou-se investigar, de forma pioneira, a aplicação de separadores supersônicos na produção de Óxido de Etileno, um importante precursor de uma variedade de processos da indústria química. Não foram encontradas propostas anteriores na literatura para aplicação do separador nesse processo. Via simulação computacional, foi possível estudar o uso dessa tecnologia, convencionalmente utilizada na área de processamento de gás natural, para a captura de óxido perdido ao longo da linha de processamento industrial.

Todos os processos foram simulados em ambiente HYSYS V.10. Para simulação do processo convencional, baseou-se na vertente da oxidação direta a partir de ar. Para as simulações alternativas, propôs-se a inserção do separador em dois locais: um após a coluna de absorção de OE e outro após a primeira coluna de purificação. Como verificação da viabilidade do uso, foram avaliadas as condições operacionais e a composição da corrente de condensados produzida. Para determinação da viabilidade dos processos, foi feita uma análise econômica, avaliando-se o VPL, a TIR e o payback. Adicionalmente, uma análise de sensibilidade para a profitabilidade com variação dos preços de venda e compra de OE, etileno e CO₂.

A proposta para utilização do SS após a coluna de absorção de OE, para captura de OE perdido na corrente de topo desta, apresentou-se inviável. A composição desta corrente é majoritariamente nitrogênio, seguido de CO₂, sendo OE o componente de menor fração molar. Para a captura desta fração, foi necessário condição de criogenia, sendo esta abaixo do ponto de congelamento de CO₂. Além disso, para cada kg de OE recuperado, foram capturados 429,89 kg de CO₂, o que inviabilizaria seu uso independentemente das condições operacionais.

A segunda alternativa, SS após a primeira coluna de purificação de OE, apresentou-se viável e com resultados satisfatórios. Com a utilização do SS, é possível recuperar 60,95% do OE que seria perdido na corrente de topo desta coluna, sendo este o principal componente da corrente condensada. A temperatura de alimentação ao separador é de 41,17°C e pressão de 21 bar, não sendo necessária uma

etapa de refrigeração ou compressão. Portanto, o uso dessa alternativa propiciaria uma operação sem custos adicionais e sem a inserção de uma carga excedente de impurezas para as unidades de purificação.

A análise econômica comprovou o benefício do uso, já que a alternativa com SS possui um VPL, após 20 anos de operação, superior em US\$ 3.590.695,06, um valor de TIR 0,34% maior e um payback de 0,23 anos menor. A análise de sensibilidade econômica revelou que este comportamento é acentuado para os cenários com preços de venda de OE e CO₂ maiores e de compra de Etileno menores. Para o segundo pior cenário na análise, ainda assim o VPL do processo com SS é superior em US\$ 3.511.354,72 ao do processo convencional.

Portanto, a aplicação de separadores supersônicos na produção de OE para captura da fração perdida ao longo do processo é válida. Apesar da aplicação não ser viável para captura em correntes em que a presença de OE é baixa, a aplicação em correntes em que OE é o componente majoritário se mostrou satisfatoriamente eficiente. Para seguintes trabalhos neste contexto, sugere-se:

- Otimizar a operação do reator para aumento da seletividade da reação;
- Aplicar estas duas alternativas para a vertente a partir de O₂ do processo de oxidação direta e comparar os resultados com os deste trabalho;
- Analisar a sustentabilidade de ambos processos, uma vez que um principal ponto negativo desse processo é a emissão de CO₂;
- Definir a melhor opção para o processamento, i.e. variando a vertente simulada e com aplicação ou não de separadores SS, com base nas áreas econômica, sustentabilidade e eficiência do processo.

Referências Bibliográficas

- Abou Shama, M. A., Xu, Q., 2018, "Optimal Design of Gas-Expanded Liquid Ethylene Oxide Production with Zero Carbon Dioxide Byproduct", Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 57, n. 15, pp. 5351–5358. doi: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05060.
- Al-Saleh, M., Al-Ahmadi, M., Shalabi, M., 1988, "Kinetic study of ethylene oxidation in a Berty reactor", *The Chemical Engineering Journal*, v. 37, n. 1, pp. 35 41. ISSN: 0300-9467. doi: https://doi.org/10.1016/0300-9467(88)80004-2.
- Altway, A., Susianto, S., Suprapto, S., et al., 2015, "Modeling and Simulation of CO2 Absorption into Promoted Aqueous Potassium Carbonate Solution in Industrial Scale Packed Column", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 10, n. 2, pp. 111–124. ISSN: 1978-2993. doi: 10.9767/bcrec.10.2.7063.111-124.
- Arinelli, L. O., 2015, Dinâmica de Processamento Offshore de Gás Natural Rico em CO₂: Desidratação TEG, Expansão Joule-Thomson e Permeação em Membranas versus Separador Supersônico. Master's Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Arinelli, L. O., Trotta, T. A. F., Teixeira, A. M., et al., 2017, "Offshore processing of CO2 rich natural gas with supersonic separator versus conventional routes", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 46, pp. 199 221. ISSN: 1875-5100. doi: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.010.
- Arman, A., 1986, Acceleration Algorithms for Process Design Simulations. Master's Thesis, Oklahoma State University.
- Aryana, S., 2008, Advanced Operation and Optimisation of an Industrial Ethylene Oxide Planta. Doctor's Thesis, University of Sydney.
- AspenTech, 2017a, a. https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000029714 Acesso em 31/03/2019.

- AspenTech, 2017b, b. https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000029437 Acesso em 31/03/2019.
- AspenTech, 2017c, c. https://esupport.aspentech.com/S_Article?id=000044992 Acesso em 31/03/2019.
- Atkins, M., Couves, J., Hague, M., et al., 2005, "On the role of Cs, Cl and subsurface O in promoting selectivity in Ag/α-Al2O3 catalysed oxidation of ethene to ethene epoxide", *Journal of Catalysis*, v. 235, n. 1, pp. 103 113. ISSN: 0021-9517. doi: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.07.019.
- Barbosa, M. C., Mehl, A., de Queiroz Fernandes Araújo, O., et al., 2007, "Simulação da Etapa de Reação da Produção de Óxido de Etileno". In: 4° PDPETRO.
- Barecka, M. H., Skiborowski, M., Górak, A., 2017, "A novel approach for process retrofitting through process intensification: Ethylene oxide case study", *Chemical Engineering Research and Design*, v. 123, pp. 295 316. ISSN: 0263-8762. doi: https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.014.
- Benson, H., 1969. "Separation of CO_2 and H_2S from gas mixtures". 09. US Patent 3823222A.
- Benson, H., Field, J., Jimeson, R., 1954, "CO2 absorption: employing hot potassium carbonate solutions", *Chemical Engineering Progress*, v. 50 (7).
- Berrouk, A. S., Ochieng, R., 2014, "Improved performance of the natural-gas-sweetening Benfield-HiPure process using process simulation", *Fuel Processing Technology*, v. 127, pp. 20 25. ISSN: 0378-3820. doi: https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.06.012.
- Bessling, B., Hasse, H., Plückhan, J., et al., 1997. "Pure ethylene oxide distillation process". 01. US Patent 6833057B1.
- Borhani, T. N. G., Azarpour, A., Akbari, V., et al., 2015, "CO2 capture with potassium carbonate solutions: A state-of-the-art review", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 41, pp. 142 162. ISSN: 1750-5836. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.026.
- Borman, P., Westerterp, K., 1992, "An experimental study of the selective oxidation of ethene in a wall cooled tubular packed bed reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 47, n. 9, pp. 2541 2546. ISSN: 0009-2509. doi:

- https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87090-D. Twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering Today.
- Brigagão, G. V., de Oliveira Arinelli, L., de Medeiros, J. L., et al., 2019, "A new concept of air pre-purification unit for cryogenic separation: Low-pressure supersonic separator coupled to finishing adsorption", Separation and Purification Technology, v. 215, pp. 173 189. ISSN: 1383-5866. doi: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.015.
- ChemEngOnline, C. E. O., 2017. https://www.chemengonline.com/ 2017-cepci-updates-september-prelim-and-august-final/ Acesso em 23/03/2019.
- Council, A. C., 2007, Ethylene Oxide. American Chemistry Council.
- Curme, G., Johnston, F., 1952, Glycols. American Chemical Society Monograph. Reinhold Publishing Corporation.
- de Medeiros, J. L., de Oliveira Arinelli, L., de Queiroz F. Araújo, O., 2017, "Speed of sound of multiphase and multi-reactive equilibrium streams: A numerical approach for natural gas applications", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 46, pp. 222 241. ISSN: 1875-5100. doi: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.08.006.
- de Medeiros, J. L., de Oliveira Arinelli, L., Teixeira, A. M., et al., 2019, Offshore Processing of CO2-Rich Natural Gas with Supersonic Separator. Cham, Springer International Publishing. ISBN: 978-3-030-04005-5. doi: https://doi.org/10.1007/978-3-030-04006-2.
- Dettwiler, H. R., Baiker, A., Richarz, W., 1979, "Kinetics of Ethylene Oxidation on a Supported Silver Catalyst", *Helvetica Chimica Acta*, v. 62, n. 6, pp. 1689–1700. doi: https://doi.org/10.1002/hlca.19790620602.
- EIA. "U.S. Energy Information Administration Eletricity Data Browser". https://www.eia.gov/electricity/data/browser/#/topic/7?agg= 2,0,1&geo=g&freq=M Acessado em 13/01/2019.
- Eliyas, A., Petrov, L., Shopov, D., 1988, "Ethylene oxide oxidation over a supported silver catalyst: II. Kinetics of inhibited oxidation", *Applied Catalysis*, v. 41, pp. 39 52. ISSN: 0166-9834. doi: https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80380-2.

- EPA, 1986, Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Ethylene Oxide.

 Technical report, United States Environmental Protection Agency, 09.
- Feygin, V., Imayev, S., Alfyorov, V., et al., 2006, "Supersonic Gas Technologies". In: 23rd World Gas Conference, Calgary, Canada.
- Fosbøl, P. L., Maribo-Mogensen, B., Thomsen, K., 2013, "Solids Modelling and Capture Simulation of Piperazine in Potassium Solvents", *Energy Procedia*, v. 37, pp. 844 859. ISSN: 1876-6102. doi: https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.177. GHGT-11 Proceedings of the 11th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, 18-22 November 2012, Kyoto, Japan.
- Ghanta, M., Ruddy, T., Fahey, D., et al., 2013, "Is the Liquid-Phase H2O2-Based Ethylene Oxide Process More Economical and Greener Than the Gas-Phase O2-Based Silver-Catalyzed Process?" *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 1, pp. 18–29. doi: https://doi.org/10.1021/ie301601y.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., et al., 1966, "Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions", Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, v. 5, n. 2, pp. 212– 223. doi: https://doi.org/10.1021/i160018a011.
- Hirose, C., 1974, "The Microwave Spectra and r0, rs, and rm Structures of Ethylene Oxide", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, v. 47, n. 6, pp. 1311–1318. doi: https://doi.org/10.1246/bcsj.47.1311.
- Hodgkinson, J., 2012. "Ethylene Oxide Derivatives". https://www.orbichem.com/userfiles/APIC%202012/APIC2012_John_Hodgkinson.pdf
 Acesso em 12/01/2019.
- ICIS, 2018. https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/03/20/10204214/us-ethylene-spot-prices-fall-to-nine-year-low/https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/10/12/10265721/us-ethylene-spot-prices-fall-on-upstream-ethane/https://www.icis.com/explore/resources/news/2018/11/02/10277089/us-october-ethylene-contracts-settle-down-74-on-feedstocks/Acesso em 08/01/2019.
- Kirk, R., Othmer, D., 2004, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, v. 9. Wiley. ISBN: 9780471485223.

- Kursawe, A., 2009, Partial Oxidation of Ethene to Ethylene Oxide in Microchannel Reactors. Doctor's Thesis, Technische Universität Chemnitz.
- Lafarga, D., Al-Juaied, M. A., Bondy, C. M., et al., 2000, "Ethylene Epoxidation on Ag-Cs/α-Al2O3 Catalyst: Experimental Results and Strategy for Kinetic Parameter Determination", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 39, n. 7, pp. 2148–2156. doi: https://doi.org/10.1021/ie990939x.
- Leach, B. E., 1983, Applied Industrial Catalysis. Elsevier Science. ISBN: 9780323156332. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-440201-0. X5001-2.
- Lee, H.-J., Ghanta, M., Busch, D. H., et al., 2010, "Toward a CO2-free ethylene oxide process: Homogeneous ethylene oxide in gas-expanded liquids", Chemical Engineering Science, v. 65, n. 1, pp. 128 – 134. ISSN: 0009-2509. doi: https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.008. 20th International Symposium in Chemical Reaction Engineering—Green Chemical Reaction Engineering for a Sustainable Future.
- Lefort, T. E., 1931. "Process for the production of ethylene oxide". 03. US Patent 1998878A.
- Liu, J., Zhang, F., Xu, W., et al., 2017, "Thermal reactivity of ethylene oxide in contact with contaminants: A review", *Thermochimica Acta*, v. 652, pp. 85 96. ISSN: 0040-6031. doi: https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.008.
- Lou, H. H., Chandrasekaran, J., Smith, R. A., 2006, "Large-scale dynamic simulation for security assessment of an ethylene oxide manufacturing process", Computers and Chemical Engineering, v. 30, n. 6, pp. 1102 1118. ISSN: 0098-1354. doi: https://doi.org/10.1016/j.compchemeng. 2006.02.011.
- Lutze, P., Román-Martinez, A., Woodley, J. M., et al., 2012, "A systematic synthesis and design methodology to achieve process intensification in (bio) chemical processes", Computers & Chemical Engineering, v. 36, pp. 189 207. ISSN: 0098-1354. doi: https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2011.08.005.
- Machado, C. F. R., de Queiroz Fernandes Araújo, O., de Medeiros, J. L., et al., 2018, "Carbon dioxide and ethanol from sugarcane biorefinery as renewable feedstocks to environment-oriented integrated chemical plants."

- Journal of Cleaner Production, v. 172, pp. 1232 1242. ISSN: 0959-6526. doi: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.234.
- Machado, P. B., Monteiro, J. G., Medeiros, J. L., et al., 2012, "Supersonic separation in onshore natural gas dew point plant", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 6, pp. 43 49. ISSN: 1875-5100. doi: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.03.001.
- Mello, F. H., 2010, Simulação de Sistema de Absorção, Stripping e Reabsorção de Óxido de Etileno. Master's Thesis, Universidade Estadual de Campinas Faculdade de Engenharia Química.
- Moudgalya, K. M., Goyal, R., 1998, "Modelling an Industrial Ethylene Oxide Reactor", IFAC Proceedings Volumes, v. 31, n. 11, pp. 651 656. ISSN: 1474-6670. doi: https://doi.org/10.1016/S1474-6670(17)45000-2. 5th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems 1998 (DYCOPS 5), Corfu, Greece, 8-10 June 1998.
- Nawaz, Z., 2016, "Heterogeneous Reactor Modeling of an Industrial Multitubular Packed-Bed Ethylene Oxide Reactor", *Chemical Engineering & Technology*, v. 39, n. 10, pp. 1845–1857. doi: https://doi.org/10.1002/ceat.201500603.
- Nijhuis, T. A., Makkee, M., Moulijn, J. A., et al., 2006, "The Production of Propene Oxide: Catalytic Processes and Recent Developments", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 45, n. 10, pp. 3447–3459. doi: https://doi.org/10.1021/ie0513090.
- OECD, 2010, OECD Studies on Water Pricing Water Resources and Water and Sanitation Services. OECD Studies on Water. OECD Publishing. ISBN: 9789264083608.
- Ooi, S. M. P., 2008, Development and Demonstration of a New Non-Equilibrium Rate-Based Process Model for the Hot Potassium Carbonate Process. Doctor's Thesis, The University of Adelaide.
- Peschel, A., Jörke, A., Sundmacher, K., et al., 2012, "Optimal reaction concept and plant wide optimization of the ethylene oxide process", *Chemical Engineering Journal*, v. 207-208, pp. 656 674. ISSN: 1385-8947. doi: https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.029. 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22).

- Petrov, L., Eliyas, A., Shopov, D., 1985, "A kinetic model of steady state ethylene epoxidation over a supported silver catalyst", *Applied Catalysis*, v. 18, n. 1, pp. 87 103. ISSN: 0166-9834. doi: https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80301-2.
- Rahimpour, M. R., Shayanmehr, M., Nazari, M., 2011, "Modeling and Simulation of an Industrial Ethylene Oxide (EO) Reactor Using Artificial Neural Networks (ANN)", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 10, pp. 6044–6052. doi: https://doi.org/10.1021/ie101319d.
- Rahimpour, M., 2004, "Enhanced carbon dioxide removal by promoted hot potassium carbonate in a split-flow absorber", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 43, n. 7, pp. 857 865. ISSN: 0255-2701. doi: https://doi.org/10.1016/S0255-2701(03)00106-5.
- Rangaiah, G., 2016, Chemical Process Retrofitting and Revamping: Techniques and Applications. Wiley. ISBN: 9781119016335.
- Rebsdat, S., Mayer, D., 2001, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, v. 13. American Cancer Society. ISBN: 9783527306732. doi: https://doi.org/10.1002/14356007.a10_117.
- Santen, R. V., Kuipers, H., 1987, "The Mechanism of Ethylene Epoxidation". In: Eley, D., Pines, H., Weisz, P. B. (Eds.), *Advances in Catalysis*, v. 35, Academic Press, pp. 265 321, Badhuisweg, Amsterdam. doi: https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60095-4.
- Sanyal, D., Vasishtha, N., Saraf, D. N., 1988, "Modeling of carbon dioxide absorber using hot carbonate process", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, n. 11, pp. 2149–2156. doi: https://doi.org/10.1021/ie00083a032.
- Schouten, E., Borman, P., Westerterp, K., 1996, "Influence of reaction products on the selective oxidation of ethene", *Chemical Engineering and Processing:* Process Intensification, v. 35, n. 2, pp. 107 120. ISSN: 0255-2701. doi: https://doi.org/10.1016/0255-2701(95)04117-6.
- Skagestad, R., Normann, F., Ósk Garoarsdóttir, S., et al., 2017, "CO2stCap Cutting Cost of CO2 Capture in Process Industry", *Energy Procedia*, v. 114, pp. 6303 6315. ISSN: 1876-6102. doi: https://doi.org/10. 1016/j.egypro.2017.03.1767. 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland.

- Smith, K. H., Anderson, C. J., Tao, W., et al., 2012, "Pre-combustion capture of CO2—Results from solvent absorption pilot plant trials using 30wtpotassium carbonate solvent", *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 10, pp. 64 73. ISSN: 1750-5836. doi: https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.018.
- Teixeira, A. M., de Oliveira Arinelli, L., de Medeiros, J. L., et al., 2018, "Recovery of thermodynamic hydrate inhibitors methanol, ethanol and MEG with supersonic separators in offshore natural gas processing", *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 52, pp. 166 186. ISSN: 1875-5100. doi: https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.01.038.
- Trotta, T. A. F., 2014, Modelagem e Avaliação Técnica de Separador Supersônico para Condicionamento de Gás Natural. Master's Thesis, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- Turton, R., Bailie, R., Whiting, W., et al., 2012, Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences. Pearson Education. ISBN: 9780132618731.
- Waugh, K. C., Hague, M., 2008, "Investigation of the Origins of Selectivity in Ethylene Epoxidation on Promoted and Unpromoted Ag/α-Al2O3 Catalysts: A Detailed Kinetic, Mechanistic and Adsorptive Study". In: Oyama, S. T. (Ed.), Mechanisms in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalysis, Elsevier, cap. 7, pp. 233 263, Amsterdam. ISBN: 978-0-444-53188-9. doi: https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53188-9. 00007-9.
- Westerterp, K., Ptasiński, K., 1984, "Safe design of cooled tubular reactors for exothermic, multiple reactions; parallel reactions—II: The design and operation of an ethylene oxide reactor", *Chemical Engineering Science*, v. 39, n. 2, pp. 245 252. ISSN: 0009-2509. doi: https://doi.org/10.1016/0009-2509(84)80024-X.
- Wurtz, A., 1859, "Ueber das Aethylenoxyd", Justus Liebigs Annalen der Chemie, v. 110, n. 1, pp. 125–128. doi: https://doi.org/10.1002/jlac.18591100116.
- Zhou, X.-G., Yuan, W.-K., 2005, "Optimization of the fixed-bed reactor for ethylene epoxidation", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 44, n. 10, pp. 1098 1107. ISSN: 0255-2701. doi: https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.03.008.

Zomerdijk, J. C., Hall, M. W., 1981, "Technology for the Manufacture of Ethylene Oxide", $Catalysis\ Reviews,\ v.\ 23,\ n.\ 1-2,\ pp.\ 163–185.$ doi: https://doi.org/10.1080/03602458108068074.

Apêndice A

Capturas de Tela das Simulações

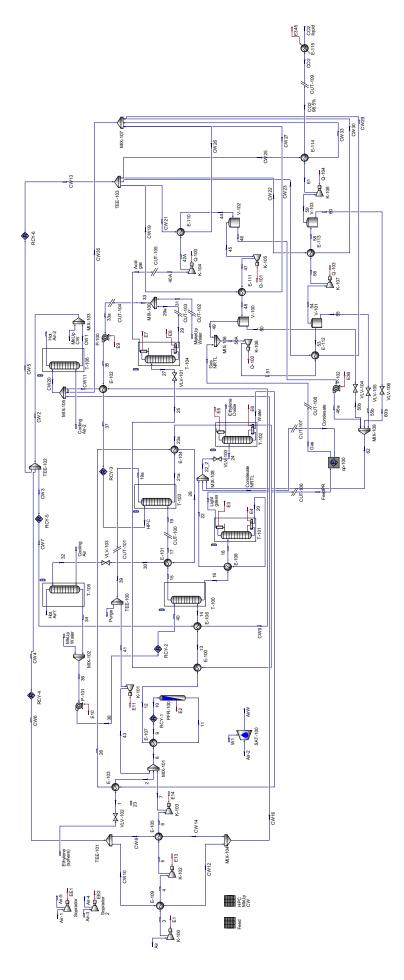


Figura A.1: Captura de Tela da Simulação do Processo Convencional

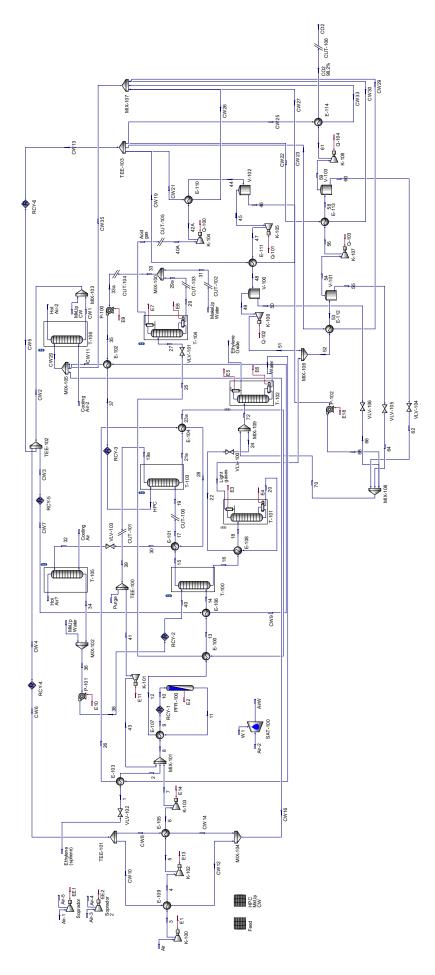


Figura A.2: Captura de Tela da Simulação do Processo com SS

Apêndice B

Informações Adicionais da Análise de Sensibilidade Econômica

B.1 Figuras Adicionais

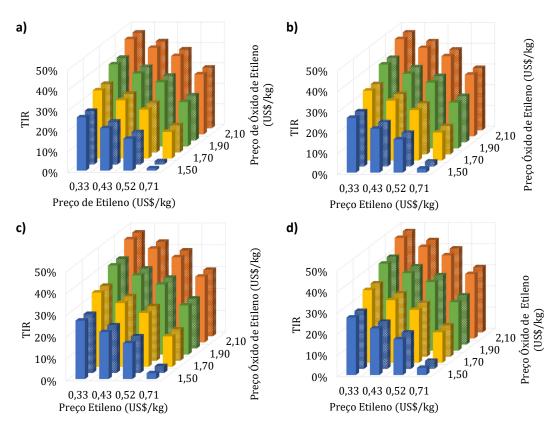


Figura B.1: Variação da TIR com a mudança nos preços. As barras coloridas com textura se referem aos processos com SS;

a) CO₂ = 0,007 US\$/kg, b) CO₂ = 0,014 US\$/kg, c) CO₂ = 0,021 US\$/kg e d) CO₂ = 0,028 US\$/kg

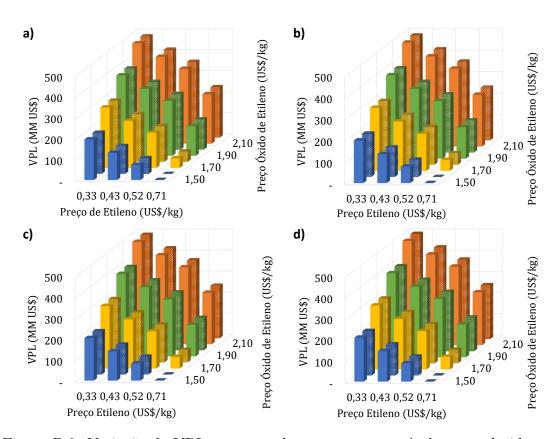


Figura B.2: Variação do VPL com a mudança nos preços. As barras coloridas com textura se referem aos processos com SS; (Os valores de VPL negativos foram omitidos para não prejudicar a visualização); a) $\rm CO_2=0.007~US\$/kg$, b) $\rm CO_2=0.014~US\$/kg$, c) $\rm CO_2=0.021~US\$/kg$ e d) $\rm CO_2=0.028~US\$/kg$

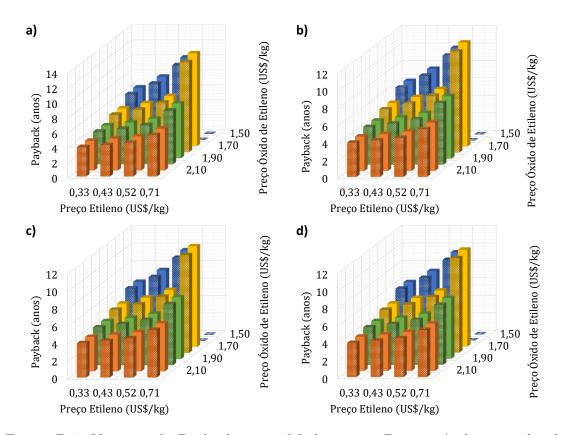


Figura B.3: Variação do Payback com a Mudança nos Preços. As barras coloridas com textura se referem aos processos com SS; a) $\rm CO_2=0.007~US\$/kg$, b) $\rm CO_2=0.014~US\$/kg$, c) $\rm CO_2=0.021~US\$/kg$ e d) $\rm CO_2=0.028~US\$/kg$

B.2 Valores do VPL

Tabela B.1: VPL para $\mathrm{CO_2} = 0{,}007~\mathrm{US\$/kg}$

	$\mathrm{CO_2} = 0,\!007\;\mathrm{US\$/kg}$				
	Pr	cocesso Convenc	ional		
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)		
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	\$193.162.366,11	\$129.510.491,74	\$72.223.804,81	\$-48.714.756,49	
1,70	\$288.010.682,66	\$224.358.808,29	\$167.072.121,36	\$46.133.560,06	
1,90	\$382.858.999,21	\$319.207.124,84	\$261.920.437,91	\$140.981.876,61	
2,10	\$477.707.315,77	\$414.055.441,40	\$356.768.754,46	\$235.830.193,16	
		Processo com S	SS		
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)		
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	\$196.258.951,70	\$132.606.647,37	\$75.319.573,47	\$-45.619.804,76	
1,70	\$291.523.671,24	\$227.871.366,91	\$170.584.293,01	\$49.644.914,78	
1,90	\$386.788.390,78	\$323.136.086,45	\$265.849.012,55	\$144.909.634,32	
2,10	\$482.053.110,32	\$418.400.805,99	\$361.113.732,09	\$240.174.353,86	

Tabela B.2: VPL para $\mathrm{CO}_2 = 0{,}014~\mathrm{US\$/kg}$

	C	$\mathrm{CO}_2 = 0.014~\mathrm{USS}$	m kg			
	Processo Convencional					
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	\$197.790.916,36	\$134.139.041,99	\$76.852.355,06	\$-44.086.206,25		
1,70	\$292.639.232,91	\$228.987.358,54	\$171.700.671,61	\$50.762.110,31		
1,90	\$387.487.549,46	\$323.835.675,09	\$266.548.988,16	\$145.610.426,86		
2,10	\$482.335.866,01	\$418.683.991,64	\$361.397.304,71	\$240.458.743,41		
		Processo com S	SS			
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	\$200.873.560,55	\$137.221.256,22	\$79.934.182,32	\$-41.005.195,91		
1,70	\$296.138.280,09	\$232.485.975,76	\$175.198.901,86	\$54.259.523,63		
1,90	\$391.402.999,63	\$327.750.695,30	\$270.463.621,40	\$149.524.243,17		
2,10	\$486.667.719,17	\$423.015.414,84	\$365.728.340,94	\$244.788.962,71		

Tabela B.3: VPL para $\mathrm{CO_2} = 0.021~\mathrm{US\$/kg}$

	$\mathrm{CO2} = 0.021 \; \mathrm{US\$/kg}$					
	Processo Convencional					
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	\$202.419.466,61	\$138.767.592,24	\$81.480.905,31	\$-39.457.656,00		
1,70	\$297.267.783,16	\$233.615.908,79	\$176.329.221,86	\$55.390.660,55		
1,90	\$392.116.099,71	\$328.464.225,34	\$271.177.538,41	\$150.238.977,11		
2,10	\$486.964.416,26	\$423.312.541,89	\$366.025.854,96	\$245.087.293,66		
		Processo com S	SS			
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	\$205.488.169,40	\$141.835.865,07	\$84.548.791,17	\$-36.390.587,06		
1,70	\$300.752.888,94	\$237.100.584,61	\$179.813.510,71	\$58.874.132,48		
1,90	\$396.017.608,48	\$332.365.304,15	\$275.078.230,25	\$154.138.852,02		
2,10	\$491.282.328,02	\$427.630.023,69	\$370.342.949,79	\$249.403.571,56		

Tabela B.4: VPL para $\mathrm{CO_2} = 0{,}028~\mathrm{US\$/kg}$

	C	O2 = 0.028 US	\$/kg			
	Processo Convencional					
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	\$207.048.016,86	\$143.396.142,49	\$86.109.455,55	\$-34.829.105,75		
1,70	\$301.896.333,41	\$238.244.459,04	\$180.957.772,11	\$60.019.210,80		
1,90	\$396.744.649,96	\$333.092.775,59	\$275.806.088,66	\$154.867.527,35		
2,10	\$491.592.966,51	\$427.941.092,14	\$370.654.405,21	\$249.715.843,91		
		Processo com S	SS			
Preço de OE		Preço de Etile	eno (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	\$210.102.778,25	\$146.450.473,92	\$89.163.400,02	\$-31.775.978,21		
1,70	\$305.367.497,79	\$241.715.193,46	\$184.428.119,56	\$63.488.741,33		
1,90	\$400.632.217,33	\$336.979.913,00	\$279.692.839,10	\$158.753.460,87		
2,10	\$495.896.936,87	\$432.244.632,54	\$374.957.558,64	\$254.018.180,41		

B.3 Valores da TIR

Tabela B.5: TIR para $\mathrm{CO_2} = 0{,}007~\mathrm{US\$/kg}$

$\mathrm{CO_2} = 0.007 \; \mathrm{US\$/kg}$						
P	Processo Convencional					
Preço de OE	Preç	o de Etile	eno (US\$/	(kg)		
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	26,07%	20,78%	15,60%	1,17%		
1,70	$33{,}38\%$	$28{,}54\%$	$23{,}95\%$	$13,\!04\%$		
1,90	$40{,}21\%$	$35{,}68\%$	$31{,}43\%$	$21{,}76\%$		
2,10	$46{,}65\%$	$42,\!36\%$	$38{,}37\%$	$29{,}43\%$		
	Proces	so com S	SS			
Preço de OE	Preç	o de Etile	eno (US\$/	(kg)		
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71		
1,50	26,32%	21,04%	15,89%	1,70%		
1,70	$33{,}64\%$	$28,\!81\%$	$24{,}24\%$	$13,\!39\%$		
1,90	$40,\!48\%$	$35{,}96\%$	$31{,}72\%$	$22,\!09\%$		
2,10	$46{,}94\%$	$42,\!66\%$	$38{,}68\%$	$29{,}77\%$		

Tabela B.6: TIR para $\mathrm{CO_2} = 0.014~\mathrm{US\$/kg}$

($CO_2 = 0$,014 US	$8/\mathrm{kg}$	
P	rocesso	Convenc	ional	
Preço de OE	Preç	o de Etile	eno (US\$/	'kg)
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71
1,50	26,44%	21,18%	16,04%	1,95%
1,70	$33{,}73\%$	28,90%	24,33%	$13,\!51\%$
1,90	40,53%	36,01%	31,78%	22,15%
2,10	$46{,}96\%$	$42,\!68\%$	38,70%	29,79%
	Proces	so com S	SS	
Preço de OE	Preç	o de Etile	eno (US\$/	'kg)
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71
1,50	26,69%	21,44%	16,33%	2,44%
1,70	33,98%	$29,\!17\%$	$24{,}61\%$	13,85%
1,90	$40,\!80\%$	$36,\!29\%$	$32,\!07\%$	$22,\!48\%$
2,10	$47{,}24\%$	42,98%	39,00%	$30,\!12\%$

Tabela B.7: TIR para $\mathrm{CO_2} = 0.021~\mathrm{US\$/kg}$

$\mathrm{CO_2} = 0.021 \; \mathrm{US\$/kg}$				
Processo Convencional				
Preço de OE	Preç	o de Etile	eno (US\$/	'kg)
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71
1,50	26,81%	21,57%	16,47%	2,68%
1,70	$34,\!07\%$	$29,\!26\%$	24,71%	13,97%
1,90	$40,\!85\%$	$36{,}35\%$	$32,\!13\%$	$22,\!54\%$
2,10	$47{,}26\%$	$43{,}00\%$	$39{,}03\%$	$30{,}15\%$
	Proces	so com S	SS	
Preço de OE	Preç	o de Etile	eno (US\$/	(kg)
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71
1,50	27,05%	21,83%	16,76%	3,16%
1,70	$34,\!32\%$	29,53%	24,99%	$14,\!31\%$
1,90	41,12%	$36,\!63\%$	$32,\!42\%$	$22,\!87\%$
2,10	47,55%	43,29%	$39,\!33\%$	30,47%

Tabela B.8: TIR para $\mathrm{CO_2} = 0.028~\mathrm{US\$/kg}$

$ ho_2 = 0.028 \; ext{US\$/kg}$ Processo Convencional					
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	27,18%	21,97%	16,90%	3,39%	
1,70	34,41%	29,62%	25,08%	14,42%	
1,90	$41,\!17\%$	$36,\!68\%$	$32,\!47\%$	22,93%	
2,10	$47{,}57\%$	$43{,}31\%$	$39{,}35\%$	$30,\!50\%$	
Processo com SS					
Preço de OE	Preço de Etileno (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	27,42%	22,22%	17,18%	3,84%	
1,70	$34,\!66\%$	29,89%	$25,\!37\%$	14,76%	
1,90	41,44%	36,96%	32,76%	23,26%	
2,10	47,85%	43,60%	$39{,}65\%$	30,83%	

B.4 Valores do Payback

Tabela B.9: Payback para $\mathrm{CO_2} = 0{,}007~\mathrm{US\$/kg}$

\mathbf{CO}_2	$\mathrm{CO_2} = 0{,}007 \; \mathrm{US\$/kg}$				
Processo Convencional					
Preço de OE	Preço de Etileno (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	6,20	7,65	10,21	-	
1,70	5,04	5,74	6,69	12,41	
1,90	4,40	4,80	5,30	7,32	
2,10	3,97	4,24	$4,\!55$	5,59	
Processo com SS					
Preço de OE (US\$/kg)	Preço de Etileno (US\$/kg)				
	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	6,15	7,55	10,00	_	
1,70	5,01	5,69	6,62	12,04	
1,90	4,38	4,77	5,26	7,21	
2,10	3,95	4,22	4,52	$5,\!54$	

Tabela B.10: Payback para $\mathrm{CO_2} = 0{,}014~\mathrm{US\$/kg}$

$\mathrm{CO}_2 = 0{,}014 \mathrm{~US\$/kg}$					
Proc	Processo Convencional				
Preço de OE	Preço	Preço de Etileno (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	6,12	7,51	9,91	-	
1,70	5,00	5,68	6,60	11,93	
1,90	$4,\!37$	4,76	$5,\!25$	7,19	
2,10	3,95	4,21	4,52	$5,\!54$	
Processo com SS					
Preço de OE	Preço de Etileno (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	6,07	7,42	9,73	-	
1,70	4,97	5,63	$6,\!53$	11,60	
1,90	$4,\!35$	4,74	5,21	7,09	
2,10	3,94	4,19	4,49	5,49	

Tabela B.11: Payback para $CO_2 = 0.021$ US\$/kg

$\mathrm{CO_2} = 0.021 \; \mathrm{US\$/kg}$					
Processo Convencional					
Preço de OE	Preço de Etileno (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	6,05	7,38	9,65	-	
1,70	4,96	5,62	6,51	11,50	
1,90	4,35	4,73	5,20	7,07	
2,10	3,93	4,19	4,49	5,48	
Processo com SS					
Preço de OE (US\$/kg)	Preço de Etileno (US\$/kg)				
	0,33	0,43	0,52	0,71	
1,50	6,00	7,29	9,48	-	
1,70	4,94	5,58	6,44	11,20	
1,90	4,33	4,70	5,17	6,98	
2,10	3,92	4,17	$4,\!47$	5,43	

Tabela B.12: Payback para $\mathrm{CO_2} = 0{,}028~\mathrm{US\$/kg}$

$ m CO_2 = 0.028~US\$/kg$				
Proc	esso (Conve	nciona	1
Preço de OE	Preço de Etileno (US\$/kg)			US\$/kg)
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71
1,50	5,98	7,25	9,39	-
1,70	4,93	5,56	$6,\!42$	11,10
1,90	4,32	4,70	5,16	6,96
2,10	3,92	$4,\!17$	$4,\!47$	5,43
P	rocess	o con	ı SS	
Preço de OE	Preço	de Et	ileno (U	US\$/kg)
(US\$/kg)	0,33	0,43	0,52	0,71
1,50	5,93	7,17	9,23	_
1,70	4,90	5,52	6,36	10,83
1,90	4,30	4,67	5,12	6,87
2,10	3,90	4,15	4,44	5,38

Apêndice C Artigo para Submissão

Recovering Lost Ethylene Oxide Using Supersonic Separators: A Techno-Economic Analysis

Gabriela Dias Bezerra Magalhães^a, José Luiz de Medeiros^a, Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo^a

^aEscola de Química, Federal University of Rio de Janeiro, Av. Horácio Macedo, 2030, Bl. E, 21949900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

Abstract

Ethylene Oxide (EO) is a principal intermediate for several chemical processes, due to its high reactivity. Obtained from direct oxidation of ethylene in the presence of silver catalyst, the industrial expansion of this process began in 1937. Since then, the original process configuration has not drastically changed. Chemical plants operate throughout 10-20 years, but this period can be prolonged. Enhancement or replacement of unit operations in the process are approaches that aim to minimize costs and environmental damages, besides maximizing productivity. Supersonic Separators (SS) are an example of less complicated technology, more efficient and has high potential to replace conventional processes, as Joule-Thompson, in offshore Natural Gas conditioning. A description of using SS in EO production is not available in the literature. This work aims to fill this gap with the simulation in HYSYS of the conventional process, and a derived one that uses SS for recovery of lost EO during processing.

Email addresses: gabrieladias@eq.ufrj.br (Gabriela Dias Bezerra Magalhães), jlm@eq.ufrj.br (José Luiz de Medeiros), ofelia@eq.ufrj.br (Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo)

Two locations are tested for SS placement, one after EO absorption column, and another after the first EO purification column. To validate this innovation proposal using SS, economic analyses and performance comparison of both processes are made. Net present value (NPV), internal rate of return (IRR) and payback in 65 scenarios, diverging from the purchase price of raw materials and sales price of products, were compared. Keywords: Ethylene Oxide, Supersonic Separator, Economic Analysis,

Process Simulation, Alternative Process

1. Introduction

Ethylene Oxide (EO) is one of the most versatile petrochemical intermediates (Leach, 1983). EO is a tricyclic molecule with a highly strained ring, causing a severe repulse and unstable behavior, that can be opened easily to produce fine chemicals. Although this versatility is an advantage, at the same time, it makes EO to be a hazardous chemical. Reactions with EO release a significant amount of energy that can lead to severe accidents (Liu et al., 2017).

Reaction with ammonia produces monoethanolamine, diethanolamine, and triethanolamine. Ethanolamines are the principal solvent used in CO2 capture by chemical absorption and are important chemical intermediates. With phenols generates phenoxyethanol, used as a stabilizer in perfumes (Miller et al., 1950). However, it is the reaction with water that forms the main chemical derivatives, glycols, and polyglycols. Glycols find widespread application in the automotive, textile, cosmetic, petroleum and many other industries (Leach, 1983).

The first commercial process started in 1914 based on the reaction discovered by Wurtz in 1859. Lefort, in 1931, succeeds in the direct air oxidation of ethylene to EO, a route cleaner and more efficient. Direct oxidation process expanded worldwide in 1937 (Curme and Johnston, 1952). Chemical plants have an average life of 10-20 years, to prolong this span it is mandatory to make process improvements, like adjustment of the process variable or enhancement of unit operations (Barecka et al., 2017).

1.1. Ethylene Oxide Manufacture

Wurtz (1859) route used in the beginning, designated as Chlorohydrin Process, reacts ethylene with hypochlorous acid to form ethylene chlorohydrin. In a second step, this compound reacts with soda lime resulting in ethylene oxide and calcium chloride. Principal disadvantages of this process are, higher capital cost and environmentally more hazardous than direct oxidation. Corrosion by saturated chlorine vapors is the main cause of higher capital costs, and ecological problems are due to the unwanted production in a stoichiometric amount o chlorinated byproducts (Kursawe, 2009).

Almost all plants using this route were shut down or utilized for propylene oxide manufacture from propylene by the Chlorohydrin process (Leach, 1983). Direct oxidation route is a heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of ethene to form EO. This route is cleaner and easier to handle than the liquid phase reaction of the Chlorohydrin process. The oxidizing agent can be air (air-based process) or pure oxygen (oxygen-based process) (Kirk and Othmer, 2004). All first installed plants had the air-based configuration, but along the years a trend toward to oxygen-based alternative predominated (Curme and Johnston, 1952).

There is not a clear advantage of an alternative over the other, and both plant configurations are very similar. Air is free of charges but requires an air purification unit before the reactor, since air pollutants are poison to the silver catalyst. Oxygen-based does not require purification but, instead, requires an addition of a diluent inert in the reactor feed stream, like methane, to stay outside flammability range. Losses are inherent to

separation processes and lead to product waste. EO fugitive emissions are a concern in this production since, besides the profitability loss, EO is a hazardous component (EPA, 1986).

1.2. Supersonic Separators

Supersonic separators (SS) are defined by its convergent-divergent geometry, that comprises a static swirling device, followed by a Laval nozzle, a cyclonic separation section, and a final diffuser (Teixeira et al., 2018). Pressurized gas enters to convergent section, starts to accelerate, cool and to expand until SS throat position. In the convergent section the gas presents subsonic speed, i.e., Mach number (Ma) lower than 1.0, at SS throat gas speed equals the speed of sound (Ma = 1.0) (Arinelli et al., 2017).

After the throat (beginning of divergent section), gas velocities and Ma continue to increase while pressure and temperature decrease abruptly. Lower temperatures promote condensation of heavy species or freezing of liquids like water. Swirling vanes at SS inlet causes establishment of centrifugal field, what impels condensate particles to the liquid collecting ports at the walls in divergent section (Machado et al., 2012; Brigagão et al., 2019).

Mach number in divergent section increases until reaching a maximum value (Ma^{Shock}) , and suddenly the flow becomes subsonic again, the position at this occurs calls normal shock front (L^{Shock}) . A sharp increase in pressure and temperature accompanies this phenomenon (normal shock). Following L^{Shock} , diffuser section begins $(L^{Diffuser})$, what is an extension of the divergent section. In the diffuser, the gas recompresses, heats up and

decelerates until SS outlet (Feygin et al., 2006; de Medeiros et al., 2019).

Following works used this extension successfully: Machado et al. (2012), Arinelli et al. (2017) and Teixeira et al. (2018) applied for the study of the dew point adjustment of water and hydrocarbons, the work of Arinelli et al. (2017) still describes the application of SS for dehydration of gases and capture of natural gas CO₂. Teixeira et al. (2018) work present the SS application to the recovery of thermodynamic inhibitors of hydrates. Recently, Brigagão et al. (2019) extend the application to propose a new concept for the air purification unit in oxygen production plants.

1.3. In the Present Work

This work investigates the use of supersonic separators in the production of ethylene oxide to recover fractions lost during the conventional process. There is no study in the literature describing the application of SS in EO production, neither a complete economic analysis of the conventional process. In addition to the determination of technical feasibility, this paper presents an extensive economic analysis, shown NPV, IRR and payback periods of both processes (conventional and alternative with SS), in several economic scenarios.

2. Methodology

Mass and energy balances were evaluated using Aspen HYSYS V.10. Since SS unit operation is not native in any process simulator, SS-UOE extension for HYSYS developed by Arinelli et al. (2017) is used in this work.

2.1. Process Description

Figure 1a shows a simplified flowsheet of the conventional air-based process, and Figure 1b represents the two alternatives air-based processes using SS units proposed in this work, one SS after absorption column (SS#1) and another after the first purification column (SS#2). Four units are part of EO production: EO reactor, EO absorption, EO purification, and CO₂ capture. Kirk and Othmer (2004) and Rebsdat and Mayer (2001) states that a CO₂ removal unit is not present in the air-based process. However, this appears unreasonable nowadays. An industrial EO plant generates about 3.4 millions tonnes of CO₂ per year (Lee et al., 2010), and ambitious goals have been established on a national, regional and global level to reduce CO₂ emissions (Skagestad et al., 2017). Thus, in the present work, this unit is considered as part of the process and is simulated.

2.1.1. Reaction System

Direct catalytic oxidation reactions are performed in a vertical multitubular reactor; tubes are filled with silver over alumina oxide catalyst pellets. Cooling water circulates through the shell to remove the generated heat and provide a homogeneous temperature profile along tubes length. Specifications of construction and catalyst details are presented in Table 1.

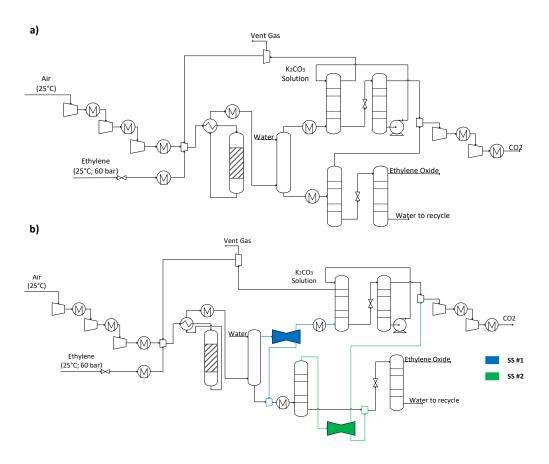


Figure 1: Flowsheet of: a) Conventional Process b) Conventional Process with SS

Feed comprises a mixture of high purity grade ethylene, purified air, and a recycle stream. Reactor operating conditions are 23 bar, and 230°C. Simulations and economic analysis despise air purification unit.

Table 1: Reactor and Catalyst Specifications

Specification	Value
Number of tubes	8000
Length of tubes (m)	12.00
Inner diameter of tubes (m)	0.04
Catalyst density $(kg m^{-3})$	890.00
Catalyst diameter (m)	0.0061
Heat capacity $(kJ K^{-1})$	1.00
Void fraction	0.50

Two major parallel reactions occur in the reactor: partial oxidation of ethylene to EO and complete combustion (Equations 1-2). A third reaction can occur, consecutive oxidation of EO to CO₂ and H₂O, but its rate is generally much smaller than the first ones (Lafarga et al., 2000). Though many investigations (Dettwiler et al. (1979), Petrov et al. (1985), Eliyas et al. (1988), Borman and Westerterp (1992)), there is no agreement in the literature about the reaction mechanisms and kinetics of these reactions.

$$C_2H_4 + 0.5O_2 \longrightarrow C_2H_4O \qquad \Delta H_{298} = -105.39 \text{ kJ/mol}$$
 (1)

$$C_2H_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H_{298} = -1321.73 \text{ kJ/mol}$$
 (2)

There are several reasons uncertainty, as distinct types of catalysts used, an influence of the reactor type, and a widely divergent range of experiment conditions (Zhou and Yuan, 2005). Kinetic equations 3 and 4 in this work are the ones proposed by Petrov et al. (1985), for no particular reason. In these equations, P_i represents partial pressure of component i and K_i a kinetic parameter calculated via Equation 5. Table 2 presents values for all constants and energy of activation (E_a) used.

$$r_1 = \frac{K_1 P_{C_2 H_4} P_{O_2}}{1 + K_3 P_{O_2} + K_4 P_{C_2 H_4}} \tag{3}$$

$$r_2 = \frac{K_2 P_{C_2 H_4} P_{O_2}}{1 + K_3 P_{O_2} + K_4 P_{C_2 H_4}} \tag{4}$$

Table 2: Kinetic Parameters Values (Petrov et al., 1985)

Parameter	k_0	$\mathbf{E_a} \; (\mathrm{kJ} \mathrm{mol}^{-1})$
K_1	13.53	33836.01
K_2	2253.00	56730.86
K_3	0.0004507	30869.55
K_4	0.0051330	33041.05

$$K_i = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{5}$$

2.1.2. Absorption Unit

EO is the main component in the reactor effluent stream; other components are CO_2 , N_2 , H_2O , and ethylene. Physical absorption into

water is a very efficient process for remove EO from the gas mixture and is mandatory absorb all EO produced to minimize losses (Peschel et al., 2012). Absorption rates increase as pressure rise and temperature decrease, optimal conditions of column operation are 26-30 bar and 50°C (Figure 2). As the reactor operates at 23 bar, it is necessary an additional compressor for meeting optimal conditions.

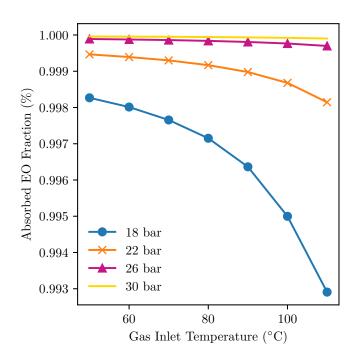


Figure 2: Variation of Absorbed EO Fraction with Pressure and Temperature

To bypass this necessity and not increase Fixed Capital Investment (FCI), it was chosen to run the packed column with 10 theoretical stages at 22 bar with 50°C as gas inlet temperature. Cold water at 30°C enters into column's top stage in a proportion of 20:1 (kg $\rm H_2O/kg~EO$). Overhead product stream is a gaseous mixture composed mainly of $\rm N_2$ and $\rm CO_2$, and

it goes to CO_2 removal unit. A small fraction of EO is loss in this stream in the conventional process. Column bottoms is an aqueous stream headed to purification unit with mostly of EO and other light gases absorbed.

2.1.3. CO_2 Capture Subprocess

Benfield process, developed in 1952, is the standard chemical absorption method to capture CO₂ in EO facilities. This process consists of an absorption section and a regeneration section, and it employs a hot potassium carbonate (K₂CO₃) solution as a solvent. Both sections operate at high temperatures (100-200°C), which results in a lower process energy requirement and eliminates the need for heat exchange equipment between the columns (Smith et al., 2012). Industrial absorbers operate at pressures up to 60 bar, while the strippers run in an atmospheric or lower range.

Table 3: Operating Conditions of Benfield Process Columns

Operating specification	Absorber	Regeneration
Operating specification	section	section
Pressure (bar)	20.0	1.013
Solution temperature (°C)	140.0	124.0
Gas temperature (°C)	60.0	-
Theoretical stages	10	15
Internals	Packed	Trays

Table 3 show operating conditions adopted in this work for both columns. Although the solution concentration ranges from 20 to 40 wt% K_2CO_3 , a concentration of 30 wt% K_2CO_3 is suitable in most applications (Borhani

et al., 2015). Therefore, it is the specification used in simulations. Part of CO_2 must return in recycle stream; thus a capture ration of 7.6 is sufficient to remove CO_2 from the gaseous mixture partially. Before return to the reactor, the treated gas (absorber top product stream) has 35% of its molar flow purged.

Rich solvent, effluent from absorber bottoms, is sent to desorber column after a quick depressurizing. Desorber top product is a stream 98% purity of CO_2 at atmospheric pressure and 68°C, because of the high purity this stream can be pressurized and sold as liquid carbon. Regeneration process causes a loss of 7% in the water content of the solution, which is corrected by a makeup water stream.

2.1.4. EO Purification System

Two distillation columns compose this section. The first refinement is removing low-boiling components (CO_2 , N_2 , O_2 , C_2H_4) from water with dissolved EO in a stripping column; this separation has an inherent loss of EO produced. The stripper column operates at 21.7 bar, 180°C, has 20 theoretical stages and performs separation with a loss of less than 1% of EO.

Subsequently, bottoms stream composed only of EO and water is headed to a column operating at 4 bar and 124°C. Bessling et al. (1997) states that the feed must be introduced at a height above the bottom of at least eight theoretical stages to perform an efficient separation. Thus, this column has 50 theoretical stages with feed introduced at the height of 23 stages above the bottom. Top column's product is a stream of EO with a purity of 99.5%, and bottoms is a water stream destined to recycle.

2.2. Design of Supersonic Separators

Complete SS design requires nine parameters (Figure 3): (i) Inlet diameter (D_I) ; (ii) Throat diameter (D_T) ; (iii) Outlet diameter (D_O) ; (iv) Length of convergent section (L_C) ; (v) Length of divergent section; (L_D) ; (vi) Laval nozzle's length (L^{Laval}) ; (vii) Length of the diffuser after normal shock $(L^{Diffuser})$; (viii) Converging section angle (α) ; (ix) Diverging section angle (β) . However, SS-UOE is a simulation and design tool, requiring only part of the sizing data (Arinelli et al., 2017).

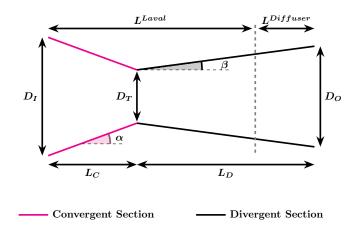


Figure 3: Supersonic Separator Design Parameters

The user must input D_I , D_O , α , β , and maximum supersonic Mach number (Ma^{Shock}) , remaining parameters are automatically calculated by the extension. Initial sizing specifications were the ones presented in Arinelli et al. (2017) work. If the algorithm does not converge, the extension emits a warning stating which parameter needs to be adjusted. After a couple of iterations, the sizing variables acquired the values presented in Table 4.

Table 4: Supersonic Separator Geometry Design

	1 1	0	
Specification	Arinelli et al. (2017)	SS#1	SS#2
D_I	0.10	0.11	0.01
D_O	0.08	0.09	0.01
α	12.67	12.67	12.67
β	2.66	2.66	2.66
Ma^{Shock}	2.00	1.5	2.00

$2.3. \ Additional \ Simulation \ Assumptions \ [S1] \ to \ [S6]$

The following assumptions were adopted: [S1] General thermodynamic package: Extend-NRTL with Soave-Redlich-Kwong Equation of State (SRK-EOS) for vapor phase; CO₂ capture unit: electrolyte-NRTL (eNRTL) and Redlich-Kwong EOS (RK) for vapor phase; CO₂ compression and SS units: Peng-Robinson EOS (PR-EOS). [S2] Thermal approach of 15°C. [S3] Compressors and pumps: 75% adiabatically efficient; [S4] Raw ethylene: 368.1 kmol/h, 25° C and 60 bar. [S5] Raw air: 2,609 kgmole/h, 25° C, 1.013 bar and composition (molar basis): $N_2 = 73.84\%$, $O_2 = 24.55\%$, $H_2O = 1.60\%$. [S6] Equipment design equations from Turton et al. (2012). [S7] Table 5 shows feed conditions for process alternative with SS after absorption column (SS#1). [S8] Table shows feed conditions for process alternative with SS after purification column (SS#2).

Table 5: Conditions of Absorber Top Stream Fed to SS#1

Parameter	Temperature (°C)	$\begin{array}{c} \text{Pressure} \\ \text{(bar)} \end{array}$	Vapor Fraction
Valor	29.48	21.00	1.00
Component	Molar Flow (kgmole/h)	Molar Fraction	Mass Flow (kg/h)
Ethylene	0.963	1.57E-04	27.024
Ethylene Oxide	0.114	1.86E-05	5.017
Water	14.016	2.29E-03	252.507
CO_2	352.251	5.75E-02	15,502.452
N_2	5,558.021	9.08E-01	155,696.853
O_2	198.255	3.24E-02	6,344.169

Table 6: Conditions of First Purification Column Top Stream Fed to SS#2

Parameter	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Vapor Fraction
Valor	41.17	21.00	1.00
Component	Molar Flow (kgmole/h)	Molar Fraction	Mass Flow (kg/h)
Ethylene	0.000	3.02E-05	0.008
Ethylene Oxide	1.514	1.68E-01	66.679
Water	0.000	4.88E-05	0.008
CO_2	5.812	6.46E-01	255.795
N_2	1.479	1.64E-01	41.434
O_2	0.190	2.11E-02	6.076

2.4. Economic and Sensitivity Analysis Assumptions [E1] to [E13]

Capital cost estimation were based on the methodology presented by Turton et al. (2012) with following assumptions: [E1] Operational year: $8322\ h$. [E2] Horizon: $20\ years$. [E3] Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI): 574.0 (Sept-2017). [E4] Scale-up/ Scale-down exponent: 0.6. [E5] SS equipment price: extrapolated from Machado et al. (2012) with pressure deflation to low-pressure operation. [E6] Construction period: two years with capital expenditure of 40% and 60%, respectively. [E7] Annual interest rate: 10%. [E8] Income tax rate: 34%. [E9] Depreciation rate: 10%. [E10] Cost of electricity and cooling water (CW): $0.070\ USD/kWh$ and $2.12E-07\ USD/kJ$. [E11] Cost of utilities (C_{UT} , MMUSD/y): sum of

eletricity and CW annual costs. [E12] Raw material costs and products sales prices used in economic evaluation listed in Table 7. [E13] Raw material costs and products sales prices used in sensitivity analysis listed in Table 8.

Table 7: Raw Material Costs and Products Sales Price Material Value (USD/kg) Reference Ethylene 0.700Abou Shama and Xu (2018) Water EIA 0.011Ethylene Oxide 1.740 Abou Shama and Xu (2018) CO_2 0.003 Machado et al. (2018)

Table 8: Variation of Prices in Sensitivity Analysis (USD/kg)

Material	Price #1	Price #2	Price #3	Price #4
Ethylene	0.33	0.43	0.52	0.71
Ethylene Oxide	1.50	1.70	1.90	2.10
CO_2	0.007	0.014	0.021	0.028

3. Results and Discussion

3.1. Reactor Performance

At the end of the reaction system, the mass flow rate of EO produced is 9,9380.44 kg/h, which corresponds to a molar flow of 212.93 mol/h. Figure 4a shows molar flows of ethylene, EO, and CO₂ along the reactor. Although the CO₂ flow rate is superior to EO flow rate, an approximately constant selectivity of 68.42% is achieved across reactor length (Figure 4b). Partial oxidation reaction extent is 57.75%, and full oxidation extent is 42%. According to Nawaz (2016), to achieve a conversion of 80-90% the ethylene conversion must be limited to low values. This assumption requires multiple reactors and absorption columns. Thus, in this work, ethylene conversion is not limited, what explains the selectivity below 70%. The average yield of partial oxidation, given by the product of conversion value by selectivity value at a determined position, is 60.63%.

3.2. Supersonic Separators Operation

3.2.1. First Approach: SS After EO Absorption Column

With feed conditions given in Table 5, after SS operation there is no recovery of any lost EO fraction in condensate stream. Lower temperatures promote condensation; thus the feed temperature was gradually lowered. As Figure 5 shows, only for a temperature of -40°C there is a significant EO mass recovery. Lowest temperature obtained during SS operation is -103.2°C with a pressure loss of 1.46 bar. This operating condition is infeasible because CO2 freezing point is -56.75°C. Beyond that, a capture of 2,020.46kg/h of

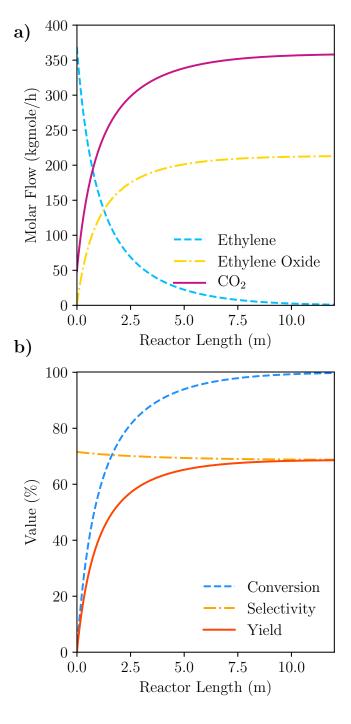


Figure 4: a) Molar Flow of Species b) Conversion, Yield and Selectivity $20\,$

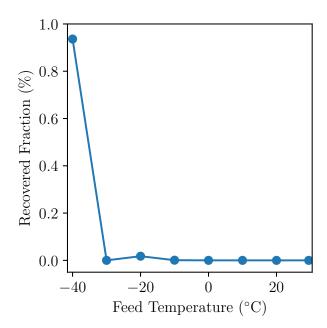


Figure 5: EO Recoverd Fraction vs. Feed Temperature Variation

 CO_2 follows the capture of 4.70 kg/h of EO, what would be a high additional freight for EO purification column.

3.2.2. Second proposal: SS After First Purification Column

Without change feed conditions (Table 6), after SS there is a condensation of 40.64 kg/h of EO, corresponding to a recovery of 60.95% of lost EO. Stream pressure at the outlet is 11.93 bar, as the second purification column operates at 4 bar is not required to recover the lost pressure (9.07 bar) for process continuity. Conditions of the discharge gas and condensate stream are presented in Table 9. EO is the principal component recovered in the condensate stream, and it is not necessary to adjust the feed inlet condition. These two results determine the techno-feasibility of SS use after the first

purification column.

Figure 6 reports SS profiles of several variables versus position along SS length. Figure 6a, 6b, 6c, 6d, and 6f depict respective profiles of pressure (bar), temperature (K), sound speed of multiphase fluid (c) (m/s), Mach number, and molar vapor fraction. Figure 6e shows the SS diameter profile with throat position at x = 0.012 m. As expected, as gas accelerates, temperature and pressure decrease, and Ma increase until $x = L^{Shock} = 0.033$ m. At $x = L^{Shock}$, Ma equals the maximum specified value (Ma^{Shock}) with minimum pressure (2.80 bar), temperature (-23.5°C), and molar vapor fraction (0.88). After L^{Shock} the gas decelerates, pressure and temperature increase, and Ma decreases (subsonic flow).

Table 9: Condensate and Gas Streams Conditions						
	Condensate Stream					
Parameter Temperature (°C) Pressure (ba		Pressure (bar)	Vapor Fraction			
Value	29.91	11.93	0.0			
Component	Molar Flow (kgmole/h)	Molar Fraction	Mass Flow (kg/h)			
Ethylene	0.000	2.21E-06	0.000			
Ethylene Oxide	0.922	8.85E-01	40.639			
Water	0.000	3.92 E-04	0.007			
CO2	0.119	1.14E-01	5.221			
Nitrogen 0.000		2.96E-04	0.009			
Oxygen	0.000	1.13E-04	0.004			
	Treated Gas					
Parameter	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Vapor Fraction			
Value	90.39	11.93	1.0			
Component	Molar Flow (kgmole/h)	Molar Fraction	Mass Flow (kg/h)			
Ethylene	0.000	3.39E-05	0.008			
Ethylene Oxide	0.591	7.43E-02	26.040			
Water	0.000	3.94E-06	0.001			
CO2	5.694	7.16E-01	250.573			
Nitrogen	1.479	1.86E-01	41.425			
Oxygen	0.190	2.39E-02	6.072			

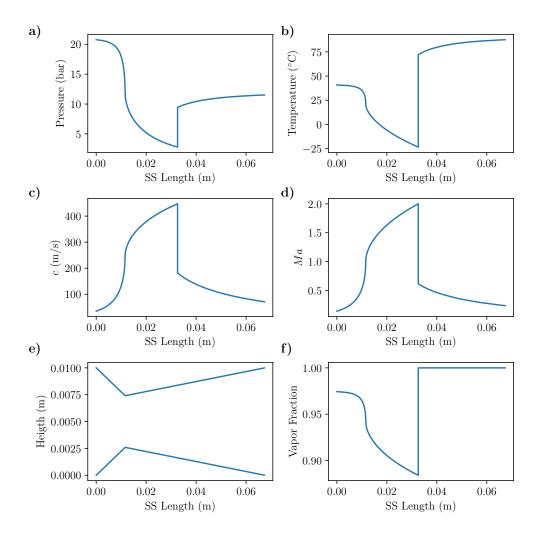


Figure 6: SS Profiles vs. Position; a) Pressure (bar), b) Temperature (°C), c) Speed of Sound of Multiphase Fluid (m/s), d) Mach Number, e) Diameter (m) and f) Vapor Fraction

3.3. Economic Analysis

SS operation does not require additional compression, temperature correction or any expenditure of utilities. Hence, differences between the processes in economic evaluation are FCI value (USD) and Annual Revenue value (USD/y). The cost of SS increases FCI value by USD 6,972.36, a percentual increase less than 1%. Alternative process with SS produces 40.64 kg of EO per work hour more than the conventional process (9,350.29 kg/h vs. 9,309.42 kg/h), what equals an annual profit USD 588,883.80 greater.

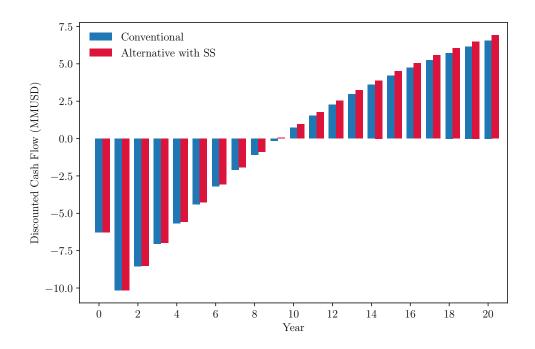


Figure 7: Discounted Cash Flow over the Years

The conventional process shows NPV of USD 72,790,853.73, and TIR of 15.65%, while the alternative process shows NPV of USD 76,381,548.79, and

TIR of 15.99%. Although both processes are profitable, the payback period is long (9.17 vs. 8.94 years). These results confirm that the SS process is viable and worth, both technically and economically. Figure 7 shows discounted cash flow over the years.

3.4. Sensitivity Analysis

Changes in ethylene, EO and CO_2 prices shows that the process profitability is governed by the prices of ethylene and EO. CO_2 price contributes less intensively, the average difference in the value of IRR between all scenarios with changes in CO_2 price, while fixing others, is 0.95%. For economic analysis scenario, CO_2 sales correspond to 1.54% of total revenues, what explains the less impact behavior. Figures 8-10 show how IRR, NPV and payback period of both processes varies with these fluctuations in prices. Appendix A presents all NPV, IRR and payback periods for all 65 scenarios simulated.

For all scenarios, the process with SS has a better performance. In the better scenario (Ethylene = 0.33 USD/kg, OE = 2.10 USD/kg e CO2 = 0.028 USD/kg), NPV difference is USD 4.303.970.36 and payback period difference is 0.02 years. Worst scenario reveals that both processes are unprofitable, but for the second worst scenario (Ethylene = 0.71 USD/kg, OE = 1.70 USD/kg e CO2 = 0.07 USD/kg) NPV difference is USD 3.511.354.72 and payback difference is 0.37 years. Despite the clear advantage of the process with SS, its use did not make feasible the investment in scenarios that the conventional process is economically unfeasible.

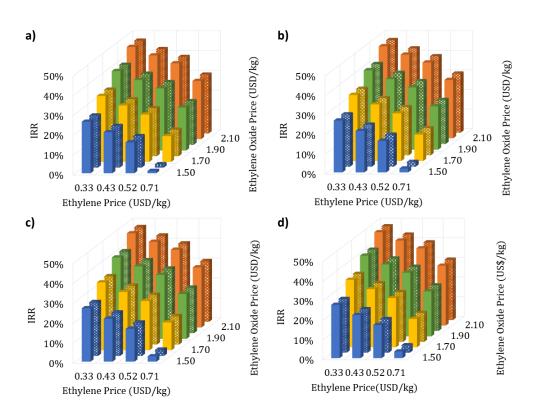


Figure 8: IRR changes; a) CO2 = 0.007 USD/kg, b) CO2 = 0.014 USD/kg, c) CO2 = 0.021 USD/kg and d) CO2 = 0.028 USD/kg

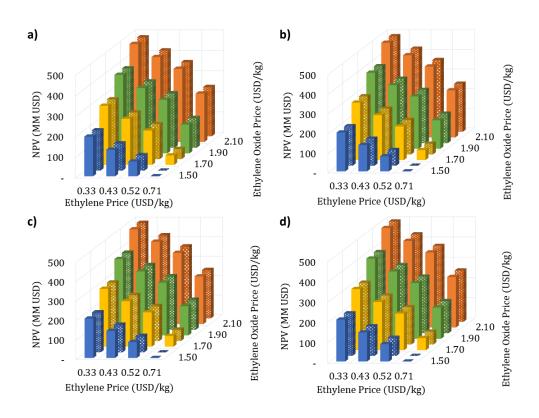


Figure 9: NPV changes; a) CO2 = 0.007 USD/kg, b) CO2 = 0.014 USD/kg, c) CO2 = 0.021 USD/kg and d) CO2 = 0.028 USD/kg

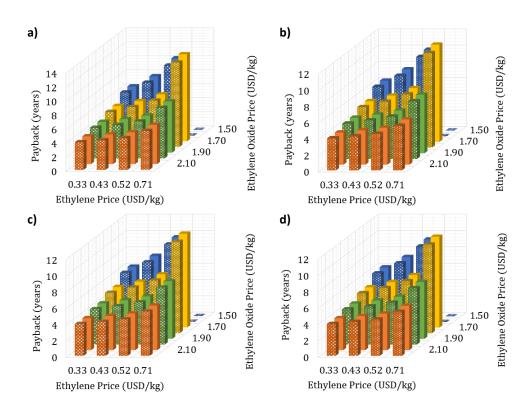


Figure 10: Payback changes; a) CO2 = 0.007 USD/kg, b) CO2 = 0.014 USD/kg, c) CO2 = 0.021 USD/kg and d) CO2 = 0.028 USD/kg

4. Conclusions

Conventional ethylene oxide production process and two alternatives using supersonic separators for recovering lost EO were compared technical and economically. The first alternative proposes to use the equipment after absorption column, and the second proposes after the first column of purification of EO. Technically, the first proposal is nonviable because to capture 93.7% of the lost EO the fed must be cooled to -40°C, since in higher temperatures SS EO capture is 0%. Lower temperature attained in SS operation is -103.2°C, lower than CO2 freezing point what invalidates its use, with a head loss of 1.46 bar. As is not technically feasible this alternative was not economically evaluated.

The second proposal captures 60.95% of EO, without changes in feed conditions, increasing productivity by 40.64 kg per work hour. This operation has a head loss of 9.07 bar, although is a high-value SS still discharges condensate stream in pressure above the conditions of the second column of purification. Thus, this alternative is viable. Economic analysis shows that the proposed process has a better economic performance than the conventional process. Since it has an NPV of USD 3,590,695.06 higher, an IRR 0.34% superior, and a payback period 0.23 years shorter. For all scenarios, SS alternative has better NPV, IRR and payback values, but for the worst scenario both processes are unprofitable.

Appendix A. NPV, IRR and Payback Values

Table A.10: NPV - S	cenario CO ₂ =	0.007 US /kg
---------------------	---------------------------	---------------

	Table A.10: N	PV - Scenario CO_2 =	= 0.007 US\$/kg		
		$\mathrm{CO}_2 = 0.007~\mathrm{U}$	S\$/ k g		
		Conventional P	rocess		
EO Price	Price Ethylene Price (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	\$193,162,366.11	\$129,510,491.74	\$72,223,804.81	\$-48,714,756.49	
1.70	\$288,010,682.66	\$224,358,808.29	\$167,072,121.36	\$46,133,560.06	
1.90	\$382,858,999.21	\$319,207,124.84	\$261,920,437.91	\$140,981,876.61	
2.10	\$477,707,315.77	\$414,055,441.40	\$356,768,754.46	\$235,830,193.16	
		Process with	SS		
EO Price		Ethylene Pri	ce (US\$/kg)		
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	\$196,258,951.70	\$132,606,647.37	\$75,319,573.47	\$-45,619,804.76	
1.70	\$291,523,671.24	\$227,871,366.91	\$170,584,293.01	\$49,644,914.78	
1.90	\$386,788,390.78	\$323,136,086.45	\$265,849,012.55	\$144,909,634.32	
2.10	\$482,053,110.32	\$418,400,805.99	\$361,113,732.09	\$240,174,353.86	

Table A.11: NPV - Scenario $CO_2 = 0.014$ US\$/kg

	Table A.11. IV	PV - Scenario CO ₂ =	= 0.014 Ob#/ kg	
		$\mathrm{CO}_2 = 0.014~\mathrm{U}_2$	S\$/kg	
		Conventional P	rocess	
EO Price	Price Ethylene Price (US\$/kg)			
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71
1.50	\$197,790,916.36	\$134,139,041.99	\$76,852,355.06	\$-44,086,206.25
1.70	\$292,639,232.91	\$228,987,358.54	\$171,700,671.61	\$50,762,110.31
1.90	\$387,487,549.46	\$323,835,675.09	\$266,548,988.16	\$145,610,426.86
2.10	\$482,335,866.01	\$418,683,991.64	\$361,397,304.71	\$240,458,743.41
		Process with	SS	
EO Price		Ethylene Pri	ce (US\$/kg)	
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71
1.50	\$200,873,560.55	\$137,221,256.22	\$79,934,182.32	\$-41,005,195.91
1.70	\$296,138,280.09	\$232,485,975.76	\$175,198,901.86	\$54,259,523.63
1.90	\$391,402,999.63	\$327,750,695.30	\$270,463,621.40	\$149,524,243.17
2.10	\$486,667,719.17	\$423.015.414.84	\$365,728,340.94	\$244,788,962.71

Table A.12: NPV - Scenario $CO_2 = 0.021$ US\$/kg

Table A.12: NPV - Scenario $CO_2 = 0.021 CS5/kg$							
m CO2 = 0.021~US\$/kg							
Conventional Process							
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)						
	0.33	0.43	0.52	0.71			
1.50	\$202,419,466.61	\$138,767,592.24	\$81,480,905.31	\$-39,457,656.00			
1.70	\$297,267,783.16	\$233,615,908.79	\$176,329,221.86	\$55,390,660.55			
1.90	\$392,116,099.71	\$328,464,225.34	\$271,177,538.41	\$150,238,977.11			
2.10	\$486,964,416.26	\$423,312,541.89	\$366,025,854.96	\$245,087,293.66			
		Process with	SS				
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)						
	0.33	0.43	0.52	0.71			
1.50	\$205,488,169.40	\$141,835,865.07	\$84,548,791.17	\$-36,390,587.06			
1.70	\$300,752,888.94	\$237,100,584.61	\$179,813,510.71	\$58,874,132.48			
1.90	\$396,017,608.48	\$332,365,304.15	\$275,078,230.25	\$154,138,852.02			
2.10	\$491,282,328.02	\$427,630,023.69	\$370,342,949.79	\$249,403,571.56			

Table A.13: NPV - Scenario $CO_2 = 0.028$ US\$/kg

Table A.13: NPV - Scenario $CO_2 = 0.028 CS5/kg$							
$\mathrm{CO2} = 0.028~\mathrm{US\$/kg}$							
Conventional Process							
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)						
	0.33	0.43	0.52	0.71			
1.50	\$207,048,016.86	\$143,396,142.49	\$86,109,455.55	\$-34,829,105.75			
1.70	\$301,896,333.41	\$238,244,459.04	\$180,957,772.11	\$60,019,210.80			
1.90	\$396,744,649.96	\$333,092,775.59	\$275,806,088.66	\$154,867,527.35			
2.10	\$491,592,966.51	\$427,941,092.14	\$370,654,405.21	\$249,715,843.91			
		Process with	SS				
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)						
	0.33	0.43	0.52	0.71			
1.50	\$210,102,778.25	\$146,450,473.92	\$89,163,400.02	\$-31,775,978.21			
1.70	\$305,367,497.79	\$241,715,193.46	\$184,428,119.56	\$63,488,741.33			
1.90	\$400,632,217.33	\$336,979,913.00	\$279,692,839.10	\$158,753,460.87			
2.10	\$495,896,936.87	\$432,244,632.54	\$374,957,558.64	\$254,018,180.41			

Table A.14: IRR - Scenario $CO_2 = 0.007 \text{ US}$ /kg

Table A.1	14: IRR - S	cenario CO	$\theta_2 = 0.007 \text{U}_2$	JS\$/kg	
	$\mathbf{CO}_2 =$	0.007 U	S / kg		
	Conven	tional P	rocess		
EO Price	Ethylene Price (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	26.07%	20.78%	15.60%	1.17%	
1.70	33.38%	28.54%	23.95%	13.04%	
1.90	40.21%	35.68%	31.43%	21.76%	
2.10	46.65%	42.36%	38.37%	29.43%	
	Proc	ess with	SS		
EO Price	Ethylene Price (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	26.32%	21.04%	15.89%	1.70%	
1.70	33.64%	28.81%	24.24%	13.39%	
1.90	40.48%	35.96%	31.72%	22.09%	

46.94% 42.66% 38.68% 29.77%

2.10

Table A.15: IRR - Scenario $CO_2 = 0.014$ US\$/kg $CO_2 = 0.014 \text{ US}/\text{kg}$ **Conventional Process** Ethylene Price (US\$/kg) EO Price (US\$/kg)0.330.430.520.711.50 26.44%21.18%16.04%1.95%1.70 33.73%28.90%24.33%13.51%40.53%1.90 36.01%31.78%22.15%46.96%2.10 42.68%38.70%29.79%Process with SS EO Price Ethylene Price (US\$/kg) (US\$/kg) 0.330.430.710.521.50 26.69%21.44%16.33%2.44%1.70 33.98%29.17%24.61%13.85%1.90 40.80%36.29%32.07%22.48%47.24%2.1042.98%39.00%30.12%

Table A.16: IRR - Scenario $CO_2 = 0.021$ US\$/kg $\mathrm{CO}_2 = 0.021 \; \mathrm{US} / \mathrm{kg}$ **Conventional Process** Ethylene Price (US\$/kg) EO Price (US\$/kg)0.330.430.520.711.50 26.81%21.57%16.47%2.68%1.70 34.07%29.26%24.71%13.97%36.35%1.90 40.85%32.13%22.54%47.26%43.00%2.10 39.03%30.15%Process with SS EO Price Ethylene Price (US\$/kg) (US\$/kg) 0.330.430.710.521.50 27.05%21.83%16.76%3.16%1.70 34.32%29.53%24.99%14.31%1.90 41.12%36.63%32.42%22.87%2.10 47.55%43.29%39.33%30.47%

Table A.17: IRR - Scenario $CO_2 = 0.028$ US\$/kg

Table A.	11: IRR - 5	cenario CO	$v_2 = 0.028$	Joo√kg		
	$\mathbf{CO}_2 =$	0.028 U	S kg			
	Conven	tional P	rocess			
EO Price	Eth	Ethylene Price (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71		
1.50	27.18%	21.97%	16.90%	3.39%		
1.70	34.41%	29.62%	25.08%	14.42%		
1.90	41.17%	36.68%	32.47%	22.93%		
2.10	47.57%	43.31%	39.35%	30.50%		
	Proc	ess with	SS			
EO Price	Ethylene Price (US\$/kg)					
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71		
1.50	27.42%	22.22%	17.18%	3.84%		
1.70	34.66%	29.89%	25.37%	14.76%		
1.90	41.44%	36.96%	32.76%	23.26%		
2.10	47.85%	43.60%	39.65%	30.83%		

30.83%

Table A.18: Payback - Scenario $\mathrm{CO}_2 = 0.007~\mathrm{US\$/kg}$

$\mathrm{CO_2} = 0.007 \; \mathrm{US\$/kg}$					
Conventional Process					
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)				
	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	6.20	7.65	10.21	-	
1.70	5.04	5.74	6.69	12.41	
1.90	4.40	4.80	5.30	7.32	
2.10	3.97	4.24	4.55	5.59	
Process with SS					
EO Price	Ethylene Price (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	6.15	7.55	10.00	-	
1.70	5.01	5.69	6.62	12.04	
1.90	4.38	4.77	5.26	7.21	
2.10	3.95	4.22	4.52	5.54	

Table A.19: Payback - Scenario $\mathrm{CO}_2 = 0.014~\mathrm{US\$/kg}$

$\mathrm{CO_2} = 0.014 \; \mathrm{US\$/kg}$					
Conventional Process					
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)				
	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	6.12	7.51	9.91	-	
1.70	5.00	5.68	6.60	11.93	
1.90	4.37	4.76	5.25	7.19	
2.10	3.95	4.21	4.52	5.54	
Process with SS					
EO Price	Ethylene Price (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	6.07	7.42	9.73	-	
1.70	4.97	5.63	6.53	11.60	
1.90	4.35	4.74	5.21	7.09	
2.10	3.94	4.19	4.49	5.49	

Table A.20: Payback - Scenario $\mathrm{CO}_2 = 0.021~\mathrm{US\$/kg}$

$\mathrm{CO_2} = 0.021 \; \mathrm{US\$/kg}$					
Conventional Process					
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)				
	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	6.05	7.38	9.65	-	
1.70	4.96	5.62	6.51	11.50	
1.90	4.35	4.73	5.20	7.07	
2.10	3.93	4.19	4.49	5.48	
Process with SS					
EO Price	Ethy	lene Pı	rice (U	S\$/kg)	
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	6.00	7.29	9.48	-	
1.70	4.94	5.58	6.44	11.20	
1.90	4.33	4.70	5.17	6.98	
2.10	3.92	4.17	4.47	5.43	

Table A.21: Payback - Scenario $\mathrm{CO}_2 = 0.028~\mathrm{US\$/kg}$

$\mathrm{CO_2} = 0.028~\mathrm{US\$/kg}$					
Conventional Process					
EO Price	Ethylene Price (US\$/kg)				
(US\$/kg)	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	5.98	7.25	9.39	-	
1.70	4.93	5.56	6.42	11.10	
1.90	4.32	4.70	5.16	6.96	
2.10	3.92	4.17	4.47	5.43	
Process with SS					
EO Price (US\$/kg)	Ethylene Price (US\$/kg)				
	0.33	0.43	0.52	0.71	
1.50	5.93	7.17	9.23	-	
1.70	4.90	5.52	6.36	10.83	
1.90	4.30	4.67	5.12	6.87	
2.10	3.90	4.15	4.44	5.38	

References

- Abou Shama, M.A., Xu, Q., 2018. Optimal design of gas-expanded liquid ethylene oxide production with zero carbon dioxide byproduct. Industrial & Engineering Chemistry Research 57, 5351–5358. doi:https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05060.
- Arinelli, L.O., Trotta, T.A.F., Teixeira, A.M., de Medeiros, J.L., de Queiroz F. Araújo, O., 2017. Offshore processing of co2 rich natural gas with supersonic separator versus conventional routes. Journal of Natural Gas Science and Engineering 46, 199 221. doi:https://doi.org/10.1016/j.jngse.2017.07.010.
- Barecka, M.H., Skiborowski, M., Górak, A., 2017. A novel approach for process retrofitting through process intensification: Ethylene oxide case study. Chemical Engineering Research and Design 123, 295 316. doi:https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.05.014.
- Bessling, B., Hasse, H., Plückhan, J., Mayer, T., Auer, H., 1997. Pure ethylene oxide distillation process. US Patent 6833057B1.
- Borhani, T.N.G., Azarpour, A., Akbari, V., Alwi, S.R.W., Manan, Z.A., 2015. Co2 capture with potassium carbonate solutions: A state-of-the-art review. International Journal of Greenhouse Gas Control 41, 142 162. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.06.026.
- Borman, P., Westerterp, K., 1992. An experimental study of the selective oxidation of ethene in a wall cooled tubular packed bed reactor. Chemical

- Engineering Science 47, 2541 2546. doi:https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)87090-D. twelfth International Symposium on Chemical Reaction Engineering Today.
- Brigagão, G.V., de Oliveira Arinelli, L., de Medeiros, J.L., de Queiroz F. Araújo, O., 2019. A new concept of air pre-purification unit for cryogenic separation: Low-pressure supersonic separator coupled to finishing adsorption. Separation and Purification Technology 215, 173 189. doi:https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.015.
- Curme, G., Johnston, F., 1952. Glycols. American Chemical Society Monograph, Reinhold Publishing Corporation.
- Dettwiler, H.R., Baiker, A., Richarz, W., 1979. Kinetics of ethylene oxidation on a supported silver catalyst. Helvetica Chimica Acta 62, 1689–1700. doi:https://doi.org/10.1002/hlca.19790620602.
- EIA, . U.s. energy information administration eletricity data browser.
- Eliyas, A., Petrov, L., Shopov, D., 1988. Ethylene oxide oxidation over a supported silver catalyst: Ii. kinetics of inhibited oxidation. Applied Catalysis 41, 39 52. doi:https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80380-2.
- EPA, 1986. Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Ethylene Oxide. Technical Report. United States Environmental Protection Agency.
- Feygin, V., Imayev, S., Alfyorov, V., Bagirov, L., Dmitriev, L., Lacey, J., 2006.

- Kirk, R., Othmer, D., 2004. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. volume 9. Wiley.
- Kursawe, A., 2009. Partial Oxidation of Ethene to Ethylene Oxide in Microchannel Reactors. Ph.D. thesis. Technische Universität Chemnitz.
- Lafarga, D., Al-Juaied, M.A., Bondy, C.M., Varma, A., 2000. Ethylene epoxidation on ag-cs/α-al2o3 catalyst: Experimental results and strategy for kinetic parameter determination. Industrial & Engineering Chemistry Research 39, 2148–2156. doi:https://doi.org/10.1021/ie990939x.
- Leach, B.E., 1983. Applied Industrial Catalysis. Elsevier Science. doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-12-440201-0.X5001-2.
- Lee, H.J., Ghanta, M., Busch, D.H., Subramaniam, B., 2010. Toward a co2-free ethylene oxide process: Homogeneous ethylene oxide in gas-expanded liquids. Chemical Engineering Science 65, 128 134. doi:https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.008. 20th International Symposium in Chemical Reaction EngineeringGreen Chemical Reaction Engineering for a Sustainable Future.
- Liu, J., Zhang, F., Xu, W., Shi, N., Mu, S., 2017. Thermal reactivity of ethylene oxide in contact with contaminants: A review. Thermochimica Acta 652, 85 – 96. doi:https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.008.
- Machado, C.F.R., de Queiroz Fernandes Araújo, O., de Medeiros, J.L., de Brito Alves, R.M., 2018. Carbon dioxide and ethanol from sugarcane biorefinery as renewable feedstocks to environment-oriented integrated

- chemical plants. Journal of Cleaner Production 172, 1232 1242. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.234.
- Machado, P.B., Monteiro, J.G., Medeiros, J.L., Epsom, H.D., Araujo, O.Q., 2012. Supersonic separation in onshore natural gas dew point plant. Journal of Natural Gas Science and Engineering 6, 43 49. doi:https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.03.001.
- de Medeiros, J.L., de Oliveira Arinelli, L., Teixeira, A.M., de Queiroz Fernandes Araújo, O., 2019. Offshore Processing of CO2-Rich Natural Gas with Supersonic Separator. Springer International Publishing, Cham.
- Miller, S.A., Bann, B., Thrower, R.D., 1950. 716. the reaction between phenol and ethylene oxide. J. Chem. Soc. , 3623–3628doi:http://dx.doi.org/10.1039/JR9500003623.
- Nawaz, Z., 2016. Heterogeneous reactor modeling of an industrial multitubular packed-bed ethylene oxide reactor. Chemical Engineering & Technology 39, 1845–1857. doi:https://doi.org/10.1002/ceat.201500603.
- Peschel, A., Jörke, A., Sundmacher, K., Freund, H., 2012. Optimal reaction concept and plant wide optimization of the ethylene oxide process. Chemical Engineering Journal 207-208, 656 674. doi:https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.029. 22nd International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE 22).
- Petrov, L., Eliyas, A., Shopov, D., 1985. A kinetic model of steady state ethylene epoxidation over a supported silver catalyst. Applied Catalysis 18, 87 103. doi:https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80301-2.

- Rebsdat, S., Mayer, D., 2001. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. volume 13. American Cancer Society. doi:https://doi.org/10.1002/14356007.a10_117.
- Skagestad, R., Normann, F., Ósk Garðarsdóttir, S., Sundqvist, M., Anheden, M., Eldrup, N.H., Ali, H., Haugen, H.A., Mathisen, A., 2017. Co2stcap cutting cost of co2 capture in process industry. Energy Procedia 114, 6303 6315. doi:https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1767. 13th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 November 2016, Lausanne, Switzerland.
- Smith, K.H., Anderson, C.J., Tao, W., Endo, K., Mumford, K.A., Kentish, S.E., Qader, A., Hooper, B., Stevens, G.W., 2012. Pre-combustion capture of co2results from solvent absorption pilot plant trials using 30wt% potassium carbonate and boric acid promoted potassium carbonate solvent. International Journal of Greenhouse Gas Control 10, 64 73. doi:https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.018.
- Teixeira, A.M., de Oliveira Arinelli, L., de Medeiros, J.L., de Queiroz F. Araújo, O., 2018. Recovery of thermodynamic hydrate inhibitors methanol, ethanol and meg with supersonic separators in offshore natural gas processing. Journal of Natural Gas Science and Engineering 52, 166 186. doi:https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.01.038.
- Turton, R., Bailie, R., Whiting, W., Shaeiwitz, J., Bhattacharyya, D., 2012.
 Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes. Prentice Hall
 International Series in the Physical and Chemical Engineering Sciences,
 Pearson Education.

- Wurtz, A., 1859. Ueber das aethylenoxyd. Justus Liebigs Annalen der Chemie 110, 125–128. doi:https://doi.org/10.1002/jlac.18591100116.
- X.G., Yuan, 2005.Zhou, W.K., Optimization of the fixedbed reactor for ethylene epoxidation. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification 44, 1098 1107. doi:https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.03.008.