



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
ROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA, ANÁLISE ECONÔMICA E IMPACTO
AMBIENTAL NO PROCESSO DE METANOL A OLEFINAS (MTO)**

NAYANA PEREIRA ANDRADE

Campina Grande – PB, fevereiro de 2024

**INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA, ANÁLISE ECONÔMICA E IMPACTO
AMBIENTAL NO PROCESSO DE METANOL A OLEFINAS (MTO)**

NAYANA PEREIRA ANDRADE

Tese apresentada à Universidade Federal de
Campina Grande como parte dos requisitos para
a obtenção do título de doutor em Engenharia
Química.

Orientadora: Karoline Dantas Brito

Campina Grande – PB, fevereiro de 2024

A554i

Andrade, Nayana Pereira.

Integração energética, análise econômica e impacto ambiental no processo de metanol a olefinas (MTO) / Nayana Pereira Andrade. – Campina Grande, 2024.

111 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2024.

"Orientação: Profa. Dra. Karoline Dantas Brito".

Referências.

1. Modelagem e Simulação de Processos. 2. Engenharia Química. 3. Metanol para Olefinas. 4. Integração de Energia. 5. Coluna de Parede Divisória. I. Brito, Karoline Dantas. II. Título.


CDU 66.01(043)

INTEGRAÇÃO ENERGÉTICA, ANÁLISE ECONÔMICA E IMPACTO AMBIENTAL NO PROCESSO DE METANOL A OLEFINAS (MTO)


NAYANA PEREIRA ANDRADE

Tese apresentada em 06/02/2024

Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **KAROLINE DANTAS BRITO**
Data: 08/03/2024 17:33:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Karoline Dantas Brito


Documento assinado digitalmente
 **WAGNER BRANDAO RAMOS**
Data: 08/03/2024 10:46:11-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Wagner Brandão Ramos


ROMILDO PEREIRA
BRITO:4191267540
4

Digitally signed by
ROMILDO PEREIRA
BRITO:41912675404
Date: 2024.03.08 22:10:27
-03'00'

Romildo Pereira Brito

Documento assinado digitalmente
 **ARIOSTON ARAUJO DE MORAIS JUNIOR**
Data: 07/03/2024 16:28:12-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Arioston Araujo de Moraes Júnior

Documento assinado digitalmente
 **MARCIO HENRIQUE DOS SANTOS ANDRADE**
Data: 11/03/2024 10:20:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Marcio Henrique Andrade

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar forças e esperança em todos os momentos da minha vida, me ajudando a vencer mais uma etapa. Sem ele nada seria possível.

A esta Universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior.

A minha orientadora prof^a. Dr^a. Karoline Brito, pelo suporte, pelas suas correções, incentivos, paciência e principalmente conselhos, que me ajudaram a ser uma pesquisadora e pessoa melhor.

Ao LARCA, por disponibilizar o espaço físico onde este trabalho pôde ser desenvolvido, e aos integrantes deste laboratório com os quais fiz amizades que carregarei para a vida.

A equipe da Braskem, Márcio Henrique e Márcio Rebouças, pelo suporte e parceria durante o doutorado. Essa colaboração resultou em uma oportunidade de aprendizado enriquecedora.

Aos meus pais Joseli e Ionete, pela educação, amor e incentivo, onde mesmo nas adversidades nunca mediram esforços para fazer seus filhos felizes. Assim como aos meus irmãos Diego e Danilon que estiveram ao meu lado sempre torcendo pelo meu êxito.

Ao meu esposo Pedro, aos meus amigos de infância e de universidade, que estiveram ao meu lado, me apoiaram e incentivaram, me deram conselhos e entenderam minha ausência em muitos momentos dedicados a universidade.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigada.

ANDRADE, NAYANA PEREIRA. **Integração energética, análise econômica e impacto ambiental no processo de metanol a olefinas (MTO)**. 2024. 111 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2024.

RESUMO

A elaboração de estratégias visando promover a competitividade e ampliar a implementação industrial do processo Metanol para Olefinas (MTO) tem o potencial de reduzir o emprego de matérias-primas não sustentáveis na produção de olefinas, com foco particular no etileno e no propileno. Esta tese realiza uma análise abrangente quanto ao consumo de energia e possibilidade integração na produção de olefinas a partir do gás de síntese, com base no processo MTO. A simulação do processo foi estabelecida para um caso base e um design alternativo. O design alternativo difere do caso base ao implementar a integração de energia, com a reutilização da energia liberada durante as reações de gás de síntese para metanol (STM) e metanol para olefinas e a utilização de intensificação do processo de separação dos efluentes. O calor disponível no fluxo de saída do reator MTO é utilizado para gerar vapor suficiente para atender às demandas do processo. Além disso, um esquema inédito envolvendo quatro colunas é utilizado, incluindo duas colunas de parede dividida (DWC) para a separação de olefinas. Foi conduzida uma avaliação abrangente que englobou aspectos energéticos, o Custo Anual Total (TAC) e as emissões de CO₂, a fim de comparar as duas configurações. O processo alternativo alcança uma economia de 67,3% no fornecimento de energia, e a dissipação total de calor é reduzida em cerca de 33,8%. Essas melhorias resultam em uma diminuição do TAC de cerca de 17%. Para a avaliação das emissões de carbono diretas, a proposta alternativa mostra uma redução no impacto ambiental de cerca de 82%, representando uma redução de 310 toneladas por dia de CO₂, quando comparado ao caso base.

Palavras-chave: Metanol para Olefinas; Simulação de Processo; Integração de Energia; Coluna de Parede Divisória.

ANDRADE, NAYANA PEREIRA. **Integração energética, análise econômica e impacto ambiental no processo de metanol a olefinas (MTO)**. 2024. 111 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2024.

ABSTRACT

The development of strategies aimed at enhancing competitiveness and expanding the industrial implementation of the Methanol-to-Olefins (MTO) process has the potential to mitigate the reliance on unsustainable raw materials in the production of olefins, particularly emphasizing ethylene and propylene. This thesis performs a comprehensive analysis of energy integration for olefins derived from synthesis gas through the MTO process. Process simulation was established for the base design and an alternative design. The alternative design differs from the base design by implementing energy integration, with the reuse of energy released during synthesis gas-to-methanol (STM) and methanol-to-olefins reactions. The thermal energy discharged from the MTO reactor output stream is used to generate sufficient steam to meet the demands of the process. Additionally, a configuration featuring four columns is employed, inclusive of two dividing-wall columns (DWC) designed for olefin separation. A comprehensive assessment was conducted, which included energy aspects, Total Annual Cost (TAC) and CO₂ emissions, in order to compare the two configurations. The alternative process achieves savings of 67.3% in energy consumption, and total heat dissipation is reduced by around 33.8%. These improvements result in TAC decrease of around 17%. For the assessment of direct carbon emissions, the alternative design shows reduction in environmental impact of around 82%, representing reduction of 310 tons of CO₂ per day.

Keywords: Methanol-to-Olefins; Process Simulation; Energy Integration; Dividing-Wall Column.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tendência Global de Capacidade de Etileno.	23
Figura 2 – Visão geral do processo MTO, com quatro tecnologias principais disponíveis para instalações comerciais.	27
Figura 3 – Fluxograma geral do processo MTO.	28
Figura 4 – DWCs implementadas entre 1984 e 2016.	31
Figura 5 – Coluna de parede dividida padrão.	31
Figura 6 – Estudos envolvendo o processo MTO ao longo dos anos.	32
Figura 7 – Estudos envolvendo o processo MTO dividido por áreas de interesse até o ano de 2019.	33
Figura 8 – Estratégias encontradas na literatura para intensificar a separação de olefinas.	34
Figura 9 – Estratégias encontradas na literatura para otimizar a separação dos produtos obtidos através do processo MTO (Etileno/Etano ou Propileno/Propano).	35
Figura 10 – Estágio de equilíbrio genérico.	41
Figura 11 – Fluxograma do processo MTO (Caso Base).	45
Figura 12 – Esquema da coluna de destilação de parede dividida e modelo de simulação para a configuração Petlyuk.	53
Figura 13 – Fluxograma da seção de separação para o Processo Intensificado 1.	54
Figura 14 – Resultados da análise de sensibilidade para DWC-1.	56
Figura 15 – Fluxograma da seção de separação para o Processo Intensificado 2.	57
Figura 16 – Resultados da análise de sensibilidade para DWC-2.	59
Figura 17 – Design alternativo para a seção STM.	61
Figura 18 – Design alternativo para a seção MTO.	62
Figura 19 – Design alternativo para a seção de separação.	63
Figura 20 – Carga térmica total dos refeedores e condensadores para todas as alternativas.	68
Figura 21 – Análise da carga térmica para os condensadores e refeedores das colunas DWC.	69
Figura 22 – Comparação da energia removida nas três etapas do processo MTO entre o caso base e a configuração alternativa.	72
Figura 23 – Comparação do fornecimento de energia nas três etapas do processo MTO entre o caso base e a configuração alternativa.	73
Figura 24 – Detalhamento do TAC para sequências de destilação na separação de correntes MTO.	76

Figura 25 – Resultados dos Custos Anuais Totais para as duas configurações propostas.....	77
Figura 26 – Distribuições do Custo Total Anual.	78
Figura 27 – Hierarquias implementadas em Aspen Plus para as etapas STM, MTO e SEP.	110
Figura 28 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Base para a seção STM.	110
Figura 29 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Alternativo para a seção STM.....	110
Figura 30 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Base para a seção MTO.	111
Figura 31 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Alternativo para a seção MTO.....	111
Figura 32 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Base para a seção de separação.....	111
Figura 33 – Fluxograma em Aspen Plus do esquema Intensificado 1 para a seção de separação.	112
Figura 34 – Fluxograma em Aspen Plus do esquema Intensificado 2 para a seção de separação.	112
Figura 35 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Alternativo para a seção de separação.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise de graus de liberdade de uma coluna de destilação.	42
Tabela 2 – Principais fluxos para o processo MTO.	45
Tabela 3 – Parâmetros do modelo cinético reorganizado de Van Dal e Bouallou (2013).	47
Tabela 4 – Reações envolvidas na absorção de CO ₂ por NaOH.	49
Tabela 5 – Design specifications para as colunas de destilação.	50
Tabela 6 – Resultados da análise de sensibilidade para variações nas vazões FL1 e FV2.	56
Tabela 7 – Dimensionamento das colunas de destilação.	60
Tabela 8 – Base para estimativa de investimento de capital e dimensionamento dos equipamentos.	64
Tabela 9 – Consumo total de energia para as três configurações da seção de separação.	67
Tabela 10 – Estimativas de custos de resfriamento de acordo com Luyben (2017).	71
Tabela 11 – Avaliação econômica dos custos com utilidades.	71
Tabela 12 – Resultados econômicos de custos operacionais.	74
Tabela 13 – Resultados relativos aos custos de capital para a instalação da unidade de produção de olefinas a partir do gás de síntese utilizando o processo MTO.	77
Tabela 14 – Emissões de CO ₂ no processo de produção de olefinas a partir do gás de síntese, via processo MTO.	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Nomenclatura

MTO	<i>Metanol to Olefins</i>
OCM	<i>Oxidative Coupling of Methane</i>
DWC	<i>Dividing Wall Column</i>
MTP	<i>Methanol to Propylene</i>
RDWC	<i>Reactive Dividing Wall Column</i>
SRK	Soave Redlich-Kwong
TAC	Custo Anual Total
OPEX	Custos operacionais
CAPEX	Despesas de capital
D_c	Diâmetro da coluna
L_c	Altura da coluna
A_T	Área de troca de calor
$Q_{c/r}$	Carga do condensador/reboiler
$U_{c/r}$	Coeficiente geral de transferência de calor para o condensador/reboiler
D_T	Diâmetro do tubo do reator tubular
L_T	Comprimento do tubo do reator tubular
D_R	Diâmetro do reator CSTR
L_R	Altura do reator CSTR
Q_{fuel}	Quantidade de combustível necessária
NT	Número de bandejas
P	Pressão
DP	Queda de pressão da coluna
T	Temperatura
RR	Taxa de refluxo
mtpa	Milhões de toneladas por ano
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	14
1. INTRODUÇÃO	15
1.1. Contextualização	15
1.2. Objetivos e Organização da Dissertação	19
CAPÍTULO 2	21
2. REVISÃO DE LITERATURA	22
2.1. Panorama Petroquímico	22
2.2. Produção de Olefinas Leves	24
2.3. Processo Metanol a Olefinas (MTO)	26
2.4. Intensificação de Processos de Separação	29
2.5. Trabalhos Relevantes na Área	32
CAPÍTULO 3	37
3. MODELAGEM E SIMULAÇÃO	38
3.1. Modelagem Matemática	38
3.1.1. Reatores Tubulares	38
3.1.2. Reatores de Leito Fluidizado	39
3.1.3. Equações MESH	40
3.1.4. Modelo Termodinâmico	43
3.2. Simulação em Aspen Plus	43
3.2.1. Caso Base	44
3.2.1.1. Gás de Síntese a Metanol (STM)	46
3.2.1.2. Metanol a Olefinas (MTO)	47
3.2.1.3. Seção de Separação (SEP)	49
3.2.2. Intensificação do Processo de Separação	52
3.2.2.1. Processo Intensificado 1	53
3.2.2.2. Processo Intensificado 2	57
3.2.3. Design Alternativo	60
3.3. Avaliação Econômica	63
CAPÍTULO 4	66
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	67
4.1. Análise Energética	67
4.1.1. Intensificação do Processo de Separação	67
4.1.2. Caso Base x Design Alternativo	72
4.2. Análise Econômica	74
4.2.1. Intensificação do Processo de Separação	75
4.2.2. Caso Base x Design Alternativo	76
4.3. Análise de Emissões de CO ₂	79
CAPÍTULO 5	82

5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
APÊNDICES	93
APÊNDICE 1	94
ARTIGO PUBLICADO NA REVISTA <i>CHEMICAL ENGINEERING & PROCESSING: PROCESS INTENSIFICATION</i>	94
APÊNDICE 2	109
SIMULAÇÃO EM ASPEN PLUS	109

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

1.1. Contextualização

O suprimento global de energia e matérias-primas empregadas na fabricação de diversos produtos químicos ainda são provenientes, em sua maioria, de recursos fósseis. As olefinas constituem exemplos de petroquímicos essenciais para a produção de uma ampla gama de produtos, que ainda tem seu maior volume obtido a partir de fontes não renováveis (BROKVO et al., 2022). Esses hidrocarbonetos desempenham um papel importante na indústria petroquímica, uma vez que são matérias-primas para a produção de polímeros, como polietileno e polipropileno, os quais são amplamente utilizados na fabricação de embalagens, produtos plásticos e uma variedade de bens de consumo.

Em 2021, o mercado global de olefinas foi avaliado em números da ordem de US\$ 240 bilhões e está projetado para alcançar a marca de US\$ 347,91 bilhões até 2029, prevendo-se uma taxa composta de crescimento anual da ordem de 4,75% entre os anos de 2022 e 2029 (DATA BRIDGE MARKET RESEARCH, 2022). O etileno e propileno são olefinas que emergem como petroquímicos de grande volume em âmbito global. Em 2021, a capacidade em milhões de toneladas por ano (mtpa) global de etileno e propileno foi de 214,39mtpa, e 144,16mtpa, respectivamente (GLOBAL DATA, 2022).

A dependência significativa de recursos fósseis, particularmente petróleo e gás, para a produção de olefinas levanta questões cruciais relacionadas à sustentabilidade. Diante desses desafios, há uma crescente necessidade de buscar alternativas renováveis para a produção de produtos petroquímicos. O uso de matéria-prima de fontes renováveis e a implementação de processos mais eficientes e limpos surgem a partir de tecnologias que utilizam fontes como biogás, biomassa e carvão sustentável, em substituição às matérias-primas tradicionais (REN et al., 2008; XIANG et al., 2015, ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017, OGUNDIPE, 2020).

No panorama da produção de olefinas, uma série de processos alternativos está disponível (ZHAO et al., 2021; ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017; OGUNDIPE, 2020). Zhao et al. (2021) conduziu uma avaliação abrangente de 20 rotas para a obtenção de olefinas, englobando tanto processos provenientes de fontes fósseis quanto de fontes renováveis. Essa avaliação levou em consideração critérios de viabilidade econômica, concluindo que os processos *Methanol to Olefins* (MTO) e *Methanol to Propylene* (MTP) são concorrentes competitivos em termos de custos. Nessa perspectiva, o metanol ganha destaque como matéria-prima relevante para a indústria química sustentável, dada sua capacidade de ser obtido a partir

do gás de síntese, o qual, por sua vez, pode ser derivado de diversas fontes de carbono, incluindo o reaproveitamento a partir do CO₂ (ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017; JOUNY et al., 2018).

O processo MTO engloba um conjunto de etapas destinadas à conversão das matérias-primas em uma diversidade de olefinas, demonstrando flexibilidade na produção de etileno e propileno. Ortiz-Espinoza et al. (2017) compararam o MTO a um processo de conversão direta do metano em etileno, denominado Oxidative Coupling of Methane (OCM). O resultado dessa análise revelou uma perspectiva técnica e econômica mais promissora para o processo MTO. Ogundipe (2020) realizou uma comparação entre a produção de etileno por meio do processo MTO e o processo de craqueamento de etano. O autor concluiu que o processo MTO exibia um potencial superior em termos de recuperação de energia, apesar de apresentar um custo de produção mais elevado.

Algumas instalações de produção de olefinas a partir de metanol já foram concluídas ou se encontram em fase de construção. O somatório da capacidade produtiva das unidades comissionadas supera a marca de 21 milhões de toneladas por ano, contemplando etileno e propileno (BROKVO et al., 2022). A tecnologia MTO, desenvolvida em colaboração pela UOP e Hydro Company, opera em faixas de temperatura em torno de 470°C e pressões de aproximadamente 2 bar. Esse processo exhibe alta seletividade para a formação de C₂-C₃ (96%), com conversões na ordem de 40% para catalisadores de aluminofosfatos de silício (SAPO-34) (BARE, 2007).

O processo MTO pode ser subdividido em quatro etapas principais (ORTIZ-EPINOZA et al., 2017): 1) Reforma do gás; 2) Conversão do gás de síntese em metanol; 3) o processo *Methanol to Olefins*, que engloba a transformação do metanol bruto em olefinas; e 4) a etapa de separação das olefinas, realizada por meio de múltiplas colunas de destilação.

Apesar dos promissores indicativos de que o processo MTO pode se configurar como uma alternativa sustentável aos métodos que dependem de matérias-primas não renováveis, essa tecnologia representa uma parcela reduzida (em torno de 5,8%) quando comparada à produção em grande escala das olefinas produzidas globalmente. Um dos motivos do processo MTO ser pouco difundido na indústria de olefinas é proveniente dos obstáculos que ainda são encontrados em sua implementação em nível industrial.

Para garantir o sucesso na implementação do processo MTO, muitos esforços têm se concentrado na integração energética ao longo de todo o processo e na otimização das operações de separação. Essas medidas estão se destacando como alternativas viáveis para reduzir os custos de produção e o consumo de energia. Dentre as alternativas destacam-se utilização de recompressão mecânica de vapor e reutilização da energia gerada durante a reação MTO,

utilização de caixa fria na seção de separação, integração térmica com a seção de reação MTO e otimização de variáveis de projeto e operacionais (YU E CHIEN, 2016; DIMIAN E BILDEA, 2018; CHEN et al., 2021). Apesar das melhorias obtidas nos estudos, a avaliação da obtenção do metanol a partir da conversão do gás de síntese e a integração energética dessa seção com as posteriores, bem como a utilização de intensificação de processo na seção de separação é escassa.

Na separação criogênica de MTO, devido à existência de múltiplas colunas de destilação, há a necessidade de espaço adicional, exigências específicas de disposição e consumo energético acentuado, como é o caso das separações propano/propileno e etano/etileno que são intensivas em energia devido à volatilidade relativa próxima entre os componentes. Além disso, gases residuais (CH_3 , CO , H_2 , N_2), precisam ser removidos, e são caracterizados por serem extremamente voláteis. Por esse motivo, as colunas de destilação desse processo operam sob pressões de até 25 bar e temperaturas que variam de -160°C a 110°C . Essas condições intensas e diversas resultam em desafios para a integração energética da seção de separação.

Vários métodos alternativos de separação foram sugeridos para o processo MTO, incluindo destilação com bomba de calor e recuperação completa de energia a partir da reação (DIMIAN E BILDEA, 2018; GAO et al., 2013). Entretanto, além de assegurar uma separação criogênica eficiente e segura, explorar a integração energética dentro das configurações de separação, com a utilização de esquemas avançados de destilação, pode trazer benefícios importantes (AVEDAÑO, 2020). Curiosamente, há estudos limitados na literatura aberta que abordam esquemas de destilação criogênica termicamente acopladas para o processo MTO (LUYBEN, 2004).

Entre as opções de destilações termicamente acopladas, a Coluna de Parede Dividida (DWC) merece atenção especial. A DWC se diferencia por integrar duas seções de colunas, compartilhando um único refeedor. Isso pode resultar em economias significativas de energia, que podem chegar a até 30% em comparação com a Sequência de Destilação Convencional (LI et al., 2020). Além dos benefícios em termos de eficiência energética, a DWC também oferece a perspectiva de redução de custos de capital. Isso ocorre devido à necessidade de menos equipamentos, resultando em economia de espaço físico, sistemas de tubulação e infraestrutura elétrica (GÓMEZ-CASTRO et al., 2008).

Avedaño et al. (2020) avaliaram três configurações de destilação criogênica termicamente integradas para separação de gases no processo OCM. Embora a viabilidade da DWC na separação de olefinas tenha sido avaliada, é importante observar que os fluxos do

processo OCM diferem daqueles do processo MTO. Especificamente, o OCM não produz propano, propileno ou butileno, e é necessária uma coluna de destilação extra para a recuperação do metano, o que destaca as diferenças entre as seções de separação dos processos OCM e MTO.

Qian et al. (2016) investigaram o potencial de uma coluna reativa de parede dividida (RDWC) para aumentar a produção de propileno, sintetizando uma coluna de despropanização, coluna de destilação de propileno e hidrogenação seletiva em uma única unidade. O estudo concentrou-se principalmente na separação de C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 , metilacetileno e propadieno. No entanto, a separação de produtos C_2H_4 , C_2H_6 e outros gases residuais como N_2 , H_2 e CO não foi abordada.

Xiaolong et al. (2017) estudaram o uso de uma DWC para melhorar a separação de olefinas provenientes do processo de fluidização de metanol em propileno. A DWC foi utilizada para dividir uma alimentação contendo 28 componentes em três produtos distintos. O destilado compreendeu principalmente propileno e etileno, o produto intermediário continha propano e propileno, enquanto o 1-buteno dominava o produto de base da coluna. Embora tenham sido alcançadas reduções energéticas significativas, ainda eram necessárias separações adicionais para obter as olefinas em grau polimérico. O etileno foi obtido com uma fração mássica de 66,61% e o propileno com 85,7%, mas a purificação adicional tanto do etileno quanto do propileno não foi avaliada.

Embora vários estudos tenham investigado o uso de DWC para separação de olefinas, nenhum abordou de forma abrangente a separação de todas as espécies químicas derivadas do processo MTO. Especificamente, a obtenção de pureza de grau polimérico para o etileno separando-o do etano e gases residuais (N_2 , H_2 , CO e CH_4) utilizando uma única coluna não foi documentada anteriormente. Além disso, a utilização de uma estratégia DWC para separar propano, propileno, C_4+ e C_5+ com a finalidade de obter propileno de grau polimérico permanece inexplorada na literatura existente.

Em um dos estudos resultados da presente tese (ANDRADE et al., 2024) foi conduzida uma avaliação da aplicação de DWC no downstream do processo MTO. O estudo compreendeu a análise de duas configurações em termos de consumo energético, custos anuais totais e emissões de CO_2 . Os resultados das duas configurações foram comparados com a configuração convencional. Dentro das sequências propostas, o arranjo que incorpora duas DWCs e duas colunas convencionais demonstrou um desempenho particularmente favorável. Esta configuração alcançou uma economia energética relevante, com reduções de 15,56% nos refeeders e 13,76% nos condensadores.

O presente estudo visa a avaliação da integração energética das seções reacionais (conversão de gás de síntese a metanol e metanol a olefinas), incluindo a captação de energia decorrente da reação MTO para a geração de vapor. Além disso, a seção de separação compreende quatro colunas de destilação, sendo que duas delas são colunas de parede dividida. Até o momento, não é encontrada na literatura a avaliação das duas seções de reação com as integrações energéticas propostas, nem a utilização de DWC na seção de separação. Este trabalho simula a conversão do gás de síntese a metanol, a transformação subsequente do metanol em olefinas e o processo de purificação. São avaliadas uma configuração convencional e uma alternativa proposta. Os resultados das duas configurações são comparados do ponto de vista energético, econômico e ambiental, em particular, as emissões de CO₂.

1.2. Objetivos e Organização da Dissertação

A elaboração de estratégias visando promover a competitividade e ampliar a implementação industrial do processo Metanol a Olefinas (MTO) tem o potencial de reduzir o emprego de matérias-primas não sustentáveis na produção de olefinas, com foco particular no etileno e no propileno. Com isso, este trabalho tem como objetivo principal a análise abrangente de energia e integração na produção de olefinas a partir do gás de síntese, com base no processo MTO. Para se obter o objetivo principal, alguns aspectos foram considerados e constituíram os objetivos específicos do trabalho:

- 1) Simular o processo para o caso base e o design alternativo;
- 2) Modelar e simular as etapas: conversão de gás de síntese a metanol, metanol a olefinas e purificação das olefinas.
- 3) Para a seção de separação, avaliar dois esquemas de destilação com utilização do conceito de intensificação de processos.
- 4) Propor design alternativo com implementação de integração de energia, com a reutilização da energia liberada durante as reações de gás de síntese para metanol (STM) e metanol para olefinas.
- 5) Reaproveitar calor disponível no fluxo de saída do reator MTO para gerar vapor suficiente para atender às demandas do processo.
- 6) Utilizar esquema envolvendo quatro colunas, incluindo duas colunas de parede dividida (DWC) para a separação de olefinas.
- 7) A fim de comparar as duas configurações, avaliar os seguintes aspectos: energéticos, Custo Anual Total (TAC) e as emissões de CO₂.

No Capítulo 2 é traçada uma revisão de literatura sobre as principais questões abordadas neste trabalho de tese, o que compreende o processo de produção de olefinas leves, com ênfase no processo MTO, os aspectos relacionados a integração energética de processos e a literatura consultada acerca do assunto.

No Capítulo 3 são apresentadas a modelagem matemática do processo MTO, os métodos numéricos usados e as considerações utilizadas para a implementação em Aspen Plus do caso base e do design alternativo.

O Capítulo 4 apresenta os principais resultados obtidos levando em consideração os objetivos específicos citados anteriormente. Esses resultados são discutidos e interpretados de forma a responder as lacunas que incentivaram a realização deste trabalho.

Por fim, o Capítulo 5 apresenta as principais conclusões desse estudo e as sugestões para os trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão de Literatura

2. Revisão de Literatura

Este capítulo apresenta a revisão de literatura relacionada aos trabalhos utilizados como base para o desenvolvimento desta tese. Aqui serão apresentadas de forma mais detalhada as principais contribuições obtidas dos trabalhos mais recentes da literatura, relacionadas aos temas: produção de olefinas leves, processo Metanol a Olefinas, modelagem e simulação de processos e intensificação de processos de separação.

2.1. Panorama Petroquímico

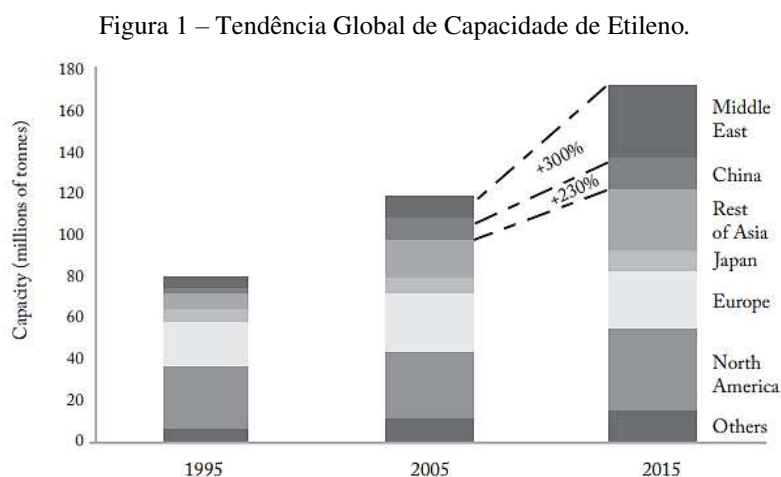
Os setores do petróleo, gás e petroquímica desempenham um papel importante, com impacto positivo, em diversas esferas globais. A indústria utiliza matérias-primas provenientes dessas áreas na fabricação de uma ampla variedade de produtos, desde plásticos e produtos químicos industriais até fertilizantes e produtos farmacêuticos.

O petróleo bruto e gás natural constituem fontes ricas em hidrocarbonetos, que servem como blocos de construção fundamentais. Enquanto alguns derivados do petróleo, como gasolina, gasóleo e querosene de aviação, são empregados diretamente como combustíveis e exportados nessa forma, outros detêm valor intrínseco como matérias-primas destinadas à transformação química para a produção de produtos petroquímicos (LUCIANI, 2007). Uma parcela considerável da produção petroquímica está direcionada à manufatura de polímeros e plásticos. Adicionalmente, a indústria petroquímica também produz uma variedade de produtos químicos intermediários, como etileno, propileno e benzeno, que são essenciais para a síntese de outros produtos químicos. Além disso, substâncias como amônia e ureia, derivadas do gás natural, são utilizadas na produção de fertilizantes agrícolas. No setor farmacêutico, muitos ingredientes ativos em medicamentos são derivados de produtos químicos petroquímicos.

A indústria petroquímica mantém uma conexão intrínseca com o mercado de petróleo, sendo que variações nos preços do petróleo bruto podem exercer influência significativa sobre os custos de produção. A demanda por produtos petroquímicos está correlacionada com o crescimento econômico global, com setores como construção, automotivo e bens de consumo desempenhando um papel determinante na modelagem dessa demanda (LUCIANI, 2007; HOSSAIN, 2023).

A projeção para a indústria petroquímica indica um crescimento mais acelerado em comparação com o Produto Interno Bruto (PIB) global. Embora materiais semelhantes ou concorrentes possam ser fabricados a partir de matérias-primas não hidrocarbonadas, a produção de produtos petroquímicos continua a representar uma parcela substancial do valor agregado global no futuro previsível (LUCIANI, 2007). Em contraste com a indústria de

refinação, que experimentou um período prolongado com pouco investimento em novas capacidades, a capacidade de produção petroquímica manteve um crescimento constante, observando-se uma aceleração notável nos projetos de investimento. Um reflexo do crescimento do setor é a capacidade de produção de etileno, comumente utilizada como indicador da dimensão do setor petroquímico, a qual demonstra potencial evolução, conforme apresentado na Figura 1 (LUCIANI, 2007). Em 2021, a capacidade global de produção de etileno atingiu a marca de 214.39 milhões de toneladas por ano (mtpa) (GLOBAL DATA, 2022).



Fonte: Luciani (2007).

O crescimento dos setores industriais, principalmente no âmbito petroquímico, acarreta consequências ambientais significativas. Especificamente no setor energético, os impactos são substanciais. A predominância da cultura de hidrocarbonetos e a dependência de combustíveis fósseis têm exercido efeitos prejudiciais sobre o meio ambiente, resultando na emissão de gases de efeito estufa e, de maneira geral, afetando os ecossistemas naturais e sociais. O aumento das preocupações ambientais tem impulsionado uma pressão crescente para a adoção de práticas mais sustentáveis e o desenvolvimento de alternativas verdes (DIJKEMA et al., 2003; AL-SARRAH et al., 2010; AL-SAMHAN et al., 2022; LAROCCA, 2022).

A urgência de descarbonização da economia e a transição para um modelo energético mais sustentável estão sendo promovidas em escala global, visando alcançar objetivos de redução das emissões de gases de efeito estufa. Nesse contexto, a indústria está continuamente em busca de tecnologias mais eficientes e sustentáveis para a produção de produtos químicos, envolvendo, inclusive, a pesquisa de métodos alternativos de obtenção de matérias-primas e a adoção de processos de produção mais limpos (LAROCCA, 2022; HOSSAIN et al., 2023).

As advertências acerca do pico do petróleo, os avanços tecnológicos que indicam a viabilidade de novas fontes de energia alternativas, e as pressões dos organismos internacionais, visando a necessidade de redução das emissões de gases de efeito estufa até 2050 para controlar o aumento da temperatura global, estão impulsionando um movimento em direção a uma "economia descarbonizada". Esta transição para um paradigma energético sustentável e limpo representa um desafio substancial em vários âmbitos, incluindo indústrias, processos de produção, regulamentações e, mais significativamente, nos estilos e hábitos de consumo das sociedades (LAROCCA, 2022; HOSSAIN et al., 2023).

A perspectiva de uma transição energética se delineia como um processo gradual e contínuo, conduzindo a uma economia cada vez mais independente do carbono. As energias renováveis, aliadas a fontes de baixa emissão e a processos produtivos mais eficientes, desempenharão um papel crucial junto a essa transição energética (LAROCCA, 2022).

2.2. Produção de Olefinas Leves

A produção de olefinas pode ocorrer por meio de várias vias, utilizando diferentes fontes. Atualmente, a principal tecnologia utilizada para a produção de olefinas é o craqueamento a vapor, que pode empregar matérias-primas que variam de hidrocarbonetos leves, como etano, propano e butano, a líquidos de petróleo, como nafta e óleo combustível destilado. O crescimento do craqueamento de etano tem impactado a capacidade global de propileno, estimulando, assim, o desenvolvimento de tecnologias específicas de produção de propileno. Entre essas tecnologias, destaca-se a desidrogenação de propano, um processo específico para recuperar o propileno a partir do propano. Resíduos atmosféricos à base de parafina podem ser convertidos em olefinas leves por meio de tecnologias como a pirólise catalítica e o craqueamento catalítico profundo (ZHAO et al., 2021).

As rotas não oxidativas e oxidativas podem produzir olefinas a partir do metano ou etano (GAO et al., 2019). A desidratação do etanol também é uma possibilidade para a obtenção dessas olefinas, embora represente uma participação minoritária no mercado global (FAN et al., 2013). Com o aumento da produção de biogás e das reservas de gás natural, o metano e metanol tem surgido como uma interessante possibilidade em substituição as rotas mais tradicionais (AVEDAÑO et al., 2020). Além dessas, o reciclo de CO₂ para produção de combustíveis e produtos tem sido amplamente estudada, possibilitando a conversão a metano, gás de síntese, metanol, etanol, os quais são produtos intermediários que podem ser subsequentemente transformados em etileno e/ou propileno (JOUNY et al., 2018; LEONZIO et al., 2019; KAMKENG et al., 2021).

Embora a maioria da produção das olefinas leves, com destaque para o etileno e propileno, ainda provenha de fontes convencionais, como petróleo e gás, existem tecnologias alternativas viáveis que utilizam fontes renováveis, como biogás, biomassa e carvão sustentável, para sua fabricação. Nesse cenário, o metanol emerge como matéria-prima, uma vez que pode ser gerado a partir do gás de síntese, que, por sua vez, é obtido de várias fontes de carbono. (AVEDAÑO et al., 2020).

Conforme descrito anteriormente, além das rotas convencionais, uma série de processos alternativos está disponível (ZHAO et al., 2021; ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017; OGUNDIPE, 2020). No estudo realizado por Zhao et al. (2021) foram avaliadas 20 rotas para a obtenção de olefinas. Dentre as alternativas, destacam-se o Acoplamento Oxidativo do Metano (OCM), a tecnologia Metanol a Olefinas (MTO), e a tecnologia Metanol a Propileno (MTP). O OCM é um processo de conversão direta no qual o metano é convertido em etileno com um reator catalítico. Nesse processo, a etapa de purificação compreende a remoção de subprodutos, como CO₂ e água, seguida por uma série de destilações criogênicas para a recuperação de etileno. Por outro lado, a produção de etileno via metanol (MTO) envolve três etapas principais. Inicialmente, o gás natural precisa ser reformado para obter gás de síntese, uma mistura de CO e H₂. Posteriormente, o gás de síntese é direcionado para um reator onde o metanol bruto é sintetizado. Por fim, o metanol bruto é convertido em etileno por meio de um reator catalítico, no qual também são produzidas outras olefinas de baixo peso (ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017). Enquanto o processo Lurgi MTP é especificamente projetado para gerar predominantemente propileno, acompanhado por uma fração menor de gasolina (KHANMOHAMMADI et al., 2016).

As tecnologias disponíveis para a produção de olefinas têm sido objeto de estudo e comparação. Nesse sentido, o processo MTO se mostrou promissor, numa perspectiva técnica e econômica, em relação ao processo OCM (ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017). Ainda, possui um potencial superior em termos de recuperação de energia, apesar de apresentar um custo de produção mais elevado, quando comparado ao craqueamento de etano (OGUNDIPE, 2020). É um concorrente competitivo em termos de custos quando comparado a diversas rotas (ZHAO et al., 2021).

Neste contexto, o processo Metanol em Olefinas aparece como um forte candidato em substituição as rotas tradicionais de produção de olefinas, configurando como uma alternativa sustentável em comparação aos métodos que dependem de matérias-primas não renováveis.

2.3. Processo Metanol a Olefinas (MTO)

Motivados pela crescente escassez das reservas globais de petróleo, muitos investimentos estão sendo direcionados para a pesquisa de novas abordagens na produção de olefinas leves. O processo conhecido como Metanol em Olefinas (MTO) surge como uma alternativa promissora nesse contexto, especialmente devido à facilidade de obtenção de metanol a partir de recursos amplamente disponíveis, como gás natural, carvão e biomassa (YING et al., 2015).

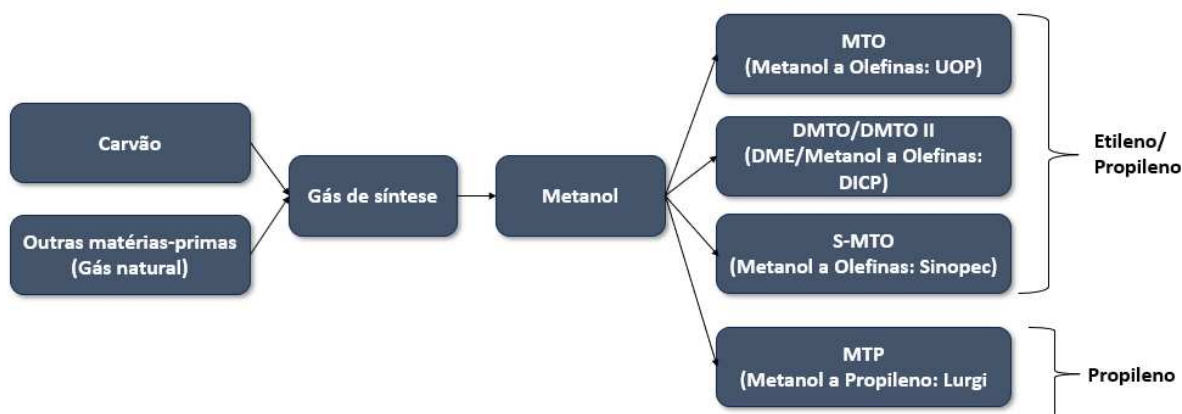
Os estudos laboratoriais iniciais sobre o processo MTO concentraram-se, inicialmente, no emprego de um catalisador ZSM-5 em uma configuração de leito fixo (TSHABALALA e SQUIRES 1996; GOGATE, 2019). Durante a década de 1980, um novo catalisador, o SAPO-34, destacou-se ao exibir uma excelente seletividade e controle sobre a distribuição de produtos de olefinas leves, especialmente C₂-C₄. A inovação proporcionou um avanço tecnológico, devido ao seu tamanho e geometria de poros únicos, bem como a presença de uma acidez mais suave em comparação com o ZSM-5. Os poros reduzidos do SAPO-34 limitam a difusão de hidrocarbonetos pesados e ramificados, aumentando a seletividade para olefinas leves. A acidez mais suave do SAPO-34 reduz a extensão das reações de transferência de hidrogênio, minimizando o rendimento de produtos parafínicos e aumentando o rendimento de produtos olefínicos (VORA et al., 1998; GOGATE, 2019).

A tecnologia UOP/Norsk Hydro, desenvolvida em conjunto pela UOP (atualmente Honeywell UOP, com sede em Des Plaines, EUA) e Hydro (com sede em Oslo, Noruega), destaca-se como a primeira e, atualmente, a tecnologia mais amplamente adotada entre os licenciados do processo MTO. Existem quatro tecnologias principais para a conversão de metanol em olefinas: (a) D-MTO/-MTO-II, (b) S-MTO, (c) MTO da UOP/Norsk Hydro e (d) MTP da Lurgi. A Figura 2 apresenta uma visão geral dessas quatro tecnologias MTO. Assim, a obtenção de olefinas a partir do metanol pode ocorrer diretamente pelo processo MTO ou MTP e indiretamente pela conversão a DME (GOGATE, 2019). Devido a flexibilidade para a obtenção tanto de etileno quanto de propileno, neste trabalho, a tecnologia MTO da UOP/Norsk Hydro foi considerada para a avaliação.

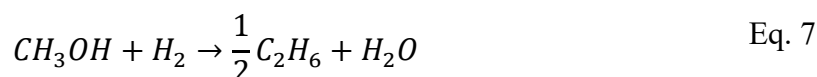
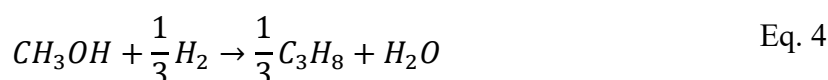
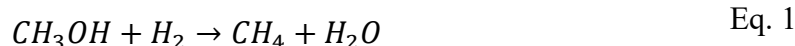
A conversão de metanol em olefinas leves é feita através de reações altamente exotérmicas. Na tecnologia UOP/Norsk, o metanol é submetido a um processo de pré-aquecimento antes de sua introdução no reator MTO. Este reator opera em fase vapor a uma temperatura de 470°C e uma pressão de 2 bar. Posteriormente, o efluente gerado no reator passa por um resfriamento, culminando na separação da água da corrente de gás do produto (YING et al., 2015; YU e CHIEN, 2016; GOGATE, 2019).

A cinética proposta por Ying et al. (2015) abrange a conversão do metanol em metano, etileno, propileno, propano, C4, C5+ e coque. Nesse contexto, C4 denota uma categoria que engloba butileno, butadieno e butano, enquanto C5+ compreende hidrocarbonetos que contenham mais de cinco átomos de carbono. O mecanismo da reação é apresentado nas equações subsequentes, conforme descrito por Yu e Chien (2016).

Figura 2 – Visão geral do processo MTO, com quatro tecnologias principais disponíveis para instalações comerciais.



Fonte: Modificado de Gogate (2019).



um secador. Os gases secos e livres de CO₂ são, então, comprimidos e processados em um esquema de destilação a jusante. Dado que o processo MTO para a produção de etileno e propileno demanda uma considerável quantidade de alimentação de metanol, em muitos casos, a produção de metanol ocorrerá no mesmo local que o processo MTO. De acordo com Vora et al. (1998) há oportunidades significativas para integrar o processo MTO com a produção de metanol a partir do gás de síntese e purificação, o que pode resultar em economias substanciais (20%) no investimento.

2.4. Intensificação de Processos de Separação

Os processos de obtenção de olefinas, de forma geral, necessitam de uma separação a jusante do reator (DIMIAN e BILDEA, 2018; OGUNDIPE, 2020, ORTIZ-ESPINOZA, 2017; AVENDAÑO et al., 2020). Os principais efluentes da rota MTO são (DIMIAN E BILDEA, 2018): MeOH, CH₄, H₂, N₂, CO, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, C₅H₁₂. Esses constituintes são tradicionalmente separados usando uma sequência de seis colunas de destilação: desmetanizadora, desetanizadora, despropanizadora, desbutanizadora, colunas divisora-C2 e divisora-C3 (ORTIZ-EPINOZA et al., 2017). A separação de propano/propileno e etano/etileno é particularmente intensiva em termos de energia devido à volatilidade relativa próxima dos seus componentes principais. Além disso, os métodos tradicionais de destilação apresentam frequentemente baixa eficiência energética, resultando num consumo significativo de energia durante a fase de recuperação do produto. Considerando que a destilação é responsável por quase 30% do consumo de energia na indústria química, estimou-se em 2022 que o setor químico global utilizou aproximadamente 14,94 exajoules apenas para processos de destilação (KISS e SMITH, 2010; MATHEW et al., 2022; IEA, 2023).

A intensificação e integração energética são estratégias utilizadas para reduzir custos de produção e consumo de energia (AVENDAÑO et al., 2020; DIMIAN e BILDEA, 2018; QIAN et al., 2016). O uso de diferentes configurações de colunas de destilação pode resultar em reduções substanciais no consumo de energia em comparação às configurações convencionais de destilação. Em particular, os sistemas de destilação termicamente acoplados têm recebido uma atenção especial dos pesquisadores, pois se mostraram eficientes na redução do consumo de energia (alcançando até 30%). Além disso, a economia no consumo de energia irá provocar a redução no diâmetro de colunas de destilação, pois a necessidade de menor energia implica em baixas vazões de refluxo, ou seja, redução de vazões de líquido e vapor (HERNÁNDEZ et al., 2003; BRAVO et al., 2010; BRITO, 2014)

Os estudos sobre colunas termicamente acopladas não são tão recentes. Em 1965, Petlyuk publicou um estudo termodinâmico completo sobre uma configuração termicamente acoplada (coluna de Petlyuk) e enfatizou as reduções energéticas que acoplamentos térmicos podem trazer às sequências convencionais de destilação (HERNÁNDEZ, 2008; BRITO, 2014). Em 1978, Tedder e Rudd apresentaram uma comparação completa do custo anual total de oito configurações de destilação, incluindo a sequência convencional, a sequência com retirada lateral e a sequência termicamente acoplada. Os autores concluíram que as sequências termicamente acopladas podem resultar em reduções significativas no consumo de energia quando comparadas à configuração convencional.

A introdução do conceito de “configuração termodinamicamente equivalente”, o aprofundamento deste conceito e a melhoria nas estratégias de controle estabeleceram as sequências termicamente acopladas como uma alternativa realista aos modelos convencionais (KAIBEL, 1988; AGRAWAL e FIDKOWSKI, 1998; BRITO, 2014).

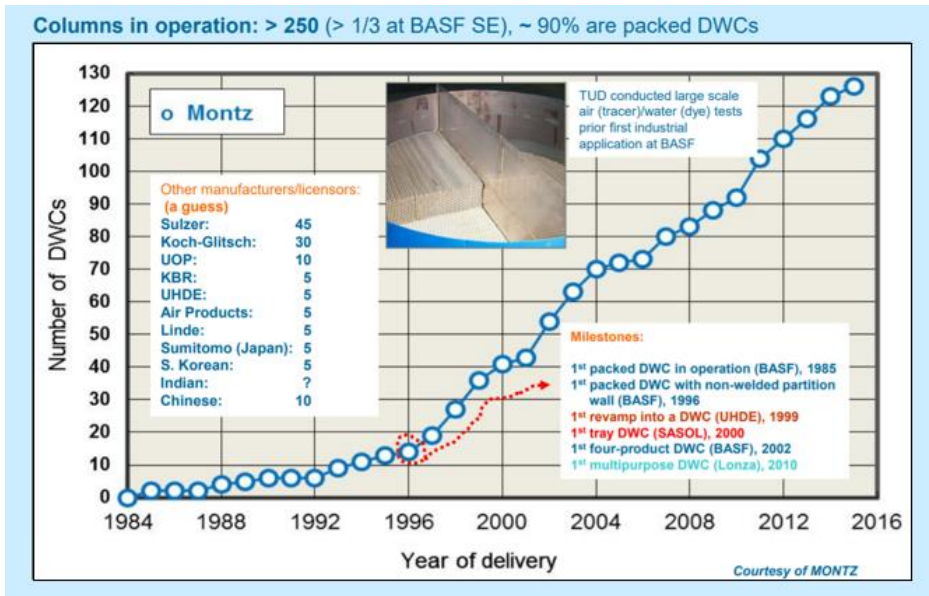
Em 1985 a BASF alcançou a primeira implementação bem-sucedida de uma coluna com acoplamento térmico, com redução nos custos de energia e capital. Atualmente, mais de 250 colunas termicamente acopladas estão espalhadas pelo mundo, sendo a BASF, Sasol, UHDE e MONTZ as maiores detentoras desta tecnologia. A comercialização de DWCs tem sido realizada por organizações como BASF AG, M.W. Kellogg (junto com BP, mais tarde conhecida como BP Amoco) e Sumitomo Heavy Industries Co. junto com Kyowa Yuka. (SCHULTZ et al., 2002; LING et al., 2011; DELGADO et al., 2012, OLUJIC et al., 2016).

A Figura 4 apresenta o aumento no número de DWCs instaladas ao longo dos anos desde sua implementação. O diâmetro dessas colunas é comumente elevado, quando comparados com o das sequências convencionais. A Linde AG construiu a maior DWC do mundo para a Sasol, com cerca de 107 m de altura e 5 m de diâmetro. Além disso, o preço da DWC de pratos é muito menor que as DWCs usuais (packing) (OLUJIC et al., 2016).

Essencialmente, as configurações termicamente acopladas mais importantes são obtidas a partir das sequências convencionais, representadas pela sequência direta e indireta. A sequência direta dá origem o acoplamento térmico com retificador lateral (side-rectifier) e a sequência indireta ao acoplamento térmico com stripper lateral (side-stripper); em ambas, o acoplamento térmico é parcial. Além dessas configurações, também há a coluna de Petlyuk e a coluna com parede dividida (DWC), onde o acoplamento térmico é total. Em todos os casos, acoplamento térmico total e parcial, o objetivo é: aproveitar a energia contida em uma corrente de vapor (ou líquido) que é retirado de outra coluna, o que elimina a necessidade de um trocador de calor (refervedor ou condensador). Desta forma, é possível reduzir o consumo de energia e

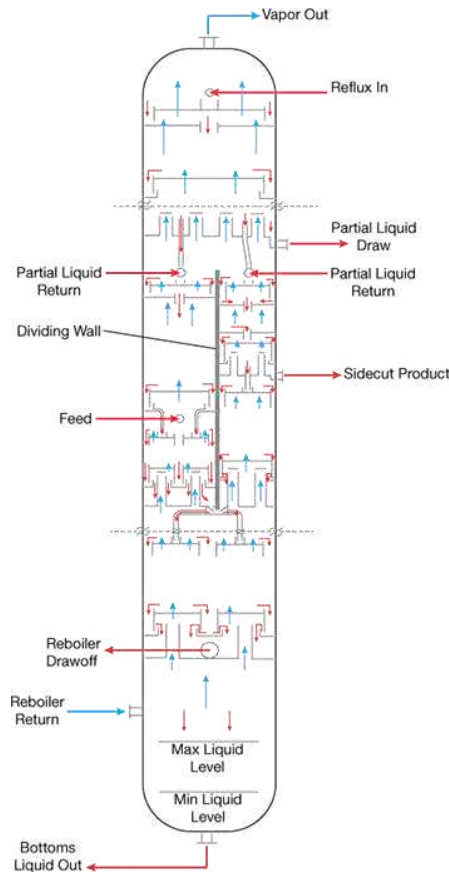
os custos com capital (HERNÁNDEZ et al., 2003). A Figura 5 apresenta uma coluna de parede dividida padrão.

Figura 4 – DWCs implementadas entre 1984 e 2016.



Fonte: Olujić et al. (2016).

Figura 5 – Coluna de parede dividida padrão.



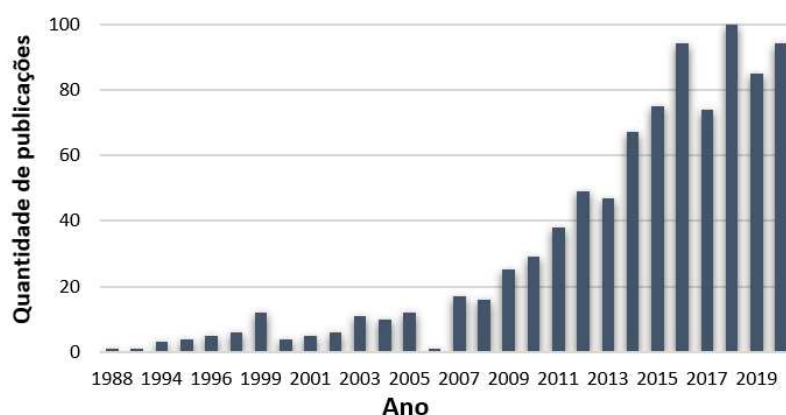
2.5. Trabalhos Relevantes na Área

Os trabalhos disponíveis na literatura estudam desde variedades de catalisadores para a obtenção de olefinas e cinéticas de reação, quanto simulações de rotas alternativas, eficiência energética e intensificação de processos aplicado a determinadas etapas.

Na literatura, o processo MTO pode ser encontrado em avaliações a partir do gás natural, ou diretamente do metanol. A conversão eletroquímica de CO_2 a gás natural ou metanol é uma alternativa sustentável de obtenção, mas ainda requer um grande consumo de energia elétrica (JOUNY et al., 2018), por isso a escolha do gás de síntese como ponto de partida se torna interessante, uma vez que pode ser obtido tanto da conversão catalítica do gás natural, quanto da conversão eletroquímica do CO_2 , bem como de outras fontes de carbono, além de possuir um baixo preço de mercado.

Com o crescimento da demanda por olefinas, o número de trabalhos sobre o processo MTO vem aumentando ao longo dos anos, conforme mostra a Figura 6. Apesar da grande quantidade de trabalhos sobre o processo MTO, a maioria está concentrado na área de catálise (Figura 7). É possível encontrar estudos nesse sentido ao longo de décadas. Snel (1987) traz uma revisão sobre a catálise Fischer-Tropsch seletiva para olefinas e visa criar uma melhor compreensão da síntese de hidrocarbonetos. O estudo demonstrou que as olefinas leves podem ser produzidas a partir do gás de síntese de muitas maneiras diferentes e as condições econômicas determinarão quais processos serão comercializados.

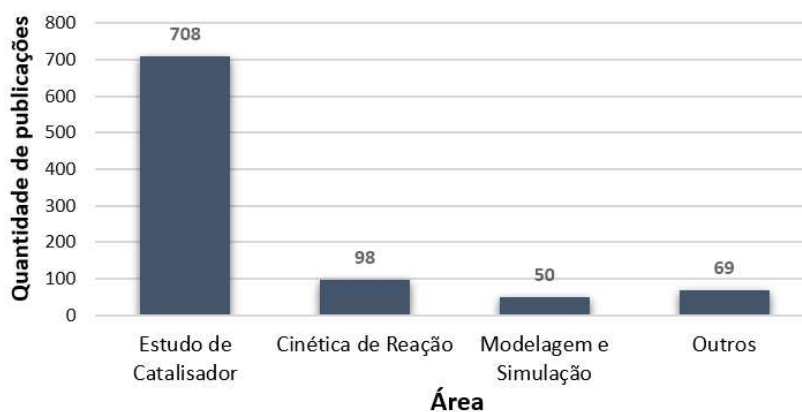
Figura 6 – Estudos envolvendo o processo MTO ao longo dos anos.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Além dos estudos catalíticos, é possível encontrar, ainda que em menor quantidade, estudos que simulam o processo MTO e fazem avaliações técnico-econômicas. Para garantir o sucesso na implementação do processo MTO, muitos esforços têm se concentrado na integração energética ao longo de todo o processo e na otimização das operações de separação. Essas medidas estão se destacando como alternativas viáveis para reduzir tanto os custos de produção quanto o consumo de energia. (QIAN et al., 2016; DIMIAN E BILDEA, 2018; AVEDAÑO et al., 2020).

Figura 7 – Estudos envolvendo o processo MTO dividido por áreas de interesse até o ano de 2019.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Dimian e Bildea (2018), propuseram a recuperação integral da energia gerada durante a reação MTO, empregando a compressão mecânica do vapor para aprimorar o perfil de temperatura da mistura de condensação de água/hidrocarboneto. Quanto à separação e purificação das olefinas, avaliou-se um esquema composto por cinco colunas de destilação, integradas energeticamente à seção de reação de metanol a olefinas. Os resultados indicaram que o projeto é potencialmente neutro em relação às necessidades de energia. Importante mencionar que o processo de obtenção do metanol a partir do gás de síntese (ou de outra fonte) não é avaliado no estudo. Também, a pegada de carbono do projeto proposto não é avaliada.

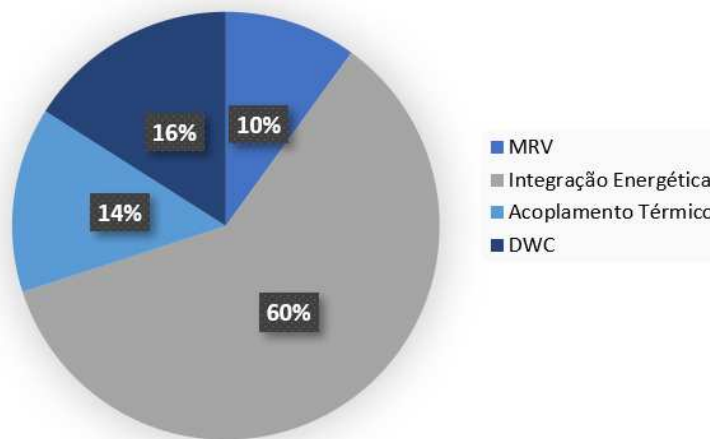
Chen et al. (2021) apresenta um projeto convencional e um projeto alternativo para uma planta MTO em escala industrial. O escopo do projeto inclui a seção de reação de metanol a olefinas e condicionamento, separação de produtos e seção de recuperação, ciclos de refrigeração de etileno e propileno e cold-box. O design alternativo difere do design convencional pelo uso de uma cold-box. Ambos os projetos fazem uso da análise da força motriz, análise de direcionamento de coluna e o método de pinch design para determinar a sequência de destilação, melhorar o desempenho das colunas e integrar as operações

energéticas. O design alternativo supera o design convencional em termos de perda de etileno, consumo de energia, perda de exergia e lucratividade econômica. Importante destacar que a reação de gás de síntese a metanol e o uso de intensificação do processo de destilação na etapa de purificação das olefinas não foram investigados nesse trabalho.

Yu e Chien (2016) simularam e otimizaram o processo MTO. As variáveis ótimas de projeto e operacionais foram obtidas a partir da minimização do custo anual total. Além disso, os autores propuseram uma estratégia de integração térmica utilizando a água, removida na seção de condicionamento, para fornecer energia aos refeedores de duas colunas, C2-splitter e desetanizadora. Os autores não avaliaram estratégias de intensificação na seção de separação e nem avaliaram impactos ambientais.

Apesar de serem encontradas na literatura diversas estratégias para otimizar a separação de olefinas leves (Figura 8), como recompressão mecânica de vapor (MVR), acoplamento térmico de colunas de destilação, integrações energéticas e colunas de parede divididas (DWC), quando se trata dos produtos especificamente do processo MTO essas avaliações são mais escassas e concentram-se em alternativas de MVR e integrações energéticas, conforme apresentado pela Figura 9.

Figura 8 – Estratégias encontradas na literatura para intensificar a separação de olefinas.

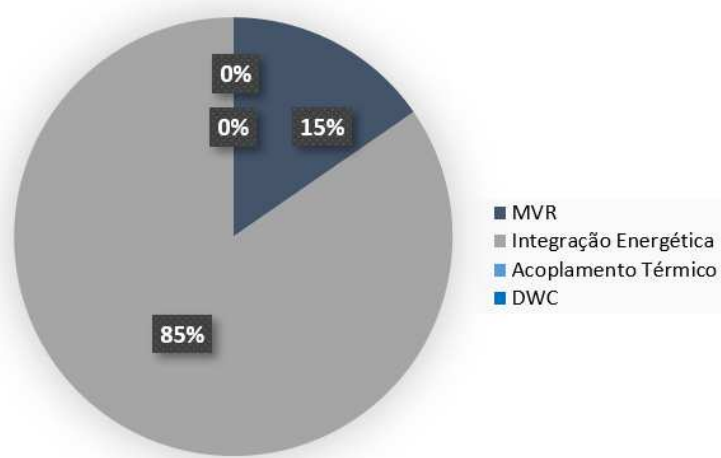


Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

As pesquisas sobre o uso de colunas termicamente acopladas na separação de olefinas abrangem misturas de diversos processos de produção, como o Acoplamento Oxidativo de Metano (OCM), Metanol a Propileno (MTP) e olefinas produzidas a partir do craqueamento da nafta. Na avaliação realizada por Avedaño et al. (2020) para a separação de gases do processo OCM, foram otimizadas sequências que incluíam um retificador lateral, DWC e a coluna Kaibel

com base nos custos anuais totais. A configuração do retificador lateral obteve mais de 10% de economia em comparação com a configuração tradicional. No entanto, a sequência que utiliza DWC enfrentou problemas. O processo convencional utilizou duas colunas com diferença de pressão de 6,5 bar. Como a DWC opera sob uma única pressão, isso levou a uma maior diferença de temperatura entre o refeedor e o condensador no contexto do processo OCM, resultando em uma operação ineficiente. Embora a viabilidade da DWC na separação de olefinas tenha sido avaliada, é crucial reconhecer que os fluxos no processo OCM diferem daqueles no processo MTO.

Figura 9 – Estratégias encontradas na literatura para otimizar a separação dos produtos obtidos através do processo MTO (Etileno/Etano ou Propileno/Propano).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Qian et al. (2016) investigaram o potencial de uma coluna reativa de parede divisória (RDWC) para aumentar a produção de propileno. Em comparação com o método tradicional, a abordagem baseada em RDWC resultou numa redução de 27,88% nos custos anuais totais. As principais separações avaliadas diferem dos efluentes do MTO, a análise teve como foco a recuperação de C_3H_6 , C_3H_8 , C_4H_6 , metilacetileno e propadieno, com os dois últimos sofrendo eliminação por meio de reações de hidrogenação.

O uso de DWC para separar fluxos do processo MTO não foi extensivamente explorado na literatura existente. Em vez disso, são normalmente utilizadas outras estratégias de intensificação para esta separação. Gao et al. (2013) avaliaram dois processos de destilação por bomba de calor para recuperação de etileno e propileno do processo MTO. Seus resultados mostraram uma redução de 44% no consumo de energia para a dissipação de calor e uma redução de 70% no consumo de energia para a aquecimento. No entanto, o estudo não se

aprofundou na análise dos custos de capital associados às alterações propostas. Assim, ainda não está claro como estas modificações influenciam os custos anuais totais, especialmente considerando as despesas adicionais de aquisição de compressores para as bombas de calor. A literatura consultada é abrangente em vários processos de obtenção de olefinas, mas ainda requer estudos que auxiliem em melhorias no processo MTO no que diz respeito a uma implementação industrial com menor custo de capital, consumo de energia e respeito ao ambiente.

Capítulo 3

Modelagem e Simulação

3. Modelagem e Simulação

Este capítulo aborda a fundamentação teórica sobre modelagem matemática de reatores tubulares, reatores de leito fluidizado e colunas de destilação em regime estacionário. Aqui, serão apresentadas as equações que descrevem o cálculo de reatores e o comportamento interno de uma coluna de destilação, incluindo as equações de balanço de massa e energia, bem como as relações de equilíbrio de fases.

3.1. Modelagem Matemática

3.1.1. Reatores Tubulares

No contexto do processo MTO, o reator tubular empacotado assume um papel essencial na produção de metanol a partir do gás de síntese. Nesse sentido, é importante compreender o funcionamento desse tipo de reator para viabilizar a simulação do processo. No reator tubular, os reagentes são consumidos de forma contínua à medida que percorrem o comprimento do reator. Durante a modelagem do reator tubular, a taxa de reação, uma função da concentração para todas as reações, exceto aquelas de ordem zero, pode variar axialmente.

No caso dos reatores empacotados, a principal diferença entre os cálculos de projeto de reator se manifesta entre as reações homogêneas e as reações heterogêneas fluido-sólido. No caso destas últimas, a taxa de reação fundamenta-se na massa do catalisador sólido, representada por W , ao invés do volume do reator, V . Em sistemas envolvendo catalisadores heterogêneos fluido-sólido, a taxa de reação de uma substância A é definida como:

$$-r'_A = \text{g mol A reagido/s} * \text{g catalisador} \quad \text{Eq. 11}$$

A massa do sólido (catalisador) é importante devido sua relevância direta na taxa de reação. Nesse caso, o volume do reator, que engloba o catalisador é de importância secundária. No Aspen Plus, o modelo RPlug é rigoroso para a representação de reatores tubulares. Este modelo presume que a mistura perfeita ocorre na direção radial, enquanto nenhuma mistura ocorre na direção axial. O RPlug é versátil para modelar reatores monofásicos, bifásicos ou trifásicos, e pode também incorporar fluxos de fluido térmico, seja de resfriamento ou aquecimento, em configurações concorrentes ou contracorrentes. Adicionalmente, o RPlug é apto a lidar com reações cinéticas, incluindo aquelas que envolvem sólidos, abrangendo assim

reatores tubulares empacotados, sendo crucial conhecer a cinética da reação, nesse caso (ASPEN TECHNOLOGY, 2024).

O método integral adotado pelo RPlug para resolver as equações de conservação de massa, energia e componentes para cada elemento diferencial ao longo do comprimento do reator é expresso na forma geral das equações (para cada componente e entalpia):

$$\text{Acúmulo} = \text{Entrada} - \text{Saída} + \text{Geração} \quad \text{Eq. 12}$$

A explicação do calor da reação é realizada através da mudança no estado de referência devido à variação na composição. No que diz respeito à queda de pressão em reatores de leito empacotado, RPlug, a equação de Ergun é apropriada e definida como (ASPEN TECHNOLOGY, 2024):

$$-\frac{dP}{dz} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^2} \frac{\mu U}{\phi_s^2 D_p^2} + 1,75 \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \frac{\rho U^2}{\phi_s D_p} \quad \text{Eq. 13}$$

onde: U = Velocidade superficial; ε = Vazio no leito; μ = Viscosidade do fluido; D_p = Diâmetro da partícula; ϕ_s = Fator de forma da partícula; ρ = Densidade do fluido.

3.1.2. Reatores de Leito Fluidizado

O reator de leito fluidizado apresenta semelhanças com o CSTR, uma vez que seu conteúdo, embora heterogêneo, é efetivamente misturado, resultando em uma distribuição uniforme de temperatura em todo o leito. Apesar dessa analogia, vale destacar que o reator de leito fluidizado não pode ser simplesmente modelado como um CSTR ou um reator tubular (PFR). A temperatura, por sua vez, mantém-se relativamente uniforme, mitigando a ocorrência de pontos quentes. Este tipo de reator é capaz de lidar com volumes substanciais de alimentação e sólidos, apresentando um controle de temperatura eficaz, razão pela qual é empregado em várias de aplicações, incluindo a conversão de metanol em olefinas. Sua vantagem adicional reside na facilidade de substituição ou regeneração do catalisador.

A equação de projeto para um reator catalítico fluidizado perfeitamente misturado pode ser substituída pela equação de um CSTR. Reatores tanque destinados a reações gasosas ou líquidas catalisadas por sólidos são menos comuns em comparação aos reatores tubulares, devido às dificuldades associadas à separação de fases e à agitação de uma fase fluida na

presença de partículas sólidas. No caso do CSTR ideal, a equação de projeto, baseada no volume, é expressa por:

$$V = \frac{F_{A0}X}{-r_A} \quad \text{Eq. 14}$$

e a equação equivalente para um reator catalítico ou fluido-sólido com a taxa baseada na massa de sólido é:

$$W = \frac{F_{A0}X}{-r'_A} \quad \text{Eq. 15}$$

Existem modelos e equações de projeto apropriados para reatores de leito fluidizado, os quais devem ser preferencialmente adotados. Um exemplo frequentemente utilizado é o modelo de leito borbulhante proposto por Kunii e Levenspiel (1991). No âmbito desta tese, o modelo selecionado no Aspen Plus para a simulação do reator de leito fluidizado é o RYield. Essa escolha é motivada pela ausência de um consenso sobre a cinética da reação das reações MTO, devido à considerável quantidade de reações que ocorrem durante a transformação do metanol em olefinas.

O Reator RYield é apropriado para situações em que: 1) a estequiometria da reação é desconhecida ou não relevante; 2) a cinética da reação é desconhecida ou não relevante; 3) a distribuição de rendimento é conhecida (ASPEN TECHNOLOGY, 2024).

Para este tipo de reator é necessário especificar os rendimentos (calculados com base na massa total de alimentação, excluindo quaisquer componentes inertes) para os produtos ou calcular esses rendimentos em uma sub-rotina Fortran fornecida pelo usuário.

3.1.3. Equações MESH

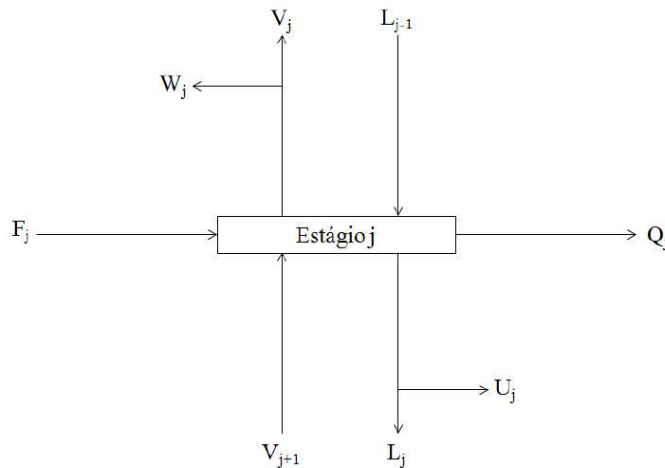
Na modelagem de colunas de destilação, um dos conceitos mais utilizados é o de estágios de equilíbrio, assumindo-se que as correntes de líquido e vapor provenientes de um estágio estão em equilíbrio termodinâmico. As equações que regem um estágio de equilíbrio são comumente denominadas Equações MESH, sendo M para balanços materiais, E para relações de equilíbrio, S para equações restritivas de somatório e H para balanço de energia. Estas equações proporcionam a capacidade de determinar com precisão temperatura, vazões,

composições e quantidade de calor para cada estágio, resultando assim em um cálculo rigoroso de uma coluna de destilação multicomponente.

No software Aspen Plus®, o bloco Radfrac incorpora os fenômenos físicos pertinentes a uma coluna de destilação por meio de uma série de relações matemáticas capazes de descrever o processo de separação em contracorrente.

A Figura 10 ilustra um prato genérico de uma coluna de destilação, a partir do qual é possível derivar as equações MESH. Considerando que os estágios são numerados do topo para a base da coluna, a representação inclui a entrada de alimentação (F_j), retirada lateral na fase líquida (U_j) ou na fase vapor (W_j), além das correntes líquida e vapor entrando ou deixando o estágio (L_j , V_j , L_{j-1} e V_{j+1}). Adicionalmente, são representadas as transferências de energia para o prato ou a partir dele ($-Q$ ou $+Q$, respectivamente).

Figura 10 – Estágio de equilíbrio genérico.



Fonte: Brito, 2014.

Para cada corrente entrando ou saindo do estágio j , está associado determinado número de propriedades: vazão (V , L e F), entalpia (h), temperatura (T), pressão (P) e composição (x , y e z). As equações MESH para esse esquema são descritas a seguir:

(i) Balanço material para cada componente i em cada estágio j (M):

$$M_{i,j} = L_{j-1}x_{i,j-1} + V_{j+1}y_{i,j+1} + F_jz_{i,j} - (L_j + U_j)x_{i,j} - (V_j + W_j)y_{i,j} = 0 \quad \text{Eq. 16}$$

(ii) Relações de equilíbrio de fases para cada componente i em cada estágio j (E)

$$E_{i,j} = y_{i,j} - K_{i,j}x_{i,j} = 0 \quad \text{Eq. 17}$$

onde $K_{i,j}$ é a relação de equilíbrio de fase.

(iii) Somatório das frações molares em cada estágio j (S):

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^c y_{i,j} - 1 = 0 \quad \text{Eq. 18}$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^c x_{i,j} - 1 = 0 \quad \text{Eq. 19}$$

(iv) Balanço de energia em cada estágio j (H):

$$H_{i,j} = L_{j-1}h_{L,j-1} + V_{j+1}h_{V,j+1} + F_j h_{F,j} - (L_j + U_j)h_{L,j} - (V_j + W_j)h_{V,j} - (ou +)Q_j = 0 \quad \text{Eq. 20}$$

Para a determinação do número de graus de liberdade do sistema admite-se que as condições de alimentação são conhecidas, assim como a retirada ou entrada, e o perfil de pressão ao longo da coluna. Dessa forma haverá $(2C + 3)N$ equações e $(2C + 3)N$ variáveis, onde C é o número de componentes e N o número de estágios.

A Tabela 1 mostra o modelo simplificado, tendo como resultado um sistema de $(2C + 3)N$ de equações não-lineares e $(2C + 5)N$ variáveis, o que diz para esse sistema, que o grau de liberdade é igual a dois, sendo necessária especificação de duas variáveis ou o arranjo de duas equações para tornar o sistema determinado.

Tabela 1 – Análise de graus de liberdade de uma coluna de destilação.

Variáveis	
(x_i)	CN
(y_i)	CN
T_j	N
L_j	N
V_j	N
Q_r	1
Q_c	1
	$(2C+5)N$
Equações	
M_i	CN
E_i	CN
$(S_y)_j$	N
$(S_x)_j$	N
$H_{i,j}$	N
	$(2C+3)N$

O bloco Radfrac® (para uma coluna de destilação com condensação total) é representado por essa formulação. No Aspen Plus® este sistema é resolvido iterativamente através do algoritmo *Inside-Out*.

3.1.4. Modelo Termodinâmico

A escolha do modelo termodinâmico correto é crucial para a precisão do modelo desenvolvido. Para misturas de hidrocarbonetos, as equações de estado de Peng Robinson e Soave Redlich-Kwong (SRK) são comumente recomendadas. Dimian e Bildea (2018) compararam esses dois modelos para separação de fluxos no processo MTO e determinaram que o modelo SRK produziu melhores resultados. Dessa forma, o modelo SRK foi utilizado para as simulações deste estudo.

A equação de estado padrão de Redlich-Kwong-Soave está representada na Eq. 21 e é a base para o método de propriedade RK-SOAVE, do Aspen Plus. Essa equação é recomendada para aplicações de processamento de hidrocarbonetos, como processamento de gás, refinaria e processos petroquímicos. Seus resultados são comparáveis aos da equação de estado de Peng-Robinson.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b)} \quad \text{Eq. 21}$$

onde: $a = a_0 + a_1$; a_0 é o termo quadrático padrão.

3.2. Simulação em Aspen Plus

Para conduzir a análise de processos por meio de modelagem e simulação, diversos softwares estão atualmente disponíveis, apresentando extensos bancos de dados, capazes de auxiliar nesses trabalhos. Um exemplo é o software Aspen Plus®, uma ferramenta que se destaca por sua habilidade em simular de maneira rigorosa o regime estacionário de processos. O usuário deve fornecer as informações essenciais relativas ao fluxograma, enquanto o Aspen Plus® efetua os cálculos empregando modelos matemáticos incorporados em cada bloco. A quantidade precisa de informações exigida por cada bloco é crucial para a execução da simulação, sendo este requisito dependente dos graus de liberdade inerentes a cada bloco.

O Aspen Plus® oferece diversas ferramentas que capacitam o usuário a analisar um processo de forma mais aprofundada. Um exemplo é o Sensitivity Analysis e o Design Specification. Ambas as ferramentas foram empregadas neste trabalho e serão discutidas

posteriormente, acompanhadas por uma descrição minuciosa da modelagem do processo MTO convencional e do design alternativo.

3.2.1. Caso Base

Na produção de olefinas, via processo MTO, a primeira etapa envolve a obtenção do gás de síntese, que é usado para iniciar o processo. Geralmente, esse gás é obtido a partir de gás natural. Existem diferentes maneiras de produzir o gás de síntese, como a oxidação parcial, reforma a vapor, reforma a seco e a reforma autotérmica. Neste trabalho, foi considerada a aquisição do gás de síntese, levando em conta a sua relativa acessibilidade no mercado (JOUNY et al., 2018).

A segunda fase do processo engloba a conversão do gás de síntese usando um reator catalítico, resultando na produção de metanol de alta pureza.

A terceira etapa do processo envolve a reação de metanol a olefinas. Nessa etapa, o metanol bruto passa por um reator catalítico que usa um catalisador chamado de silicoaluminofosfato (SAPO-34). Este reator é responsável por converter o metanol em olefinas leves, com seletividade direcionada para a produção de etileno e propileno.

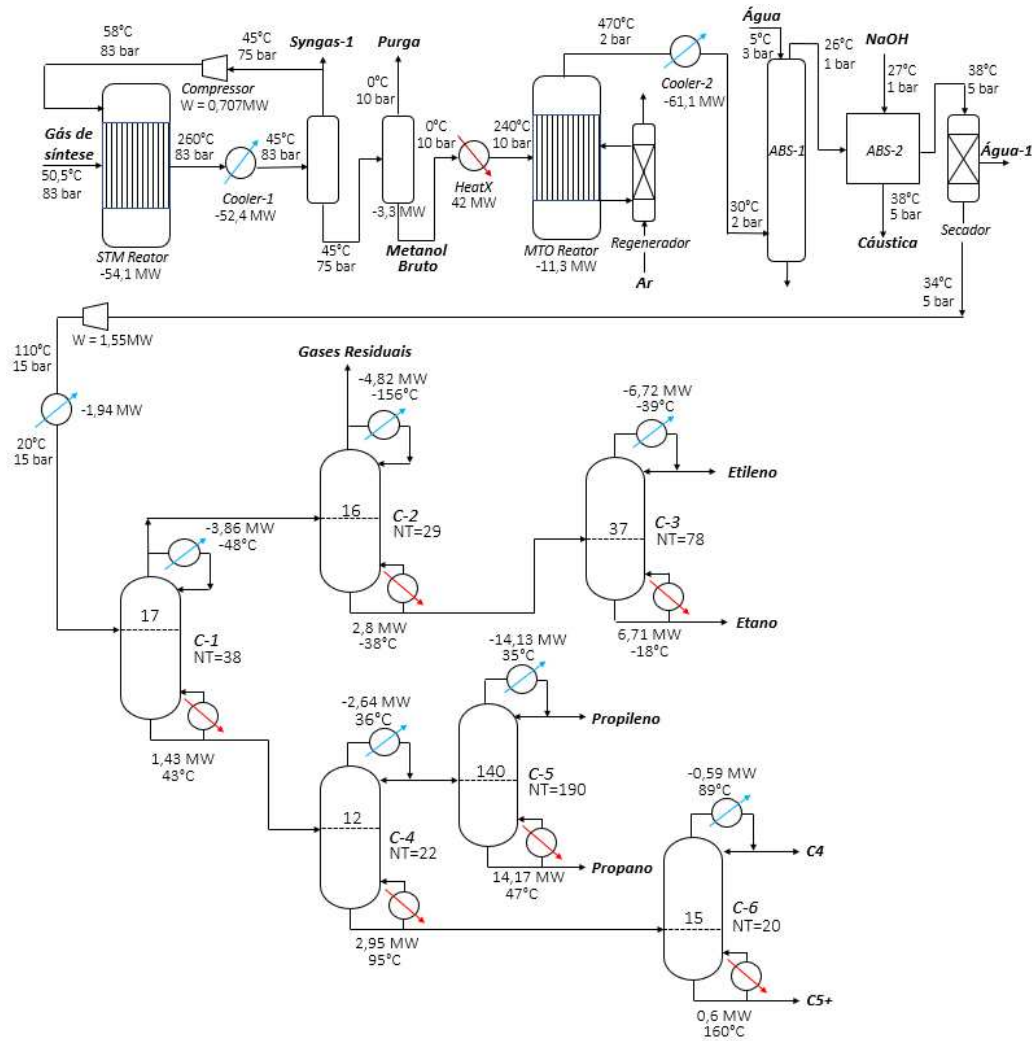
Por fim, a última etapa do processo recai sobre a separação das olefinas, realizada através de colunas de destilação, objetivando a obtenção de etileno e propileno com níveis de pureza condizentes com as exigências da indústria de polímeros.

As simulações foram realizadas utilizando o software Aspen Plus® (version V12.1). De acordo com Dimian and Bildea (2018), a equação de estado de Soave Redlich-Kwong foi utilizada. A

Figura 11 apresenta o fluxograma completo, contemplando a conversão do gás de síntese a metanol (STM), a obtenção de olefinas a partir do metanol (MTO) e a etapa de purificação das olefinas (SEP).

A Tabela 2 exhibe as informações relativas às principais correntes de processo, considerando uma alimentação de 100 ton/h de gás de síntese. A composição do syngas foi obtida a partir de Ehlinger et al. (2014).

Figura 11 – Fluxograma do processo MTO (Caso Base).



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Tabela 2 – Principais fluxos para o processo MTO.

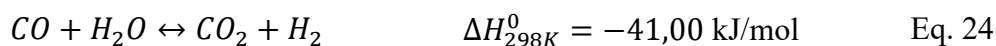
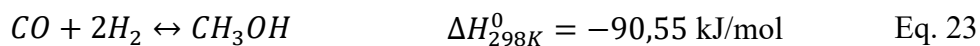
	Unidade	Gás de síntese	Syngas-1	Purga	Metanol bruto	Olefina	Gases residuais	Etileno	Etano	Propileno	Propano	C ₄	C ₅₊
Metano	(kg/h)	166,9	110,3	26,6	29,9	352,6	352,2	0,35	0	0	0	0	0
Etano	(kg/h)	0	0	0	0	335,5	0	2,83	315,6	17,1	0	0	0
Propano	(kg/h)	0	0	0	0	5572	0	0	0,03	15,2	5546,9	10,1	0
Nitrogênio	(kg/h)	88,3	55	15,3	18	17,9	17,9	0	0	0	0	0	0
Hidrogênio	(kg/h)	12505,2	545,4	30,2	3,51	332,5	332,5	0	0	0	0	0	0
Monóxido de carbono	(kg/h)	86863,6	1986	557,5	785,7	90,11	90,1	0	0	0	0	0	0
Dióxido de carbono	(kg/r)	24,5	109,5	31,8	598,2	0	0	0	0	0	0	0	0
Metanol	(kg/h)	0	65,6	4,7	94963,8	0	0	0	0	0	0	0	0
Etileno	(kg/h)	0	0	0	0	18598,6	0	18577,4	18,6	3	0	0	0
Propileno	(kg/h)	0	0	0	0	10725,5	0	0	1,1	10679,1	41,8	3,9	0
Butilenos	(kg/h)	0	0	0	0	3400	0	0	0	0	3,4	3383,4	13,3
Pentanos	(kg/h)	0	0	0	0	657,8	0	0	0	0	0	0	658,2

Água	(kg/h)	351,5	0,01	0,0006	58,8	0	0	0	0	0	0	0	0
Fluxo total	(t/h)	100	2,87	0,666	96,46	40,08	0,793	18,58	0,335	10,71	5,59	3,39	0,671

3.2.1.1. Gás de Síntese a Metanol (STM)

A conversão de gás de síntese a metanol (STM) foi inicialmente desenvolvida pela BASF, utilizando um reator a elevada pressão (250-350 bar) e um catalisador ZnO/Cr₂O₃. Essa tecnologia foi dominante por 45 anos. A Imperial Chemical Industries (agora Syntex) desenvolveu um processo a baixa pressão (35-85 bar) com utilização do catalisador Cu/ZnO/Al₂O₃, permitindo condições de operação mais amenas. Atualmente este é o único processo utilizado na indústria (GOGATE, 2019).

As reações químicas envolvidas na síntese de metanol a partir do gás de síntese são exotérmicas, conforme as seguintes equações:



O reator de metanol, simulado utilizando o modelo RPlug, funciona sob uma pressão de 83 bar e mantém uma temperatura constante de 260°C (ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017; JULIÁN-DURÁN et al., 2014). Este reator tubular empacotado é composto por 30.000 tubos, cada um medindo 12 metros de comprimento e com um diâmetro de 0,04 metros. O catalisador utilizado possui uma densidade de 2.000 kg/m³, enquanto o volume vazio do reator é de 0,5. Essas informações foram incorporadas ao modelo RPlug do Aspen Plus.

A cinética da síntese de metanol em condições de baixa pressão foi investigada por Graaf et al. (1986), utilizando um catalisador comercial composto de Cu/ZnO/Al₂O₃. Inicialmente, pensava-se que a produção de metanol tinha como principal origem a reação entre CO e H₂, e, conseqüentemente, havia a necessidade de eliminar o CO₂ do meio reacional. Entretanto, Vanden Bussche e Froment (1996) concluíram que o carbono predominante na formação do metanol era proveniente do CO₂, enquanto o CO desempenhava um papel de agente redutor do oxigênio na superfície do catalisador. Dessa forma, a simulação do reator é fundamentada na cinética proposta por Vanden Bussche e Froment (1996) com parâmetros reajustados de Mignard e Pritchard (2008) (VAN DAL e BOUALLOU, 2013).

Os detalhes da cinética de reação e seus parâmetros correspondentes são apresentados na Tabela 3. As constantes de equilíbrio foram determinadas com base na contribuição de Graaf

et al. (1986). No Aspen Plus, as reações foram definidas seguindo o modelo generalizado de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), onde as pressões estão em Pa e a temperatura em K.

$$\begin{array}{l} \text{Síntese do} \\ \text{metanol} \end{array} \quad r_{CH_3OH} = \frac{k_1 P_{CO_2} P_{H_2} - k_6 P_{H_2O} P_{CH_3OH} P_{H_2}^{-2}}{(1 + k_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + k_3 P_{H_2}^{0.5} + k_4 P_{H_2O})^3} \quad \left[\frac{kmol}{kg_{cat}s} \right] \quad \text{Eq. 25}$$

$$\begin{array}{l} \text{Reverse water} \\ \text{gas shift reaction} \end{array} \quad r_{RWGS} = \frac{k_5 P_{CO_2} - k_7 P_{H_2O} P_{CO} P_{H_2}^{-1}}{1 + k_2 P_{H_2O} P_{H_2}^{-1} + k_3 P_{H_2}^{0.5} + k_4 P_{H_2O}} \quad \left[\frac{kmol}{kg_{cat}s} \right] \quad \text{Eq. 26}$$

$$\ln k_i = A_i + \frac{B_i}{T} \quad \text{Eq. 27}$$

Tabela 3 – Parâmetros do modelo cinético reorganizado de Van Dal e Bouallou (2013).

k_1	A_1	-29,87
	B_1	4811,20
k_2	A_2	8,15
	B_2	0,00
k_3	A_3	-6,45
	B_3	2068,40
k_4	A_4	-34,95
	B_4	14928,90
k_5	A_5	4,80
	B_5	-11797,50
k_6	A_6	17,55
	B_6	-2249,80
k_7	A_7	0,13
	B_7	-7023,50

O produto resultante do reator é resfriado até atingir uma temperatura de 45°C. O gás de síntese remanescente (não reagido) é submetido a uma separação em uma unidade flash. Subsequentemente, é reciclado para o reator de metanol (topo do flash), em uma proporção de 0,95. É importante notar que esta proporção, calculada como a mais adequada, foi determinada como ótima com base em uma análise conduzida por Ortiz-Espinoza et al. (2017), visando à redução das emissões de CO₂. Dado que o metanol servirá como matéria-prima em aplicações subsequentes, não se faz necessária uma etapa adicional de purificação.

3.2.1.2. Metanol a Olefinas (MTO)

Na tecnologia UOP/Norsk, o metanol é submetido a um processo de pré-aquecimento antes de sua introdução no reator MTO. Este reator opera em fase vapor a uma temperatura de 470°C e uma pressão de 2 bar. Posteriormente, o efluente gerado no reator passa por um

resfriamento, culminando na separação da água da corrente de gás do produto (GOGATE, 2019).

Na seção de reação, o metanol é convertido em olefinas através de um reator de leito fluidizado. O catalisador de peneira molecular SAPO-34 tem sido amplamente utilizado. A estrutura porosa desse catalisador viabiliza uma seletividade elevada para olefinas leves no processo MTO.

O reator MTO foi simulado utilizando o modelo Ryield do Aspen Plus. A distribuição do produto foi calculada com base em dados previamente relatados por Vora et al. (1997), considerando a operação a uma temperatura de 470°C e 2 bar.

A corrente de saída do reator MTO é submetida a um resfriamento, após o qual é encaminhada para o primeiro absorvedor (ABS-1). Em sequência, o produto, com um teor reduzido de água, passa pelo processo de purificação, que engloba a remoção do CO₂ e da água residual, mediante a utilização de um absorvedor (ABS-2) e um secador (Dryer) (XIANG et al., 2017; DIMIAN e BILDEA, 2018; HU et al., 2018).

A coluna de absorção, ABS-1, visa remover parte da água gerada na reação. A coluna de absorção é simulada usando o modelo RadFrac do Aspen Plus. Nesse processo, água a uma temperatura de 5°C é introduzida no topo da coluna, promovendo a absorção da fração de água contida na corrente de alimentação, conjuntamente com as olefinas. No topo do absorvedor, o produto, contendo olefinas com um teor substancialmente reduzido de água, é extraído e direcionado para um segundo absorvedor (ABS-2), cujo propósito é a eliminação do CO₂. Para a absorção de CO₂, o modelo Flash1 é empregado, devido a possibilidade de incluir as equações de equilíbrio e dissociação relacionadas à absorção do CO₂ a partir do NaOH, essas equações são incorporadas na ferramenta *Chemistry* do Aspen Plus. O fluxo de água e hidróxido de sódio aquoso (NaOH 30%), utilizados como meios de absorção, é estimado mediante a aplicação da ferramenta *Design Specification* do Aspen Plus. Essas variáveis são manipuladas visando atingir as quantidades de água (menor que 1% em massa) e CO₂ (menor que 0,01% em massa) presentes nas correntes purificadas (topo da coluna de absorção). A resposta de vazão de água (solvente da primeira absorção) e NaOH (solvente da segunda absorção) requeridas para promover a separação nas duas colunas de absorção, mantendo as especificações de teor de água (soluto da primeira absorção) e CO₂ (soluto da segunda absorção) no efluente de olefinas, são de 4 ton/h e 18,1 ton/h, para cada uma das duas unidades, respectivamente. As reações pertinentes são apresentadas de forma detalhada na Tabela 4.

Para a eliminação da água residual, um secador é empregado. Nesse contexto, o modelo SEP é adotado para representar esse processo, com o objetivo de assegurar que toda a umidade

seja removida. Assim, o produto contendo olefinas está pronto para prosseguir para as colunas de destilação.

Tabela 4 – Reações envolvidas na absorção de CO₂ por NaOH.

1	Equilíbrio	$CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HCO_3^-$
2	Equilíbrio	$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + CO_3^{2-}$
3	Equilíbrio	$2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$
4	Dissociação	$NaOH \leftrightarrow Na^+ + OH^-$
5	Dissociação	$Na_2CO_3 \leftrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$
6	Dissociação	$NaHCO_3 \leftrightarrow Na^+ + HCO_3^-$

3.2.1.3. Seção de Separação (SEP)

A seção de recuperação do processo UOP/HYDRO MTO inclui seis colunas de destilação, conforme ilustrado na Figura 11. A coluna C-1 separa etano, etileno e gases residuais (topo) de uma mistura de propano, propileno e olefinas mais pesadas (base). A coluna de desmetanização, C-2, separa os gases residuais, incluindo CH₄, CO, N₂ e H₂, da mistura de etano/etileno. Essa mistura segue então para a coluna C-3, onde é produzido etileno de grau polimérico. A corrente base de C-1 é direcionada para a coluna C-4, que separa a mistura de propano/propileno das olefinas mais pesadas. O propano e o propileno do topo da coluna C-4 são enviados para C-5, onde o propileno de grau polimérico é obtido do topo. As olefinas mais pesadas são enviadas para C-6, onde o butileno é obtido do topo, adequado para uso como combustível no processo MTO ou outros processos (GOGATE, 2019).

As seis colunas de destilação foram rigorosamente simuladas usando o modelo RadFrac do Aspen Plus. As colunas C-1 e C-2 utilizam condensadores parciais devido à alta presença de componentes leves em suas alimentações, necessitando de temperaturas mais baixas no condensador. Por outro lado, as demais colunas do processo são equipadas com condensadores totais. Isso porque seus produtos, destinados a aplicações comerciais em polímeros e combustíveis, devem estar na fase líquida. O uso de condensadores parciais para essas colunas exigiria uma etapa extra de liquefação e, com base na literatura consultada, condensadores totais são recomendados para tais cenários (ORTIZ-ESPINOZA et al., 2017; LUYBEN, 2004; LUYBEN, 2019; KUMAR et al., 2020).

As colunas C-1, C-2 e C-3 tem baixas temperaturas de topo de -48°C, -156°C e -39°C, respectivamente. Como resultado, foram selecionados refrigerantes apropriados para seus condensadores: C₃H₆ para C-1, C₂/C₃ para C-2 e N₂/C₁/C₂/C₃ para C-3 (LUYBEN, 2017). Para as colunas C-4, C-5 e C 6, a água de resfriamento foi escolhida como meio condensador. Os

refervedores das colunas C-1, C-4 e C-5 utilizam vapor de baixa pressão, enquanto a coluna C-6 depende de vapor de média pressão, dada a sua temperatura de refervedor mais elevada (160°C). As colunas C-2 e C-3, que operam em condições criogênicas, necessitam de temperaturas de refervedor de -38°C e -18°C, respectivamente. Para essas colunas de destilação criogênica, a água a 20°C serve como fonte de aquecimento para os refervedores.

O método de cálculo de pressões foi baseado nas pesquisas realizadas por Yu e Chien (2016), Ortiz-Espinoza et al. (2017), e Dimian e Bildea (2018). Ao separar olefinas leves, há um benefício reconhecido em operar em pressões mais altas, porque ajuda a reduzir custos relacionados à destilação criogênica (MAUHAR et al., 2004). Consequentemente, foram determinadas as pressões da coluna adequadas de modo a otimizar a energia utilizada. No contexto da conversão de duas colunas convencionais numa coluna de parede dividida, é importante que estas colunas mantenham níveis de pressão iguais. Este aspecto também foi devidamente considerado ao longo da metodologia.

Para atingir as especificações desejadas do produto, os graus de liberdade de cada coluna foram utilizados como variáveis manipuladas. No contexto da destilação, os graus de liberdade referem-se ao número de variáveis independentes que podem ser ajustadas para atingir um determinado resultado. Para as colunas de destilação, isso abrange fatores como taxa de refluxo, vazão de destilado ou carga térmica do refervedor. Os valores iniciais da razão de refluxo e de carga térmica do refervedor nas colunas de destilação foram adotados de referências da literatura. A vazão do destilado foi determinada com base nas especificações pretendidas para o topo da coluna. Estes valores iniciais foram então ajustados para atingir os níveis de pureza desejados, conforme descrito. Para esses ajustes, utilizamos a ferramenta Aspen Plus® Design Specification. Mais detalhes estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Design specifications para as colunas de destilação.

	Especificação	Variável ajustada
C-1	C ₃ H ₆ Recuperado = 99,99% (base)	Fluxo de destilado
	C ₂ Recuperado = 99,99% (topo)	Carga térmica refervedor
C-2	CH ₄ Recuperado = 99,9% (topo)	Fluxo de destilado
C-3	C ₂ H ₄ Recuperado = 99,9% (topo)	Fluxo de destilado
	C ₂ H ₆ Recuperado = 99,11% (base)	Razão de refluxo
C-4	C ₄ Recuperado = 99,9% (base)	Razão de refluxo
C-5	C ₃ H ₆ Recuperado 99,6% (topo)	Razão de refluxo

Para atender aos critérios de pureza de propileno, é necessária uma coluna com 190 estágios (C-5). Na indústria petroquímica, não é incomum empregar colunas de destilação com contagem de estágios entre 150-200 ao lidar especificamente com a difícil separação de propano e propileno. Por razões práticas, tal separação é normalmente conseguida utilizando duas torres, uma vez que uma única torre seria impraticavelmente alta. Apesar do elevado número de estágios, a separação permanece economicamente viável devido ao significativo valor agregado do propileno (MAUHAR et al., 2004; ALCÁNTARA-AVILA et al., 2014).

A separação do etano do etileno na coluna C-3 requer 78 estágios. Ambas as separações apresentam elevados índices de consumo específico de energia: C-3 consome 0,36 MW/t de etileno, enquanto C-5 utiliza 1,32 MW/t de propileno. Precedendo estas, as colunas C-2 e C-4 também demandam energia significativa, cada uma utilizando aproximadamente 2,9 MW. A redução do consumo de energia nestas quatro colunas poderia oferecer benefícios econômicos consideráveis na seção de separação do downstream do processo MTO. Como resultado, é importante o indicativo que a implementação de estratégias que otimizem as operações das colunas C-2, C-3, C-4 e C-5 vão trazer melhorias a seção de separação do MTO.

Uma quantidade significativa de energia é necessária para resfriar os reatores STM e MTO, devido às reações altamente exotérmicas. Para manter as temperaturas durante as reações constantes, são necessários aproximadamente -54,1 MW e -11,3 MW de energia para o resfriamento dos reatores STM e MTO, respectivamente. Além disso, as correntes que saem dos reatores a temperaturas elevadas (260°C e 470°C para STM e MTO, respectivamente) precisam ser resfriadas antes de serem direcionadas para as etapas subsequentes do processo. Ao mesmo tempo, é fundamental pré-aquecer a corrente que alimenta o reator MTO, que opera a 470°C. Isso requer a utilização de um trocador de calor com uma capacidade de aproximadamente 42 MW para realizar esse aquecimento. Dentro deste contexto, iniciativas que considerem a reutilização da energia liberada durante as reações e que envolvam estratégias para minimizar as demandas de dissipação de calor nas correntes que saem dos reatores podem resultar em benefícios significativos na redução do consumo de energia.

Ademais, o esquema convencional de separação do downstream do MTO, composto por seis colunas de destilação, consome uma quantidade substancial de energia, tanto nos refeedores quanto nos condensadores. Este consumo elevado resulta em quantidades significativas de gastos com refrigerantes de alto custo (utilizados nos condensadores C-1, C-2 e C-3) e vapor de baixa e média pressão (utilizado nos refeedores C-4 e C-6). No trabalho que foi resultado dessa tese (ANDRADE et al., 2024), a utilização de colunas de parede dividida demonstrou reduções relevantes tanto em termos energéticos quanto econômicos. A

implementação desse tipo de estratégia, combinada com práticas de reaproveitamento de energia, abre o leque para diminuir o consumo de energia na seção de separação do processo MTO. Esses melhoramentos combinados são aplicados na configuração proposta apresentada na próxima seção.

3.2.2. Intensificação do Processo de Separação

Neste estudo são propostas melhorias especificamente para as colunas com maior consumo de energia, determinado a partir da simulação do caso base. A principal estratégia aqui empregada para intensificação de processos envolve o uso de DWC.

A coluna DWC, caracterizada pelo acoplamento térmico total, é considerada equivalente à configuração Petlyuk. Como a coluna Petlyuk é geralmente mais eficiente do que outros esquemas termicamente acoplados (HERNÁNDEZ et al., 2006), este estudo considerou o acoplamento térmico total ao usar uma DWC. Além disso, esta configuração foi escolhida com base nas recomendações e nos resultados favoráveis que tem produzido, particularmente quando o componente de volatilidade intermediário é mais abundante e quando a separação de A/B é mais desafiadora do que a separação de B/C (considerando uma mistura inicial de três componentes – A, B e C) (ANNAKOU e MIZSEY, 1996; HERNÁNDEZ et al., 2003; HERNÁNDEZ et al., 2006;).

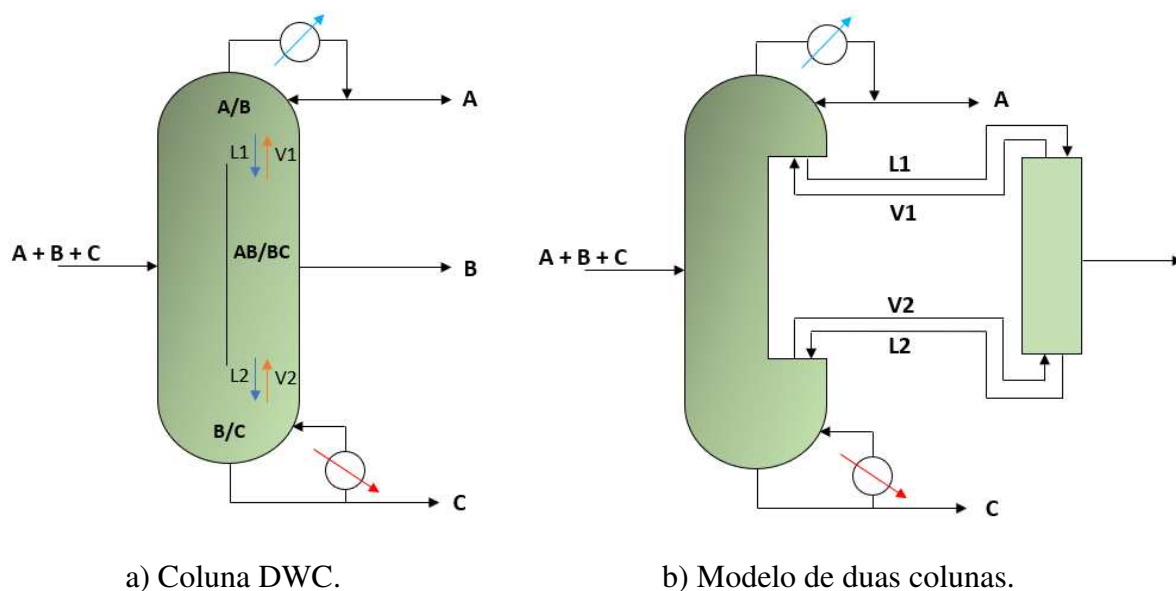
Conforme representado na Figura 12a a DWC é empregada para separar três ou mais componentes, utilizando apenas um único refeedor e condensador (PETLYUK, 2004). Geralmente, para uma DWC, é essencial que ambos os lados da parede divisória operem a pressões aproximadamente equivalentes para garantir uma distribuição consistente de vapor e líquido através da parede. Assim, quando uma sequência convencional exige duas colunas operando em pressões variadas, a DWC torna-se menos adequada, pois necessita de uma operação de pressão uniforme em ambos os lados da parede (SAXENA et al., 2017).

Colunas de destilação com parede divisória foram desenvolvidas e implementadas por líderes da indústria como BASF, UOP e Montz. No entanto, até o momento, nenhum simulador comercialmente disponível inclui modelos DWC em suas bibliotecas. A modelagem e simulação desses sistemas são realizadas utilizando metodologias descritas na literatura (DI PRETORO et al., 2021).

Diferentes configurações podem ser utilizadas para representar a unidade DWC em simuladores comerciais. As opções mais comuns são o modelo *pump-around*, o modelo de quatro colunas e o modelo de duas colunas. O modelo *pump-around* é uma coluna de destilação *pump-around* com retiradas e conexões laterais nas seções superior e inferior da divisão. Esta

configuração inclui quatro recícos, o que pode representar desafios de convergência numérica. O modelo de quatro colunas representa cada seção da DWC com separadores e misturadores. Os múltiplos fluxos e interconexões neste modelo podem levar a uma convergência mais lenta (DI PRETORO et al., 2021). O modelo de duas colunas corresponde à configuração da coluna Petlyuk, dada a equivalência termodinâmica (Figura 12b). A coluna primária atua como coluna principal, enquanto a secundária representa o pós-fracionador. As correntes do fundo (L2) e do topo (V1) da coluna secundária são enviadas para a coluna principal no mesmo estágio onde as correntes laterais de líquido (L1) e vapor (V2) fluem para o pós-fracionador. As correntes L1 e V2 funcionam como refluxo e boilup para a coluna secundária, que não possui condensador e refeedor próprios. Dado o processo sob investigação, o esquema de duas colunas foi selecionado pela sua resolução simples e convergência numérica mais rápida.

Figura 12 – Esquema da coluna de destilação de parede dividida e modelo de simulação para a configuração Petlyuk.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

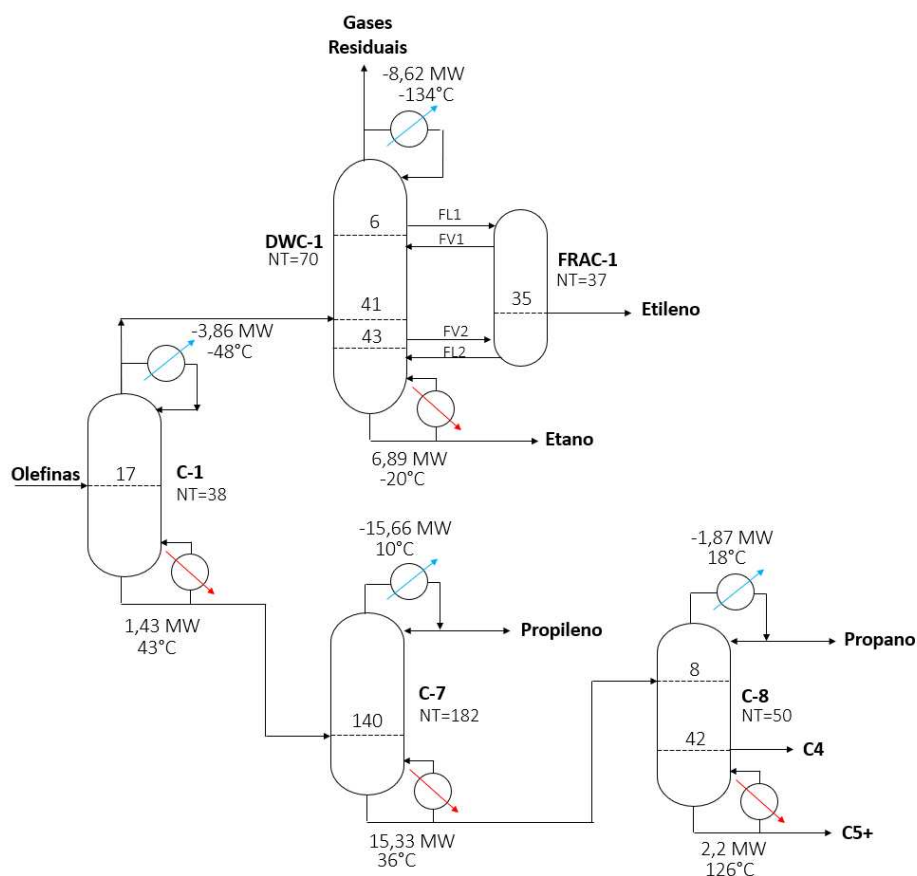
3.2.2.1. Processo Intensificado 1

A proposta inicial combina as colunas C-2 e C-3 em DWC-1/FRAC-1, enquanto o esquema de três colunas (C-4, C-5 e C-6) é simplificado para duas colunas, C-7 e C-8 (com retirada lateral). Este arranjo é representado na Figura 13.

O produto extraído do topo da coluna principal da DWC-1 consiste nos gases residuais, dadas as suas propriedades mais leves e volatilidades distintas em comparação com etileno e

etano. O etano, com sua alta volatilidade, é separado na parte inferior da coluna principal. Por outro lado, o etileno é coletado de uma corrente lateral no pós-fracionador FRAC-1.

Figura 13 – Fluxograma da seção de separação para o Processo Intensificado 1.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

A reconfiguração de um esquema de três colunas (C-4, C-5 e C-6) para um sistema de duas colunas com retirada lateral (C-7 e C-8) seguiu as especificações de número de estágios, estágio de alimentação e pressão operacional conforme descrito por Dimian e Bildea (2018). A seleção do estágio de retirada lateral, que concentra butilenos, foi informada pelo perfil de composição obtido nas simulações do Aspen Plus. O estágio 42 foi escolhido para extrair a mistura C4 para atingir a pureza desejada. O propileno é recuperado no topo de C-7, enquanto as frações de propano e C5+ são coletadas no topo e na parte inferior de C-8, respectivamente.

O projeto da configuração sugerida foi formulado garantindo que o número total de estágios correspondesse ao esquema convencional: C-2/C-3 fez a transição para DWC-1/FRAC-1 (107 estágios), enquanto C-4/C-5/C-6 foi substituída por C-7/C-8 (232 estágios). O número de estágios presentes na seção retificadora da coluna C-3 foi utilizado como base preliminar para representar o pós-fracionador. A seleção dos estágios de retirada de líquido

(FL1) e vapor (FV2) da coluna principal foi baseada no perfil de composição: a seção acima da parede divisória na DWC deveria conter apenas os componentes A e B na fase líquida, enquanto a seção abaixo deve consistir exclusivamente nos componentes B e C na fase de vapor.

Para determinar a razão de refluxo (RR1) para DWC-1 e definir os fluxos para FL1 e FV2, foram realizadas análises de sensibilidade nesses parâmetros. O objetivo era reduzir a carga térmica do refeedor sem afetar a pureza desejada do etileno. As vazões FL2 e FV1 são variáveis dependentes que representam o líquido no topo e o vapor na parte inferior do pós-fracionador (FRAC-1). Ambos são totalmente reintroduzidos na coluna principal (DWC-1).

A Figura 14 apresenta os efeitos das três variáveis manipuladas (RR1, FL1 e FV2) na carga térmica do refeedor e condensador da coluna de destilação DWC-1, bem como na pureza do etileno. À medida que a razão de refluxo aumenta, a pureza do etileno também aumenta até que uma fração molar constante seja estabelecida dentro da corrente de destilado (Figura 14a). Correspondentemente, a carga térmica está diretamente correlacionada com a razão de refluxo (Figura 14b). Esta observação sugere que a escolha ideal para a razão de refluxo ($RR1 = 10,3$) se alinha com o ponto em que a pureza alvo do etileno (99,9% em mol) é alcançada. Além deste ponto, o aumento da razão de refluxo aumenta ainda mais o uso de energia sem melhorar significativamente a pureza do produto.

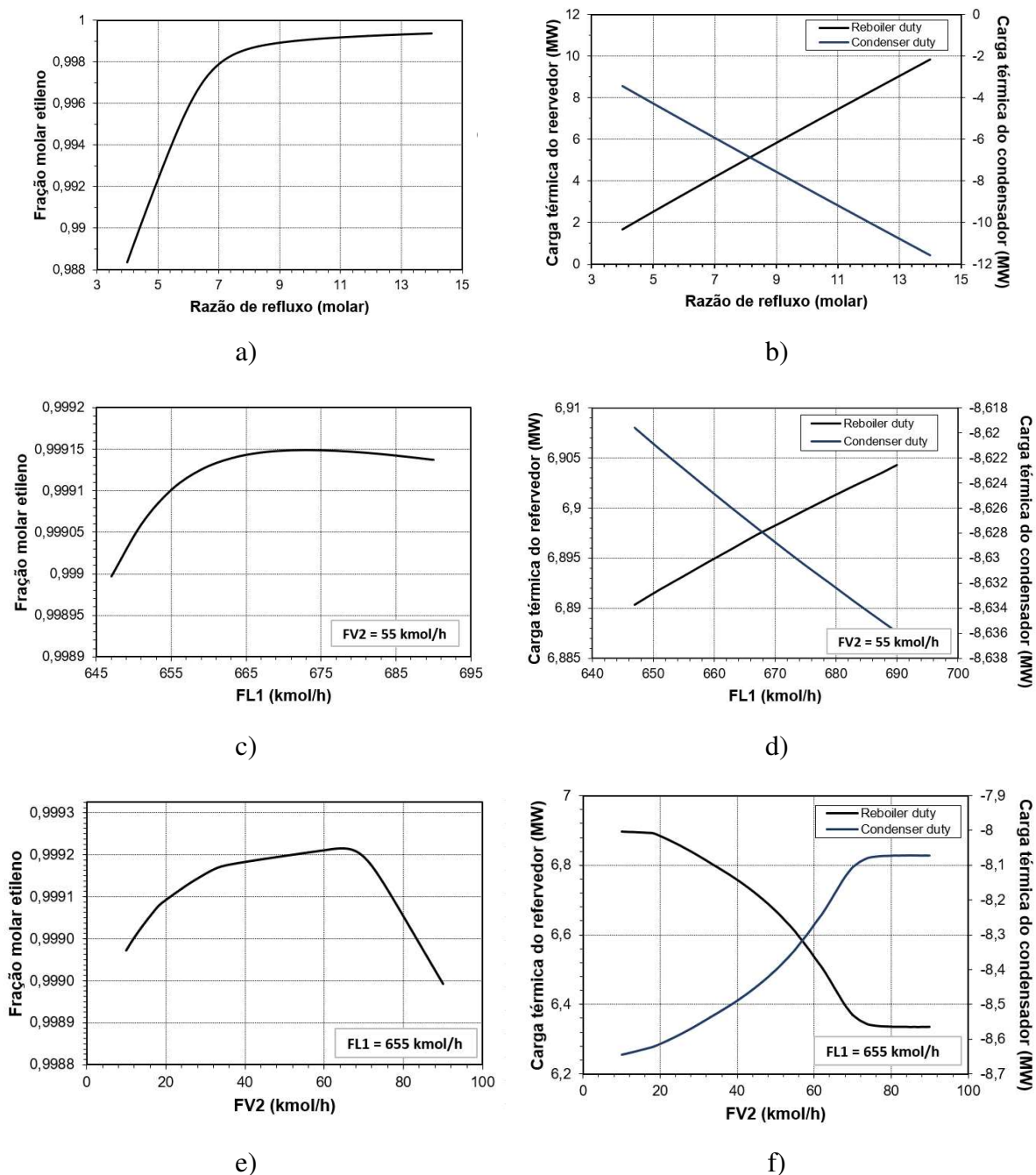
Quanto aos ajustes nas vazões de líquido (FL1) e vapor (FV2) extraídas da coluna principal e enviadas ao pós-fracionador (FRAC-1), foi realizada análise de sensibilidade variando FL1 e FV2. Com base nesses resultados, a análise foi refinada. Isto produziu uma ampla gama de resultados, com uma parte desta matriz sendo apresentada na Tabela 6 para DWC1. Para esclarecer, foram utilizados os melhores pontos encontrados e foram realizadas análises de sensibilidade adicionais: primeiro, com FL1 mantido constante enquanto ajustava FV2, e depois alterando FL1 enquanto mantinha FV2 constante. A fração molar de etileno desejada é alcançada em ambos os casos (como mostrado na Figura 14c e Figura 14e). Para FL1, o ponto ideal excede ligeiramente a pureza desejada, daí a seleção do ponto (FL1 = 655 kmol/h) que oferece a menor carga térmica do refeedor (Figura 14d). Da mesma forma, para FV2, o valor selecionado (FV2=18 kmol/h) corresponde ao ponto onde a carga térmica é minimizada (Figura 14f), ao mesmo tempo que atende ao requisito de pureza.

Na DWC-1, uma mistura de C1/C2/C3 foi utilizada como refrigerante no condensador, enquanto NH_3 foi utilizado para as colunas C-7/C-8. Vapor de baixa pressão foi utilizado para os refeedores nas colunas convencionais desta configuração. Por outro lado, na DWC-1, o aquecimento de água a $20^\circ C$ foi empregado para atingir a temperatura necessária de $-20^\circ C$.

Tabela 6 – Resultados da análise de sensibilidade para variações nas vazões FL1 e FV2.

Case	FL1 (kmol/h)	FV2 (kmol/h)	Reboiler duty (MW)	Ethylene mole fraction (%)
1	640	33	6.840	99.89
...				
227	655	17	6.894	99.91
228	655	18	6.893	99.91
...				
1620	685	60	5.855	99.88

Figura 14 – Resultados da análise de sensibilidade para DWC-1.

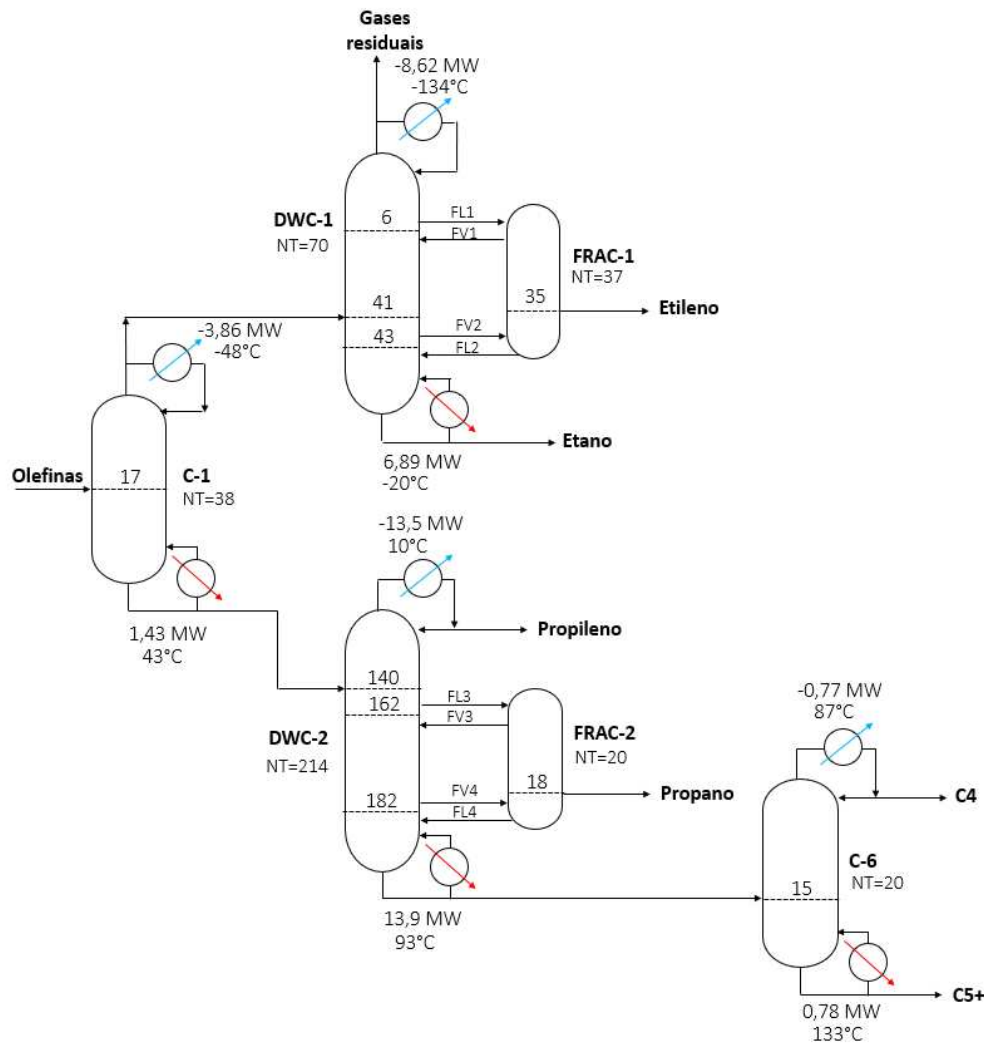


No caso base, o refrigerante é distribuído em duas temperaturas distintas, especificamente -156°C e -39°C . A temperatura mais baixa (-156°C) acarreta custos operacionais mais elevados em comparação com o custo do refrigerante utilizado para atingir a temperatura de -39°C , que é mais acessível. Por outro lado, na DWC-1, todo o requisito de refrigerante é atendido a -134°C , aumentando potencialmente os custos operacionais devido à temperatura extremamente baixa do refrigerante. Um padrão semelhante foi observado na transição da configuração C-4/C-5/C-6 ($36\sim 89^{\circ}\text{C}$) para C-7/C-8 ($10\sim 18^{\circ}\text{C}$).

3.2.2.2. Processo Intensificado 2

A segunda configuração intensificada utiliza DWC-1/FRAC-1 para a separação de etano, etileno e gases residuais, análoga à configuração anterior. Além disso, uma modificação é introduzida: a substituição das colunas C-4 e C-5 por uma única coluna DWC-2/FRAC-2, conforme representado na Figura 15. Dados os resultados favoráveis alcançados anteriormente com DWC-1/FRAC-1, esta seção explora o impacto da inclusão da segunda DWC. Este arranjo, com duas DWCs, não foi identificado na literatura revisada.

Figura 15 – Fluxograma da seção de separação para o Processo Intensificado 2.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

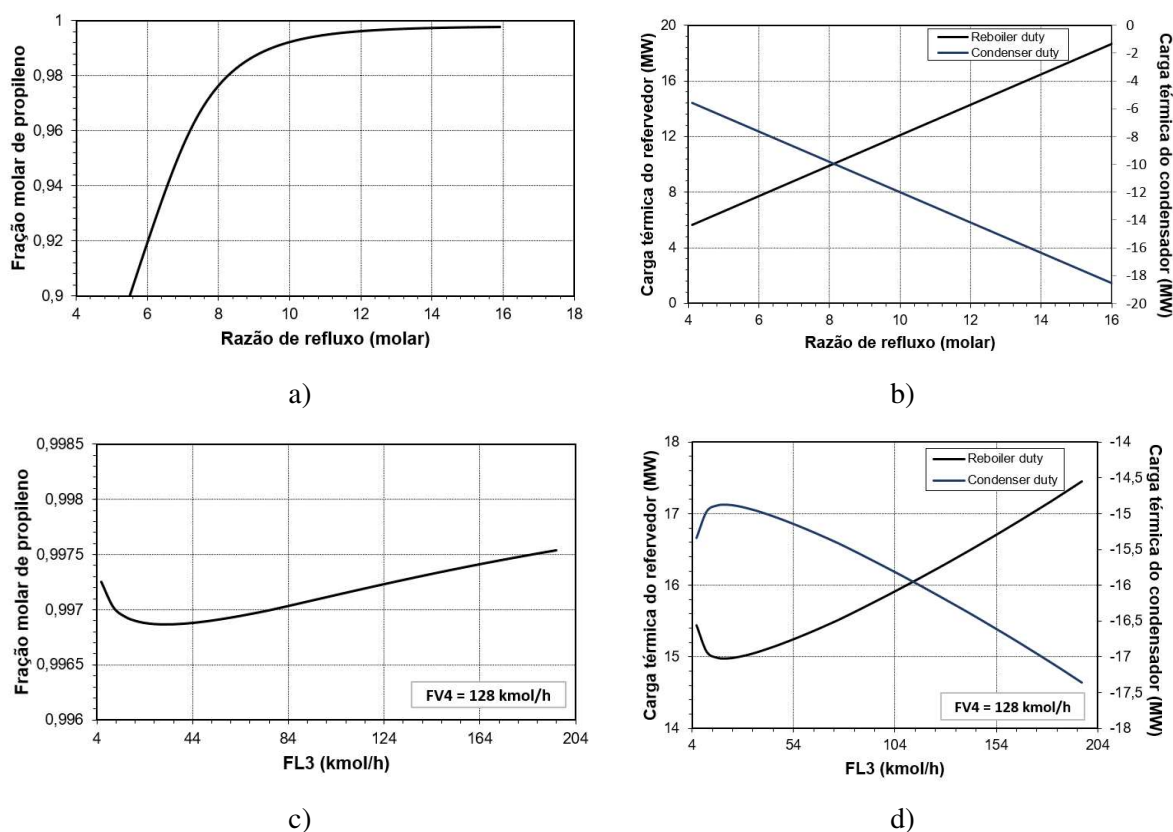
O projeto das colunas DWC-2/FRAC-2 seguiu a mesma abordagem detalhada anteriormente. A utilização da coluna Petlyuk neste contexto pode parecer pouco convencional, dado que o propano, componente de volatilidade intermediário, representa uma fração molar de 28% na alimentação de C-4. No entanto, devido à complexidade inerente à separação propano/propileno, o emprego da coluna Petlyuk continua a ser uma escolha recomendada (ANNAKOU e MIZSEY, 1996). Além disso, pesquisas anteriores demonstraram eficiências semelhantes de segunda lei ao comparar sequências alternativas com a coluna Petlyuk para várias composições de alimentação (HERNÁNDEZ et al., 2003; HERNÁNDEZ et al., 2006). Nos termos da primeira lei, a coluna Petlyuk exibiu consistentemente o menor consumo de energia, quantificado como a carga térmica total fornecida nos refeedores, quando comparada com outras sequências termicamente acopladas (HERNÁNDEZ et al., 2003; HERNÁNDEZ et al., 2006).

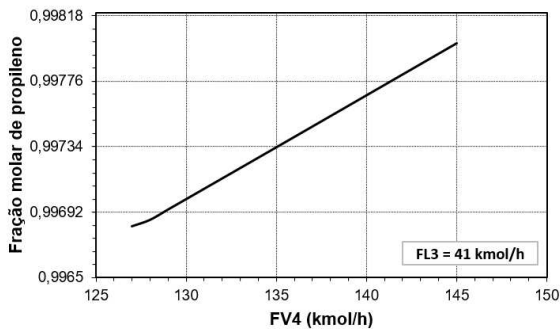
A DWC-2 foi estruturada com um total de 214 estágios. Conforme mencionado, é comum, em ambiente industrial, dividir fisicamente a coluna em duas torres para acomodar a altura substancial de colunas. Em termos de simulação, essa divisão não afeta os resultados.

Os resultados da análise de sensibilidade realizada para determinar a razão de refluxo (RR2) e as taxas de extração de líquido (FL3) e vapor (FV4) da coluna principal (DWC-2) estão representados na Figura 16. Além disso, uma correlação entre a composição do produto, razão de refluxo e carga térmica do refeedor foram observadas (Figura 16 a e b): o valor selecionado da razão de refluxo ($RR2 = 11,8$) corresponde à obtenção da pureza desejada do propileno (99,6% molar). Conforme ilustrado nas Figura 16c e Figura 16e, a composição de propileno ultrapassa o nível desejado em todas as vazões analisadas. Portanto, os fluxos de FL3 e FV4 foram determinados com base na minimização da carga térmica do refeedor, resultando em $FL3=41$ kmol/h e $FV4=128$ kmol/h (Figura 16d e Figura 16f).

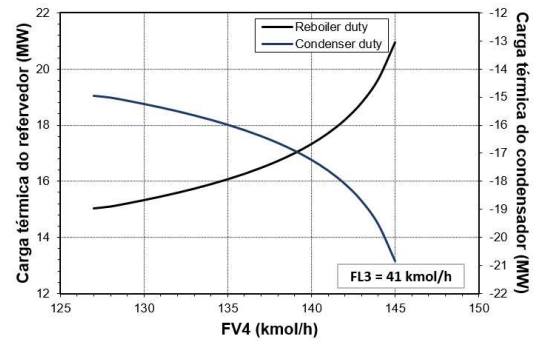
A Tabela 7 apresenta as variáveis de design utilizadas para todas as colunas de destilação (caso base e configurações intensificadas).

Figura 16 – Resultados da análise de sensibilidade para DWC-2.





e)



f)

Tabela 7 – Dimensionamento das colunas de destilação.

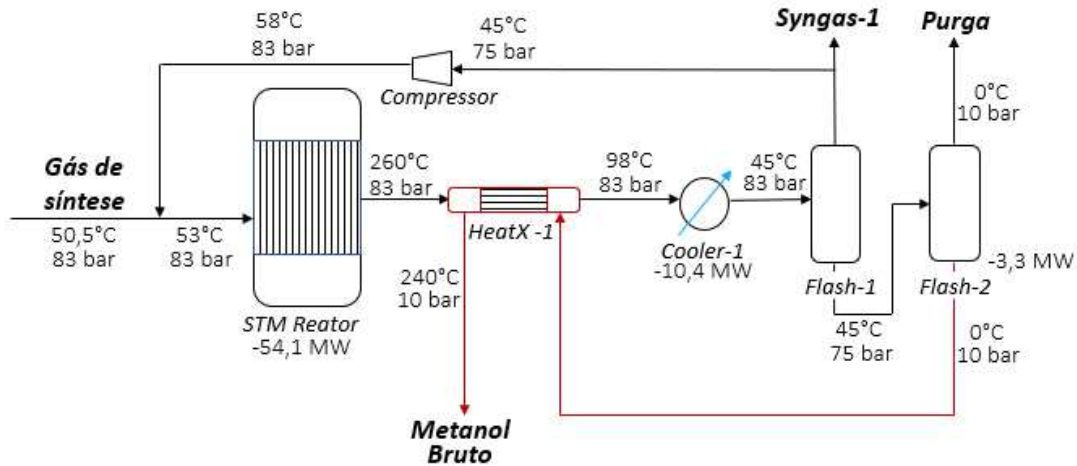
	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	DWC-1	DWC-2
	SEP C1,C2 de C3,C4,C5	SEP C1	C2/C2	SEP C3	C3/C3	C4/C5	SEP C3	C3/C4/C5	C1/C2/C2	SEP C3/C3 de C4,C5
NT (principal)	38	29	78	22	190	20	182	50	70	214
NT (pós-frac)	-	-	-	-	-	-	-	-	37	20
D _c (m)	1,69	1,87	2	1,42	3,17	0,6	3	2,26	3,08	3,55
Feed	17	16	37	12	140	15	140	8	41	140
P _{top} (bar)	15	15	15	10	8	15	8	8	15	8
DP	0,1	0,18	0,6	1,2	0,3	0,1	1,2	0,3	0,3	1,2
T _{topo} (°C)	-48	-156	-39	36	35	89	10	18	-134	10
RR (molar)	1,5	10,3	2,6	0,87	13,9	1,3	13,3	2,4	10,3	11,4
Q _c (MW)	-3,86	-4,82	-6,72	-2,64	-14,13	-0,59	-15,66	-1,87	-8,62	-15
Q _r (MW)	1,43	2,8	6,71	2,95	14,17	0,6	15,33	2,2	6,89	15,1

3.2.3. Design Alternativo

Uma proposta de design foi concebida com o propósito de recuperar e reutilizar o calor liberado durante as reações STM e MTO, ao mesmo tempo que aplica o princípio da intensificação de processos no sistema de separação de olefinas.

Na seção destinada à conversão do gás de síntese em metanol, surge a necessidade de resfriar o metanol produzido no reator, reduzindo sua temperatura de 260°C para 45°C. Esse resfriamento é essencial para que o metanol possa ser conduzido a uma unidade de flash (Flash-1), onde ocorre a separação entre o gás de síntese não reagido e o metanol. Um segundo vaso de flash (Flash-2), operando a uma temperatura ainda mais baixa (0°C) é empregado para a remoção de gases residuais. Após a separação nas unidades de flash, a corrente resultante é reaquecida para atingir a temperatura de 240°C, condição essencial para a entrada no reator MTO. Para alcançar esse objetivo, a estratégia adotada envolve o reaproveitamento do calor contido na corrente de saída do reator STM, apresentada na Figura 17.

Figura 17 – Design alternativo para a seção STM.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Um trocador de calor (HeatX-1) é incluído para viabilizar a transferência de calor entre a corrente fria proveniente da unidade flash (a 0°C) e a corrente aquecida que sai do reator (a 260°C). O dispositivo "Cooler-1" ainda se faz necessário, uma vez que a vazão da corrente fria não é suficiente para atingir a temperatura alvo de 45°C durante o processo de transferência de calor que ocorre no HeatX-1. Entretanto, o dimensionamento do Cooler-1 é otimizado devido à menor diferença de temperatura que precisa ser suprida, o que resulta em uma menor área de troca térmica no Cooler-1.

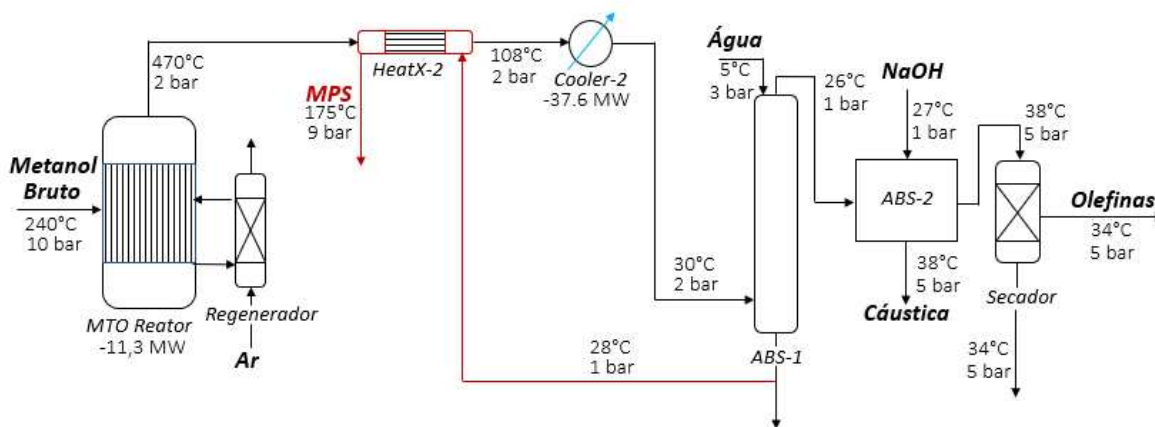
O dispositivo de transferência de calor HeatX (Figura 11), originalmente empregado para aquecer a corrente de alimentação do reator MTO, deve ser removido com a integração proposta. Uma análise de viabilidade econômica se faz necessária para determinar a eficácia dessa alternativa, levando em consideração a redução da área necessária para o Cooler-1 e a eliminação do HeatX da configuração.

No decorrer das reações que se desenvolvem no reator MTO, observa-se uma produção relevante de água, conforme demonstrado nas Eq. 22, Eq. 23 e Eq. 24. Além disso, é importante notar que essas reações são altamente exotérmicas, resultando em uma corrente de saída do reator com temperatura de 470°C. Essa corrente requer resfriamento antes de prosseguir para o estágio de purificação.

O projeto de integração energética na seção de reação do processo MTO tem como objetivo principal a reutilização de uma parte da água removida no absorvedor (ABS-1), proveniente das reações envolvidas na produção de olefinas a partir do metanol. Esse processo ocorre através da geração de vapor em uma unidade designada como "HeatX-2," utilizando o

calor contido na corrente de saída do reator MTO. Simultaneamente, essa unidade contribui para a remoção de parte do calor contido nessa mesma corrente, como ilustrado na Figura 18.

Figura 18 – Design alternativo para a seção MTO.



Fonte: Elaborado pelo autor (2024).

Para esse propósito, é necessário que a água utilizada na geração de vapor esteja isenta de certas impurezas, a fim de evitar potenciais problemas como incrustação, perda de eficiência e corrosão por deposição, durante a produção e aplicação do vapor. Panigrahi e Ganapathysubramanian (2015) apresenta os principais parâmetros que a água para geração de vapor deve atender, aos quais foram considerados neste trabalho. O vapor gerado com a energia contida na corrente de saída do reator MTO, pode ser utilizado de maneira vantajosa nas colunas de separação.

No design alternativo proposto para a seção de separação, as colunas originalmente designadas como C-2 e C-3 são substituídas por uma unidade – DWC-1/FRAC-1 – enquanto C-4 e C-5 são combinadas em uma única coluna – DWC-2/FRAC-2 – mantendo a coluna de destilação C-6 sem alterações, conforme realizado na seção “Processo Intensificado 2”, uma vez que essa configuração obteve a melhor economia de energia.

Os vapores de média pressão e baixa pressão, essenciais para as operações de DWC-2 e C-6, são originados na seção de reação MTO. Inicialmente, esses vapores são direcionados para a coluna C-6, que requer um vapor de média pressão, e subsequentemente para a coluna DWC-2, que aceita vapor de menor pressão.

É crucial destacar que o gás (rico em olefinas) resultante do processo de secagem, requer compressão para alcançar a pressão requerida pelas colunas de destilação. A compressão eleva a temperatura dessa corrente, exigindo resfriamento antes de alimentar a coluna C-1, que opera em temperaturas criogênicas (-48°C no topo e -43°C na base da coluna). Para otimizar o

$$TAC \left(\frac{\$}{year} \right) = OPEX + f * (CAPEX) \quad \text{Eq.28}$$

$$f = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad \text{Eq.29}$$

onde i representa a taxa de juros fracionária por ano e n a vida útil do equipamento. Valores fixos de 0,084 e 20 anos são adotados para i e n , respectivamente.

Os custos operacionais (OPEX) considerados englobam as despesas com utilidades (descritas no Capítulo 4) e matérias-primas. Já as despesas de capital (CAPEX) são influenciadas pelos dados de projeto dos equipamentos, cujos detalhes estão apresentados na Tabela 8.

As equações utilizadas para estimativa dos custos dos equipamentos foram obtidas a partir de Luyben (2007) para o custo do reator tubular e reator CSTR e Luyben (2006) para a coluna de destilação, absorvedor e vaso flash. Adicionalmente, aplicou-se um fator de penalização de 15% para levar em consideração os custos decorrentes da complexidade de construção e instalação das colunas de destilação com parede dividida, além do custo associado ao material da parede divisória (Li et al., 2020). Para o compressor e o trocador de calor foram empregadas equações de acordo com Luyben (2010) e Liu et al. (2021).

As equações de custos foram utilizadas com o propósito de proporcionar uma análise comparativa entre diferentes configurações. O foco desta análise concentrou-se nas vantagens relativas em termos de capital, o que eliminou a necessidade de recorrer ao Índice de Custos de Plantas de Engenharia Química (CEPCI) para ajustes de custos correntes. A ausência de um ano de referência no material de origem (Luyben, 2006) justifica essa abordagem. No artigo publicado como um dos resultados dessa tese (ANDRADE et al., 2024) outra abordagem foi utilizada para os cálculos de custos, levando em consideração fatores de correção para pressão de operação, material e ano. Quando comparada à metodologia utilizada nesta tese, em termos de avaliação de reduções percentuais entre as configurações, os resultados obtidos são equivalentes. Em termos de magnitude, a utilização da metodologia de Turton et al. (2012) se mostra mais efetiva.

Tabela 8 – Base para estimativa de investimento de capital e dimensionamento dos equipamentos.

Reator Tubular	onde:
$0,035 * D_R^{1,066} * L_R^{0,082} * (1 + 0,25 * N_R) * (\$10^6)$	$D_T (m)$ = Diâmetro do tubo.
	$L_T (m)$ = Comprimento do tubo.
	N_R = Número de tubos.

Custo Resfriamento Reator Tubular	onde:
$2 * (0,0073) * A_R^{0,65} * (\$10^6)$	$A_R(m^2) = \text{Área de troca térmica } (\frac{Q}{UdT})$.
Custo Reator CSTR	onde:
$10 * 17640 * D_R^{1,066} * L_R^{0,802}$	$D_R(m) = \text{Diâmetro do reator.}$ $L_R(m) = \text{Altura do reator.}$
Compressor	onde:
$\frac{(1293) * (517,3) * (3,11) * (hp^{0,82})}{280}$	$hp(kW) = \text{Potência real da bomba.}$
Trocador de calor	onde:
$13000 + 1000 * (\text{Área})^{0,83}$	$\text{Área}(m^2) = \text{Área de troca térmica } (\frac{Q}{UdT})$
Vaso da Coluna de Destilação	onde:
$17640 D_c^{1,066} L_c^{0,802}$	$D_c(m) = \text{Diâmetro da coluna (calculado através do Column Internals do Aspen Plus).}$ $L_c(m) = \text{Altura da coluna} = \text{NT estágios com 2 ft espaço extra } 20\% = 1.2 * 0.61(m) * N_T$.
Condensador/Refervedor	onde:
$7296 * A_T^{0,65}$	$A_T(m^2) = \frac{Q_{c/r}}{U_{c/r} dT}$ $Q_{c/r}(kW) = \text{carga térmica do condensador/refervedor, calculado pelo Aspen Plus.}$ $U_{c/r}(\frac{kW}{m^2K}) = \text{coeficiente global de transferência de calor para o condensador/reboiler.}$
Vaso Flash e Absorvedor	onde:
$17640 * D_V^{1,066} * L_V^{0,802}$	$D_V(m) = \text{Diâmetro do vaso.}$ $L_V(m) = \text{Altura vaso (para o absorvedor o prato é do tipo SIEVE, então foi realizado o mesmo cálculo da coluna de destilação; para o flash, o cálculo de diâmetro e altura considerou um nível de 50%, um holdup de 5min e utilizando a vazão volumétrica, considerando que a altura é o dobro do diâmetro).}$

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussões

4.1. Análise Energética

Após a conclusão da elaboração dos designs relativos aos dois processos de obtenção de olefinas a partir do gás de síntese, é oportuno proceder a uma análise econômica minuciosa. Primeiramente, serão avaliados e discutidos os resultados obtidos para as configurações propostas para a intensificação da seção de separação, em seguida, o fluxograma geral do caso base será comparado ao design alternativo.

No fluxograma completo, em termos de equipamentos, as duas abordagens (caso base e design alternativo) diferem pela eliminação de um trocador de calor e de duas colunas de destilação. Prevê-se que essa distinção resultará em reduções significativas nos custos de capital. Além disso, foi possível eliminar a necessidade de adquirir vapor, uma vez que o vapor gerado pelo calor liberado na reação MTO é suficiente para atender plenamente às demandas de fornecimento de energia. Essa melhoria se traduz em reduções significativas nos custos operacionais

4.1.1. Intensificação do Processo de Separação

O Processo Intensificado 1 e o Processo Intensificado 2 exigem menos energia devido à quantidade reduzida de refeedores e condensadores (4 unidades em comparação a 6 do caso base). As temperaturas do condensador em todos os três processos permanecem aproximadamente equivalentes. No entanto, apesar da diminuição do consumo de energia na DWC-1, o emprego de um refrigerante de custo mais elevado, em maiores quantidades, pode potencialmente mitigar a redução global de custos.

A Tabela 9 apresenta os resultados relacionados à energia para as 3 configurações da seção de separação avaliadas: Caso Base, Intensificado 1 e Intensificado 2.

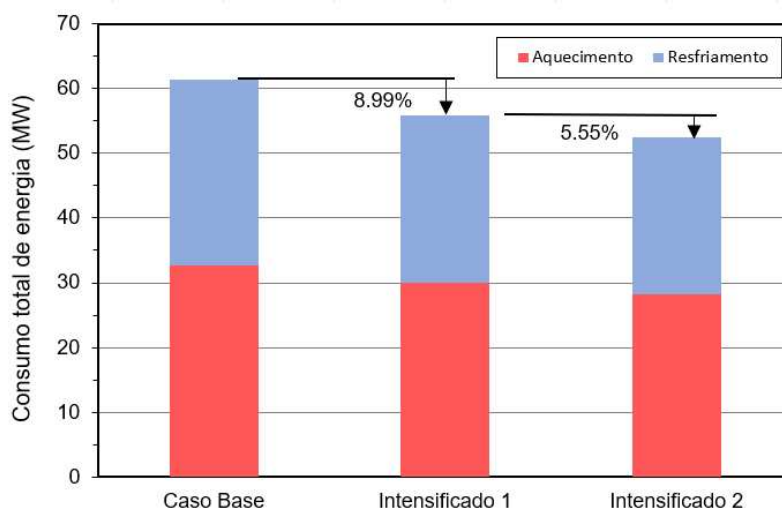
Tabela 9 – Consumo total de energia para as três configurações da seção de separação.

	Caso Base		Intensificado 1		Intensificado 2	
	Refeedor	Condensador	Refeedor	Condensador	Refeedor	Condensador
Consumo Total						
de Energia	28,66	32,76	25,85	30,01	24,2	28,25
(MW)						
Economia	-	-	9,8%	8,39%	15,56%	13,76%

A configuração que engloba duas DWCs (Processo Intensificado 2) indicou as reduções mais pronunciadas no consumo de energia em relação ao esquema convencional, registrando queda de 15,56% para o refeedor e de 13,76% para o condensador. Da mesma forma, a configuração composta por uma única DWC e de três colunas convencionais (Processo Intensificado 1) também apresentou melhorias em termos de energia comparação ao Caso Base, gerando economia de 9,8% para o refeedor e de 8,39% para o condensador. Esses resultados são ilustrados graficamente na Figura 20, onde a configuração Processo Intensificado 2 é destacada por seu desempenho energético superior. O consumo de energia somado (refeedor + condensador) da configuração Processo Intensificado 2 é 14,54% menor que o da sequência convencional (Caso Base).

A economia de energia ilustrada na Figura 20 pode parecer reduzida quando comparada a outros estudos que empregam colunas DWC para sistemas de separação variados, conforme documentado na literatura. Contudo, é importante notar que estas reduções são calculadas considerando todas as colunas de destilação do esquema. Dentre elas, as colunas C-1 e C-6 mantêm a configuração convencional, não contribuindo para a economia geral. Num nível mais detalhado, ao analisar o DWC-1 de forma independente e comparar o seu desempenho com as colunas C-1/C-2, verifica-se uma redução substancial no consumo de energia – 27,54% para o refeedor e 25,30% para o condensador (Figura 21).

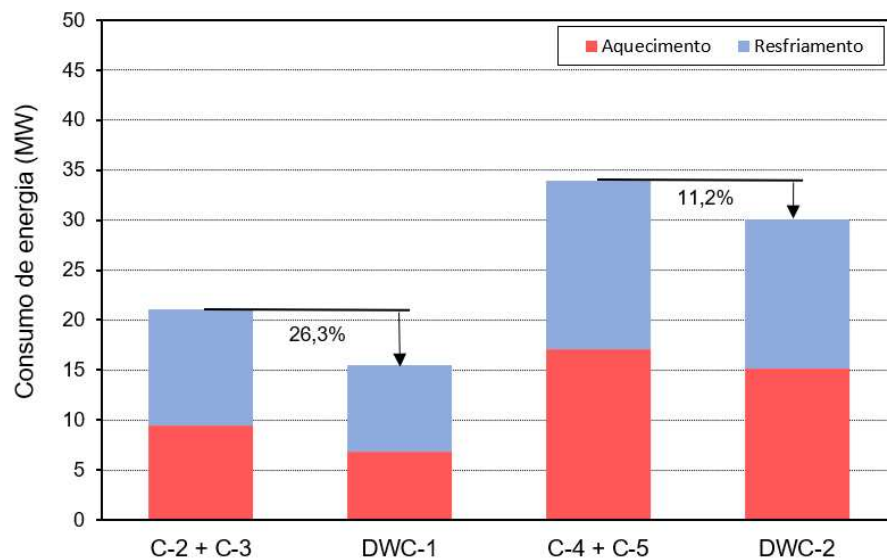
Figura 20 – Carga térmica total dos refeedores e condensadores para todas as alternativas.



Os resultados para DWC-1 estão alinhados com os valores relatados na literatura, mostrando o potencial promissor de economia de energia das colunas DWC. O estudo de Hernandez et al. (2006), por exemplo, revelou economias de energia superiores a 20% quando

a configuração Petlyuk é empregada em cenários onde o componente intermediário é o mais abundante, uma condição semelhante à mistura de alimentação fornecida ao DWC-1 (onde o etileno constitui uma fração molar de 76,6%). Este resultado pode ser atribuído às altas eficiências das colunas Petlyuk, principalmente devido à sua capacidade de mitigar o efeito *remixing*. Numa sequência convencional de colunas de destilação aplicadas à separação de misturas ternárias, a composição do componente com volatilidade intermediária (B) atinge um máximo em algum ponto da coluna e posteriormente diminui (pois permanece sem remoção) até atingir um certo valor. Este fenômeno é denominado efeito *remixing* (TRIANTAFYLLOU e SMITH, 1992). O efeito *remixing* decorre do fato de que, após atingir a composição máxima, ocorre uma diluição do componente B no componente menos volátil (C). Conseqüentemente, é necessária a repurificação do componente B, implicando a adição de energia numa coluna a jusante, tornando assim esse efeito uma fonte de irreversibilidades no processo de destilação. Os sistemas termicamente acoplados, por outro lado, podem produzir uma operação mais eficiente ao extrair um fluxo secundário na bandeja onde a composição do componente intermediário atinge seu valor máximo (HERNÁNDEZ et al., 2003), como exemplificado pela localização do produto intermediário no sistema Petlyuk utilizado na DWC-1.

Figura 21 – Análise da carga térmica para os condensadores e refeedores das colunas DWC.



Da mesma forma, a comparação entre as colunas DWC-2 e C-4/C-5 mostra uma redução de 11,79% para o refeedor e de 10,7% para o condensador (Figura 21). Por outro lado, para DWC-2, as reduções acima de 10% estão um pouco abaixo das reduções potenciais da literatura de até 30% para colunas DWC. Essa discrepância pode ser atribuída ao produto intermediário

não ser o mais abundante na coluna, embora seu uso seja recomendado quando a separação A/B é desafiadora, como é o caso da separação propano/propileno. Na sequência convencional, uma porção substancial da energia necessária para a separação é fornecida a uma temperatura baixa (47°C) no C-5, com uma porção menor sendo fornecida a 95°C no refeedor de C-4. Na configuração DWC-2, toda a energia necessária é fornecida em um único nível de temperatura (70°C). Neste contexto, a diferença de temperatura entre o topo e a base da coluna é maior na sequência DWC-2, resultando em aumento de irreversibilidades durante o processo de separação. Na verdade, temperaturas em níveis mais elevados são mais “valiosas” em termos de exergia, e a DWC-2 consome mais deste tipo de energia. O ótimo termodinâmico busca minimizar a geração de entropia. Isto é conseguido através da minimização da qualidade de energia exigida pela coluna, como foi o caso do DWC-1.

Os cálculos de custos operacionais de aquecimento foram realizados usando os preços do vapor de baixa pressão (US\$ 7,78/GJ), vapor de média pressão (US\$ 8,22/GJ) e água (US\$ 0,354/GJ), conforme referenciado em Luyben (2011).

A estimativa dos custos com resfriamento é complexa, devido às temperaturas extremamente baixas em que operam certas colunas de destilação deste estudo, chegando a -156°C. Turton et al. (2012) avaliaram os custos associados ao consumo elétrico de um sistema de refrigeração, que inclui componentes como condensador, turbina, evaporador e compressor (com eficiência de 75%). A sua análise abrange temperaturas até -60°C, uma vez que temperaturas abaixo deste limite necessitam de resfriamento em cascata.

O estudo realizado por Luyben (2017) investiga a avaliação dos custos com refrigeração em uma faixa de temperatura de -25°C a -190°C. Esta análise vai além da mera contabilização do consumo elétrico associado ao sistema, abrangendo também despesas relacionadas com a gestão do refrigerante. Essas considerações abrangem a construção do sistema de refrigeração (que pode compreender um ou mais estágios), a aquisição de refrigerante e a reposição de perdas por meio de reposição. Dessa forma, os custos dos refrigerantes no presente estudo são realizados com base na metodologia delineada por Luyben (2017), conforme ilustrado na Tabela 10. Levando em consideração as diferenças significativas entre os custos associados aos refrigerantes e ao vapor, uma avaliação mais precisa envolve a análise dos resultados separadamente, conforme demonstrado na Tabela 11.

As configurações intensificadas resultaram em uma redução de 1,7% nos custos de aquecimento para o Intensificado 1 e uma redução significativa de 16,17% para o Intensificado 2. As despesas com refrigerante podem ser reduzidas anualmente em até 2,6% para o

Intensificado 1 e 6,95% para o Intensificado 2. Vale ressaltar que o esquema intensificado 1 apresenta reduções comparativamente modestas nos custos de aquecimento. Apesar da redução substancial de 25,3% no consumo de energia para o refeedor DWC-1, a utilidade empregada neste refeedor incorre em baixos custos associados (os custos relacionados ao vapor de baixa pressão, por exemplo, são 25 vezes maiores do que aqueles incorridos pelo aquecimento de água). Consequentemente, o impacto na redução dos custos operacionais permanece reduzido. Além disso, como mencionado anteriormente, a DWC-1 emprega todo o fornecimento de refrigerante a uma temperatura mais baixa no condensador (-134°C), enquanto na configuração convencional o refrigerante é distribuído em duas temperaturas distintas (-156°C e -39°C, para C-2 e C-3, respectivamente). Este resultado ilustra que, apesar da redução significativa no consumo de energia, quando comparamos a DWC-1 com C-2/C-3, esta redução não se traduz em economia de custos operacionais, dado o alto preço associado ao refrigerante utilizado em DWC-1.

Tabela 10 – Estimativas de custos de resfriamento de acordo com Luyben (2017).

T fria (°C)	Refrigerante	Custo do refrigerante (U\$/GJ)
-25°C	NH ₃	18,5
-50°C	C ₃ H ₆	43,2
-75°C	C ₂ /C ₃	41,8
-150°C	C ₁ /C ₂ /C ₃	135
-175°C	N ₂ /C ₁ /C ₂ /C ₃	256

Tabela 11 – Avaliação econômica dos custos com utilidades.

	Conventional	Intensified 1	Intensified 2
Resfriamento (U\$/ano)	48.954.576,95	47.668.432,15	45.549.961,43
Aquecimento (U\$/ano)	4.431.085,77	4.355.730,39	3.714.148,41

Além disso, as colunas C-7 e C-8 não impactam significativamente na redução dos custos operacionais, pois a redução energética a elas associada não é substancial. As melhorias previstas em termos de custos de capital deverão resultar da substituição das três colunas (C-4, C-5 e C-6) por duas (C-7 e C-8).

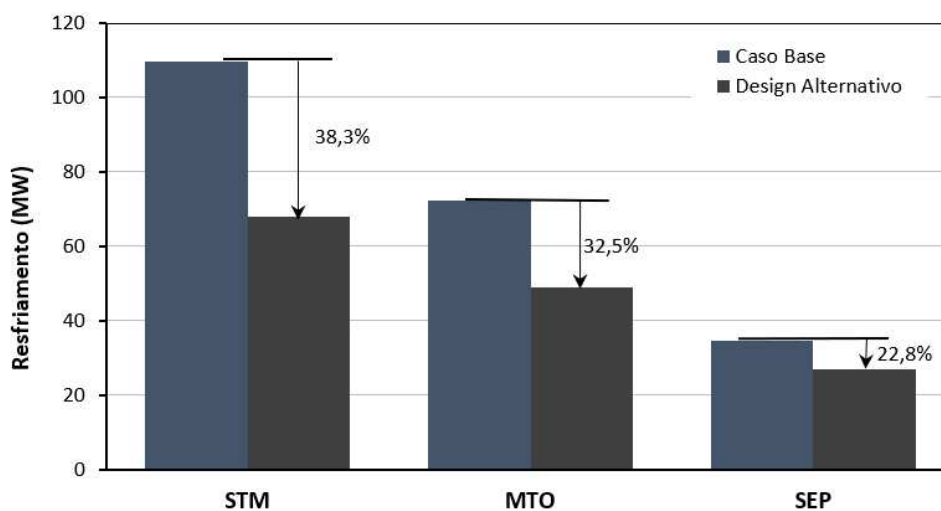
Ao analisar o esquema Intensificado 2, observam-se efeitos mais pronunciados nas reduções dos custos de aquecimento. Isso é atribuído à seleção otimizada da utilidade, onde a redução de energia associada ao uso da DWC-2 é o vapor de baixa pressão, que possui maior

valor agregado. Embora as melhorias nos custos dos refrigerantes possam parecer relativamente modestas quando expressas em percentagens, uma avaliação quantitativa (em dólares por ano) revela que as reduções nas despesas com refrigerantes são mais do dobro das obtidas com o vapor. Essa discrepância decorre do elevado custo do sistema de refrigeração.

4.1.2. Caso Base x Design Alternativo

A Figura 22 ilustra a quantidade de energia necessária para a dissipação de calor em cada uma das três etapas simuladas, comparando o caso base com o design alternativo.

Figura 22 – Comparação da energia removida nas três etapas do processo MTO entre o caso base e a configuração alternativa.

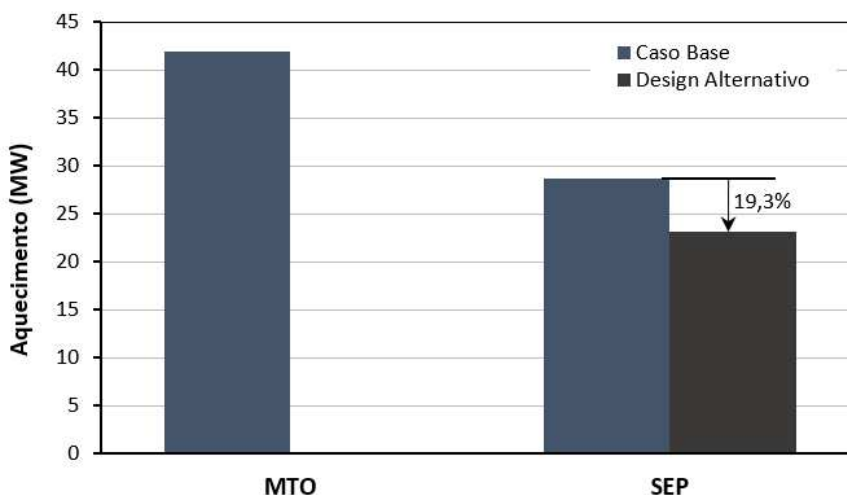


Na seção de conversão de gás de síntese em metanol do caso base, é observada uma demanda de -109,8 MW para remoção de calor, enquanto no design alternativo, essa exigência é reduzida para -67,8 MW, representando uma redução de 38,3%. Na subsequente etapa de conversão de metanol em olefinas, também é constatada uma significativa melhoria em termos de energia. A necessidade de resfriamento diminui de -72,4 MW no caso base para -48,9 MW no design alternativo, representando uma redução de 32,5%. Na seção de separação, o design alternativo demonstra um ganho de eficiência de 22,8% em termos de economia de energia para a dissipação de calor. A demanda energética de -34,7 MW no caso base é reduzida para -26,8 MW no design alternativo. Somadas, as melhorias do processo como um todo, com relação a dissipação de calor, atingem uma redução de 33,8% para o processo alternativo.

No que diz respeito à energia utilizada nos processos de aquecimento (Figura 23), é importante destacar que a seção STM opera sem demanda energética nesse sentido, por isso

não aparece no gráfico da Figura 23. Considerando a seção MTO, o design base requer 42 MW de energia para pré-aquecer a corrente que alimenta o reator. No entanto, através da implementação da integração energética, foi possível eliminar por completo a necessidade de suprimento externo, alcançando a anulação da demanda de energia para essa seção.

Figura 23 – Comparação do fornecimento de energia nas três etapas do processo MTO entre o caso base e a configuração alternativa.



Na etapa de separação das olefinas, uma demanda de 28,66 MW é atribuída aos refeedores no cenário do design base. Com a adoção das duas colunas de destilação de parede dividida, esse valor é reduzido para 23,12 MW, representando uma economia de 22,8% em termos de energia. A demanda total no fornecimento energia (aquecimento) do processo é reduzida de 70,66 MW para 23,2 MW, representando uma economia de 67,3% para o design alternativo.

Os custos operacionais para os dois esquemas estão detalhados na Tabela 12, considerando uma planta com operação de 8000 horas por ano. Os cálculos relativos aos custos operacionais com aquecimento foram determinados com base nas tarifas de vapor de baixa pressão (7,78 \$/GJ) e vapor de média pressão (8,22 \$/GJ), bem como nas despesas associadas à água de aquecimento (0,354 \$/GJ) (LUYBEN, 2011). Os custos relativos à eletricidade foram fixados em 16,8 \$/GJ (LUYBEN, 2011). Os custos associados ao resfriamento foram calculados conforme mencionado na seção anterior.

Tabela 12 – Resultados econômicos de custos operacionais.

	Caso Base	Design Alternativo	Economia (%)
Resfriamento (\$/ano)	51.592.270,07	46.612.867,6	9,65
Aquecimento (\$/ano)	14.360.845,77	70.277,8	99,5
Eletricidade (\$/ano)	1.092.806,4	1.092.806,4	0
Matéria-prima (\$/ano)	74.852.676,0	74.852.676,0	0

Os custos relacionados à aquisição de matérias-primas, especificamente gás de síntese e NaOH, também estão apresentados na Tabela 12, com base em um preço de 0,06 \$/ton de gás de síntese e 185 \$/ton de NaOH (JOUNY et al., 2018; KIM et al., 2022).

Os custos associados ao resfriamento apresentam uma redução de 9,65% com a adoção do design alternativo. Entretanto, embora tenha-se observado uma marcante diminuição na utilização de energia empregada com a dissipação de calor, conforme evidenciado na Figura 22, essa redução não se traduz proporcionalmente nos custos relativos às utilidades de resfriamento. Essa discrepância se origina do impacto substancial dos refrigerantes NH₃ e C₁/C₂/C₃ utilizados nos condensadores das colunas de destilação criogênica.

Uma análise mais detalhada revela que, ao examinar o processo em sua totalidade, o fluido refrigerante utilizado em outras etapas (STM e MTO) é a água de resfriamento, a qual possui um valor relativamente baixo. Portanto, apesar da expressiva redução no consumo de energia, os gastos totais não sofrem uma redução proporcional devido à diminuição dos custos associados à água de resfriamento.

Uma análise individual das seções STM e MTO confirma essa observação. Na seção STM, houve uma redução individual de 29,9% nas despesas relacionadas à água de resfriamento, comparando o design base com o alternativo (redução de U\$1.426.519,68 por ano para U\$1.000.275,36 por ano). Já na seção MTO, registrou-se uma redução significativa de 96,2% (redução de U\$10.549.968,0 por ano para U\$404.947,68 por ano)

Já os custos associados ao aquecimento tiveram uma redução significativa, praticamente eliminando essa demanda. O valor remanescente se refere à água utilizada para aquecer os refeedores das colunas criogênicas.

4.2. Análise Econômica

A diferença nos custos de capital entre as duas configurações ocorre principalmente devido à redução no número de trocadores de calor e colunas de destilação na seção de separação no design alternativo em comparação ao design base. Embora tenha sido necessária a inclusão de um trocador de calor adicional nas seções STM e MTO, essa adição resultou na diminuição da área de transferência de calor dos trocadores de calor preexistentes. O *trade off* em termos de investimentos iniciais é examinado nesta seção, juntamente com uma análise dos custos anuais totais incorridos nas duas configurações.

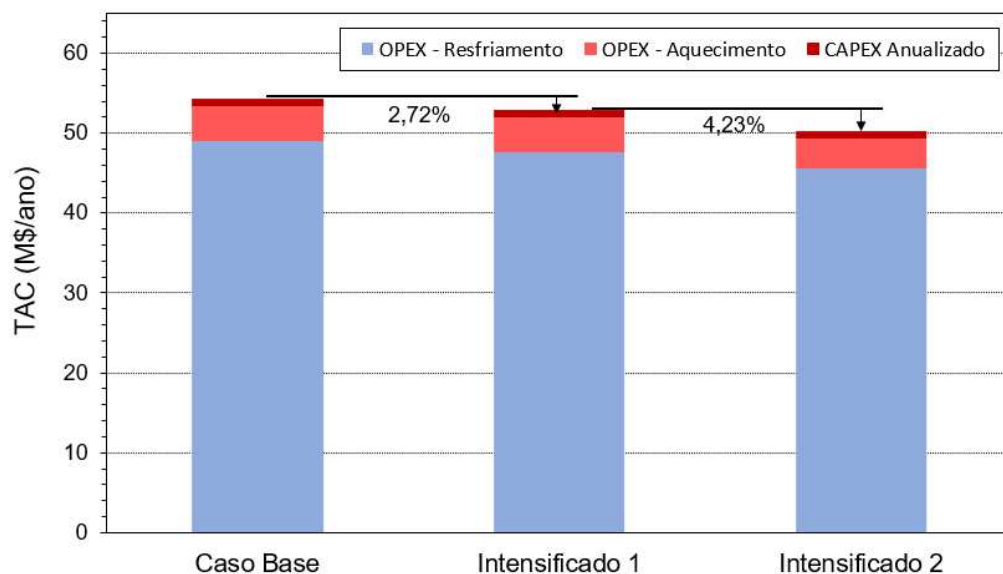
4.2.1. Intensificação do Processo de Separação

A Figura 24 apresenta os resultados econômicos para as três configurações da seção de separação. A sequência com duas DWCs apresentou o menor Custo Anual Total (TAC) de US\$ 50.214.705,63 por ano. Em comparação com o caso base, os esquemas intensificados apresentam reduções de TAC de 2,72% (Intensificado 1) e 7,68% (Intensificado 2). Não há diferenças significativas no CAPEX entre as três configurações. A vantagem de empregar um único casco é compensada pelos gastos de construção da DWC. Consequentemente, o componente mais influente do TAC são os custos operacionais (OPEX), que sofrem reduções substanciais nos esquemas intensificados.

Os custos de resfriamento representam aproximadamente 90% do TAC nas três configurações (Figura 24). Colunas de destilação criogênica envolvem altos custos associados ao sistema de resfriamento. Embora a recirculação de fluido seja empregada como refrigerante, são incorridas despesas substanciais de capital e operacionais (eletricidade) devido ao uso de compressores para retornar o fluido à temperatura desejada. A consideração do sistema de refrigeração neste estudo resulta em valores de TAC mais elevados, o que por sua vez leva a reduções significativas de custos anuais de 7,68% (US\$ 4.180.240,5).

Os custos substanciais de construção associados às colunas de destilação criogênica decorrem das suas elevadas pressões de funcionamento e dos numerosos estágios envolvidos, necessitando de materiais capazes de suportar tais pressões. Embora o objetivo principal neste estudo tenha sido comparar vários esquemas, vale a pena notar que uma avaliação mais detalhada se torna importante para a implementação do projeto. Esta avaliação deve considerar fatores específicos do local em que a planta será implementada, bem como outras variáveis rigorosas que podem impactar os custos.

Figura 24 – Detalhamento do TAC para sequências de destilação na separação de correntes MTO.



4.2.2. Caso Base x Design Alternativo

Os custos associados aos equipamentos serviram como base para o cálculo das demais despesas relacionadas à construção da planta, seguindo as diretrizes da indústria química. Os resultados relativos aos custos de investimento estão detalhados na Tabela 13.

Uma redução de 45,95% nos custos de capital é evidenciada ao adotar o design alternativo em relação ao design base. Mesmo com a inclusão de trocadores de calor adicionais, a eliminação dos trocadores de calor nas seções STM e MTO, e a subsequente redução da área de troca térmica dos trocadores remanescentes, proporcionaram vantagens em termos de custo de investimento. Além disso, a incorporação das colunas de destilação de parede dividida, apesar da penalização devido à complexidade de instalação, demonstrou vantagem, uma vez que resultou em uma diminuição significativa no consumo de energia. Isso, por sua vez, permitiu a redução das dimensões dos refeedores e condensadores, bem como a diminuição da quantidade de material empregado nos cascos das colunas.

Os resultados derivados dos custos operacionais (OPEX) e dos custos de capital (CAPEX) foram incorporados na Eq.28 para o cálculo dos custos anuais totais. O gráfico

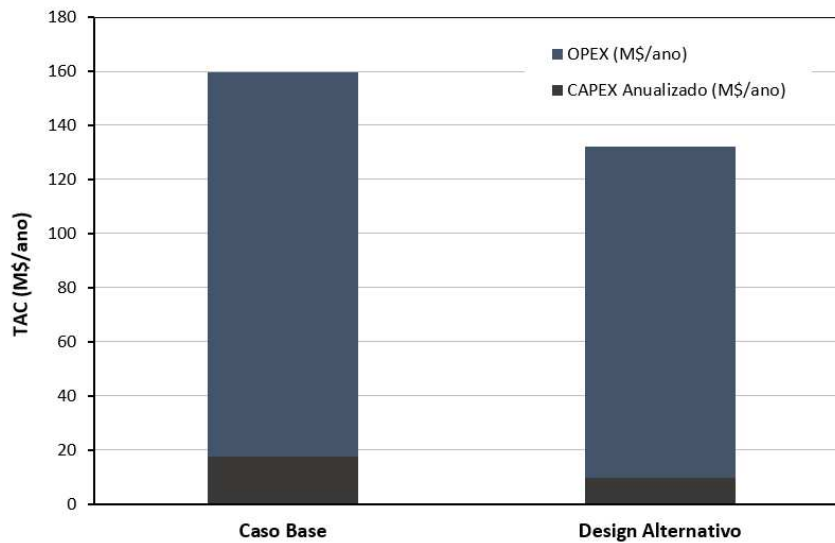
apresentado na Figura 25 oferece uma comparação entre o Custo Total Anual (TAC) dos designs base e alternativo.

A adoção das estratégias propostas no design alternativo revelou um potencial de redução dos custos anuais totais em torno de 17%, quando comparado ao design base. Essa porcentagem representa uma economia que varia de 0,16 milhões de dólares por ano para 0,13 milhões de dólares por ano. O gráfico da Figura permite a observação dos principais parâmetros responsáveis pelas parcelas do TAC.

Tabela 13 – Resultados relativos aos custos de capital para a instalação da unidade de produção de olefinas a partir do gás de síntese utilizando o processo MTO.

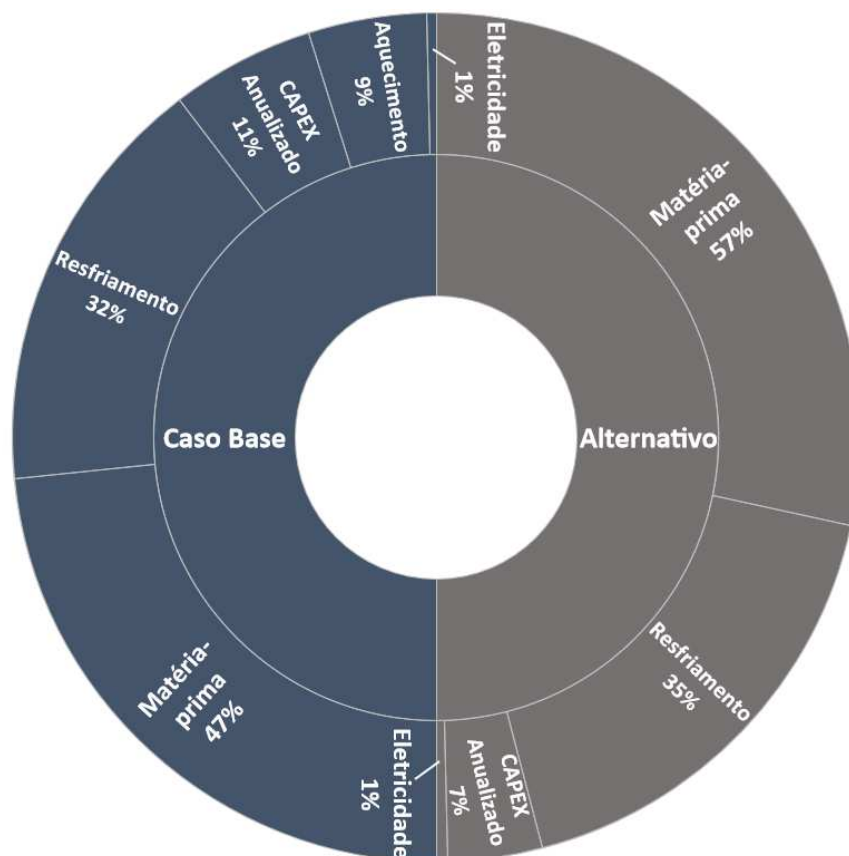
	Caso Base (U\$)	Alternativo (U\$)
Equipamentos	56.913.876	30.045.486
Bases de Concreto	4.124.193	2.177.209
Montagem de Equipamentos	6.598.710	3.483.534
Tubulação e Dutos	10.392.968	5.486.567
Bases de Concreto	4.124.193	2.177.209
Material Elétrico	3.299.355	1.741.767
Isolamento	1.237.258	653.162
Estruturas de aço	6.598.710	3.483.534
Instrumentação	4.949.032	2.612.651
Material de pintura	247.451	130.632
Montagem/Montagem de Materiais	29.364.260	1.5501.729
Engenharia	20.620.969	10.886
Despesas do local	11.052.839	5.834.920
Inicialização e pré-operação	2.144.580	1.132.148
Outras despesas	3.299.355	1.741.767
Catalisador	4.523.892	4.523.892
Total	169.491.648	91.612.259
Economia	-	45,95%

Figura 25 – Resultados dos Custos Anuais Totais para as duas configurações propostas.



O componente primordial que influi nesses custos é o das matérias-primas, representando 47% do TAC no design base e 57% no design alternativo (Figura 26). Esse aumento no design alternativo é uma consequência da redução dos custos com aquecimento. Os custos relacionados ao resfriamento compõem a segunda maior parcela do TAC da unidade. Conseqüentemente, esforços futuros direcionados à redução dos custos com matérias-primas, como a avaliação de alternativas para a obtenção de gás de síntese, assim como a investigação de estratégias adicionais para minimizar a demanda energética na remoção de calor, podem promover benefícios adicionais ao projeto.

Figura 26 – Distribuições do Custo Total Anual.



4.3. Análise de Emissões de CO₂

Em instalações industriais, sobretudo em plantas químicas, as principais fontes de emissões de dióxido de carbono (CO₂) têm sua origem em fornos, caldeiras e no consumo de eletricidade. Além disso, as reações químicas desempenham um papel significativo na geração de CO₂. Adicionalmente, há emissões indiretas decorrentes da fabricação de equipamentos, especialmente do aço empregado, e das emissões relacionadas ao transporte durante a fase de construção e operação, bem como aquelas associadas ao uso de água e ao sistema de refrigeração, que exige compressores alimentados por eletricidade (GAO et al., 2018).

No contexto do processo MTO, de acordo com a análise de Gao et al. (2018), as contribuições dos processos de transporte e entrega são insignificantes, representando menos de 0,5% das emissões totais do processo. Além disso, é importante ressaltar que a água gerada como subproduto das reações químicas, em geral, tem um impacto positivo no consumo hídrico.

Neste estudo, são calculadas as emissões diretas de CO₂, decorrentes da queima de combustíveis fósseis para a geração de vapor, o consumo de eletricidade nos compressores em ambas as configurações e as emissões associadas ao CO₂ gerado durante as reações químicas.

As emissões de CO₂ durante a produção de vapor estão intrinsecamente relacionadas à quantidade de combustível queimado, representada como Q_{fuel} (kW), e são calculadas a partir do balanço de energia do processo de geração de vapor Eq.30. O gás natural é a fonte de combustível considerada para a geração de vapor (GADALLA et al., 2006).

$$[CO_2]_{emission} = \frac{Q_{fuel}}{NHV} \frac{C\%}{100} \alpha \quad \text{Eq.30}$$

onde α é a razão entre as massas molares de CO₂ e carbono (3,67); NHV ($\frac{kJ}{kg}$) é o poder calorífico líquido de um combustível com um teor de carbono de C% (adimensional); e C% = 75,4 para o gás natural. A quantidade de combustível necessário (Q_{fuel}) é calculado de acordo com a Eq.31 (GADALLA et al., 2006).

$$Q_{fuel} = \frac{Q_{process}}{\lambda_{process}} (h_{process} - h_f^{H_2O}) \frac{T_{FTB} - T_0}{T_{FTB} - T_{stack}} \quad \text{Eq.31}$$

onde $\lambda_{process}$ (kJ/kg) e $h_{process}$ (kJ/kg) são o calor latente e a entalpia do vapor entregue ao processo, respectivamente; T_{FTB} é a temperatura da chama dos gases de combustão da caldeira (1800°C); T_0 é a temperatura ambiente; T_{stack} é a temperatura do gases de combustão gerados (160°C); e $Q_{process}$ é a carga térmica exigida pelo sistema, obtido pelo Aspen Plus.

No projeto alternativo, não se faz necessário recorrer ao vapor originado da queima de combustíveis, uma vez que a produção de vapor é viabilizada pelo calor liberado nas reações do processo MTO. Para o cálculo das emissões resultantes do consumo de eletricidade, foi utilizada a Eq. 32. O fator de emissão constitui uma média que varia em consonância com a fonte e local de geração de energia elétrica.

$$CO_2 \text{ emissões } \left(\frac{kg}{dia} \right) = \text{Fator de emissão} * \text{Consumo} \quad \text{Eq. 32}$$

Em West Virginia (EUA), o referido fator de emissão equivale a 0,8936 tCO₂/MWh (IEA, 2021), dado que a eletricidade é produzida primordialmente a partir do gás natural. Já no Brasil, a matriz energética preponderante para a geração de energia elétrica se baseia em hidrelétricas, culminando em um fator de emissão de 0,0750 tCO₂/MWh (MCTIC, 2021), cerca

de doze vezes inferior ao verificado nos Estados Unidos. Adicionalmente, outras fontes de energia limpa, como a solar e a eólica, podem ser adotadas. Neste estudo, optou-se por considerar o fator de emissão de West Virginia (EUA) para o consumo de eletricidade. A análise das emissões de CO₂ para cada configuração examinada está apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 – Emissões de CO₂ no processo de produção de olefinas a partir do gás de síntese, via processo MTO.

	STM	MTO	SEP	Total
Caso Base				
Correntes ($\frac{kgCO_{2e}}{dia}$)	3390	16084	0	19474
Combustível ($\frac{kgCO_{2e}}{dia}$)	0	170379	139867	310246
Eletricidade ($\frac{kgCO_{2e}}{dia}$)	15177	0	33270	48447
Design Alternativo				
Correntes ($\frac{kgCO_{2e}}{dia}$)	3390	16084	0	19474
Combustível ($\frac{kgCO_{2e}}{dia}$)	0	0	0	0
Eletricidade ($\frac{kgCO_{2e}}{dia}$)	15177	0	33270	48447
Economia	0%	91,4%	80,8%	82%

A configuração alternativa mostra uma pegada de carbono mais favorável em comparação com o design convencional, resultando em uma redução significativa de 82% nas emissões diretas de CO₂, o que contribui para um impacto ambiental menor.

É importante ressaltar que as estratégias implementadas para a minimização do consumo energético no design alternativo resultam não apenas em uma redução das emissões de CO₂, mas também podem favorecer o aumento da rentabilidade, mediante a redução dos custos anuais totais. Tais benefícios tornam esta configuração particular (Design Alternativo) uma opção atrativa para a condução deste processo.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos futuros

5. Conclusões e Trabalhos Futuros

Foram avaliadas duas configurações no contexto da produção de olefinas a partir do gás de síntese, utilizando o processo MTO. Estas configurações foram submetidas a uma análise abrangente que abordou os aspectos energéticos, econômicos e ambientais, especificamente no que diz respeito às emissões diretas de CO₂. O design alternativo se destacou como a opção mais vantajosa.

A configuração alternativa se distingue do design base pela incorporação do conceito de reutilização da energia liberada a partir das reações para a geração de vapor, destinado à seção de separação das olefinas. Além da utilização de colunas de parede divididas para a separação das olefinas. Ainda, implementou-se a integração energética de forma estratégica, resultando na redução do consumo de utilidades, incluindo refrigerante e vapor.

Os custos associados ao aquecimento foram substancialmente reduzidos, a ponto de possibilitar a eliminação da importação de vapor, chegando a uma redução de 99,5%. Os custos relacionados às utilidades empregadas na dissipação de calor do processo evidenciaram reduções que atingem a 9,65%. Entretanto, embora tenha-se observado uma marcante diminuição no consumo de energia, em torno de 33,8% de redução total da energia empregada para a remoção de calor, essa redução não se traduz proporcionalmente nos custos relativos às utilidades de resfriamento. Essa discrepância se origina do impacto substancial dos ciclos de refrigeração, que utilizam os refrigerantes NH₃ e C₁/C₂/C₃ nos condensadores das colunas de destilação criogênica.

Em termos de Custos Totais Anuais (TAC), a configuração alternativa registrou quedas de até 17%. O impacto ambiental também foi atenuado consideravelmente, com melhorias de até 82%, representando uma redução de 310 toneladas de emissões diretas de CO₂ por dia.

Os trabalhos futuros poderiam centrar-se na superação de desafios de implementação industrial, como controlabilidade de processos, impacto ambiental, preocupações de segurança com operações de alta pressão e complexidades de manutenção através de mais investigação e desenvolvimento. Além disso, uma avaliação ambiental mais detalhada poderia ser realizada examinando ciclo de vida dos materiais, como o aço que é altamente empregado nos equipamentos desse processo, bem como a eletricidade associada aos ciclos de resfriamento dos fluidos refrigerantes utilizados.

Referências Bibliográficas

- Agrawal, R. Synthesis of Distillation Column Configurations for a Multicomponent Separation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 35, p.1059-1071, 1996.
- Agrawal, R.; Fidkowski, Z. T. Are Thermally Coupled Distillation Columns Always Thermodynamically More Efficient for Ternary Distillations. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 3444-3454, 1998.
- Alcántara-Avila, J.R.; Gómez-Castro, F.I.; Segovia-Hernández, J.G.; Sotowa, K.; Horikawa, T. Optimal design of cryogenic distillation columns with side heat pumps for the propylene/propane separation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 82, p. 112-122, 2014.
- Al-Samhan, M.; Al-Fadhli, J.; Al-Otaibi, A.M.; Al-Attar, F.; Bouresli, R.; Rana, M.S. Prospects of refinery switching from conventional to integrated: An opportunity for sustainable investment in the petrochemical industry, *Fuel*, v. 310, Part B, 2022.
- Al-Sharrah, G.; A. Elkamel; A. Almansoor. Sustainability indicators for decision-making and optimisation in the process industry: The case of the petrochemical industry. *Chemical Engineering Science*, v. 65, p. 1452-1461, 2010.
- Andrade, N.P.; Andrade, M.; Rebouças, M.; Brito, R.P; Brito, K.D. Intensification Proposals for the Downstream Separation of the Methanol-to-Olefins Process. *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*, v.196, 2024.
- Annakou, O.; Mizsey, P. Rigorous Comparative Study of Energy-Integrated Distillation Schemes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.35, p. 1877–1885, 1996.
- Aspen® Help. Aspen Technology, Inc. [S.l.]. 2012.
- Avedaño, S.J.; Jhoan S. Pinzón, J.S.; Orjuela, A. Comparative assessment of different intensified distillation schemes for the downstream separation in the oxidative coupling of methane (OCM) process. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, v.158, 2020.
- Bare S. Methanol to Olefins (MTO): Development of a Commercial Catalytic Process, Presented at Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research, FHI Lecture, 2007.
- Bravo-Bravo, C.; Segovia-Hernández, J.G.; Gutiérrez-Antonio, C.; Durán, A.L.; Bonilla-Petriciolet, A.; Briones-Ramírez, A. Extractive Dividing Wall Column: Design and Optimization. *Ind. Eng. Chem. Res*, v.49, 2010.
- Brito, K.D. Efeito do Teor de Solvente sobre o Custo Anual Total, Consumo Específico de Energia e Eficiência Termodinâmica na Obtenção de Etanol Anidro via Destilação Extrativa: Configurações Convencional e Termicamente Acoplada. 2014. 172 p. Tese

- (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, 2014.
- Brovko, R.V.; Sul'man, M.G.; Lakina, N.V.; Doluda, V.Yu. Conversion of Methanol to Olefins: State-of-the-Art and Prospects for Development. *Catalysis in Industry*, 2022, v. 14, p. 42–55, 2022.
- Chen, Y.H.; Hsieh, W.; Chang, H.; Ho, C. Design and economic analysis of industrial-scale methanol-to-olefins plants. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v.0, p. 1-14, 2021.
- Christopher, C.C.; Dutta, A.; Farooq, S.; Karimi, I.A. Process synthesis and optimization of propylene-propane separation using vapor recompression and self-heat recuperation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017.
- Data Bridge Market Research, Global Olefins Market – Industry Trends and Forecast to 2029. Junho, 2022.
- Delgado, R. D.; Hernández, S.; Muñoz, F. O.; Hernández, J. G.; Montoya, J. C. From Simulation Studies to Experimental Tests in a Reactive Dividing Wall Distillation Column. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 90, p. 855-862, 2012.
- Di Pretoro, A.; Ciranna, F.; Fedeli, M.; Joulia, X.; Montastruc, L.; Manenti, F. A feasible path-based approach for Dividing Wall Column design procedure. *Computers and Chemical Engineering*, v.149, 2021.
- Dijkema, G.P.J.; Grievink, J.; Weijnen, M.P.C. Functional Modelling for a Sustainable Petrochemical Industry. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 81, p. 331-340, 2003.
- Dimian, A.C.; Bildea, C.S. Energy efficient methanol-to-olefins process. *Chemical Engineering Research and Design*, v.131, p.41–54, 2018.
- DOE, Catalyst-assisted production of olefins from natural gas liquids: prototype development and full-scale testing, United States Department of Energy, 2015.
- Ehlinger, V.M.; Gabriel, K.J.; Noureldin, M.B.N; El-Halwagi, M.M. Process Design and Integration of Shale Gas to Methanol. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, v.2, P.30–37, 2014.
- Errico, M.; Rong, B.; Tola, G.; Turunen, I. A method for systematic synthesis of multicomponent distillation systems with less than N-1 columns. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v.48, p.907-920, 2009.
- Fan, D.; Dai, D.; Wu, H. Ethylene Formation by Catalytic Dehydration of Ethanol with Industrial Considerations. *Materials*, v.6, p.101-115, 2013.

- Gadalla, M.; Olujic, Z.; Jobson, M.; Smith, R. Estimation and reduction of CO₂ emissions from crude oil distillation units. *Energy*, v.31, p.2398–2408, 2006.
- Gao D.; Qiu, X.; Zhang, Y.; Liu, P. Life cycle analysis of coal based methanol-to-olefins processes in China. *Computers and Chemical Engineering*, v.109, p.112–118, 2018.
- Gao, W.; Hu, Y.; Wu, X. Optimization of MTO Olefins Separation Process. *Advanced Materials Research*, vols. 785-786, p.1136-1140, 2013.
- Gao, Y.; Neal, L.; Ding, D.; Wu, W.; Baroi, C.; Gaffney, A.M.; Li, F. Recent Advances in Intensified Ethylene Production – A Review. *ACS Catal.*, v.9, p. 8592–8621, 2019.
- Global Data, Ethylene Market Capacity and Capital Expenditure (CapEx) Forecast by Region, Top Countries and Companies, Feedstock, Key Planned and Announced Projects, 2022-2030, 2022.
- Global Data, Global Ethylene Industry Outlook to 2023 – Capacity and Capital Expenditure Forecasts with Details of All Active and Planned Plants, 2019.
- Global Data, Global Propylene Industry Outlook to 2024 – Capacity and Capital Expenditure Forecasts with Details of All Active and Planned Plants, 2020.
- Global Data, Propylene Market Capacity and Capital Expenditure (CapEx) Forecast by Region, Top Countries and Companies, Feedstock, Key Planned and Announced Projects, 2022-2030, 2022.
- Gogate, M. R. Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects. *Petroleum Science and Technology*, p. 559-565, 2019.
- Gómez-Castro, F.I.; Segovia-Hernández, J.G.; Salvador Hernández; Gutierrez-Antonio, C.; Briones-Ramírez, A. Dividing Wall Distillation Columns: Optimization and Control Properties. *Chem. Eng. Technol.*, v.31, p. 1246–1260, 2008.
- Graaf, G.H.; Sijtsema, P.J.J.M.; Stamhuis, E.J.; Joosten, G.E.H. Chemical equilibria in methanol synthesis. *Chemical Engineering Science*, v.41, p. 2883-2890, 1986.
- Hernández, S.; Pereira-Pech, S.; Jiménez, A.; Rico-Ramírez, V. Energy Efficiency of an Indirect Thermally Coupled Distillation Sequence. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.81, 2003.
- Hernández, S.; Segovia-Hernández, J.G.; Ramírez, V.R. Thermodynamically equivalent distillation schemes to the Petlyuk column for ternary mixtures. *Energy*, v.31, p. 2176–2183, 2006.
- Hossain, M.J.; Ahmed, S.I.; Monir, M.U.; H.M. Salman; Techato, K.; Chowdhury, S. 17 - Natural resources overusing in oil, gas, and petrochemical industries and challenges.

- Crises in Oil, Gas and Petrochemical Industries: Disasters and Environmental Challenges, v.1, p. 393-418, 2023.
- Hu, X.; Gholizadeh, M.; Samudi, M. Study of the effect of the temperature of caustic tower operation on red oil formation in olefin units. *Asia-Pac J Chem Eng.*, 2018.
- IEA – International Energy Agency. Emissions Factors 2021, 2021.
- IEA – International Energy Agency. Tracking Industry – Energy, 2023.
- Jiang, P.; Parvez, A.M.; Meng, Y.; Xu, M.; Shui, T.; Sun, C.; Wu, T. Exergetic, economic and carbon emission studies of bio-olefin production via indirect steam gasification process. *Energy*, v.187, 2019.
- Jouny, M.; Luc, W.; Jiao, F. General Techno-Economic Analysis of CO₂ Electrolysis Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 57, p. 2165–2177, 2018.
- Julián-Durán, L.M.; Ortiz-Espinoza, A.P.; El-Halwagi, M.M; Jiménez-Gutiérrez, A. Techno-Economic Assessment and Environmental Impact of Shale Gas Alternatives to Methanol. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 2, p.2338–2344, 2014.
- Kaibel, G. Distillation Column arrangement with Low Energy Consumption. *ICHEME, Symposium Series*, v.109, p.43-59, 1988.
- Kamkeng, A.D.N.; Wang, M.; Hu, J.; Du, w.; Qian, F. Transformation technologies for CO₂ utilisation: Current status, challenges and future prospects. *Chemical Engineering Journal*, v.409, 2021.
- Khanmohammadi, M.; Amani, Sh; Bagheri Garमारudi, A; Niaei, A. Methanol-to-propylene process: Perspective of the most important catalysts and their behavior. *Chinese Journal of Catalysis*, v. 37, p. 325-339, 2016.
- Kim, J.; Kim, S.; Lim, J.; Moon, Il; Kim, J. Sequential flue gas utilization for sustainable leaching and metal precipitation of spent lithium-ion battery cathode material: Process design and techno-economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, v.380, 2022.
- Kiss, A.A.; Smith, R. Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry. *Energy*, v.203, 2020.
- Kumar, V.; Anand, A.; Kaistha, N. Design and Control of a Vapour Recompression C₃ Splitter. *Chemical Engineering Research and Design*, v.159, p.410–423, 2020.
- Kunii, D.; Levenspiel, O. *Fluidization Engineering*. Butterworth—Heinemann, second edition, 1991.

- Lan-Yi Sun, Xing-Wu Chang, Cai-Xia Qi, Qing-Song Li. Implementation of Ethanol Dehydration Using DividingWall Heterogeneous Azeotropic Distillation Column. *Separation Science and Technology*, v.46, p.1365–1375, 2011.
- Larocca, C.A.M. Sustentabilidad energética: un panorama en la industria petrolera globalenergy sustainability: an overview of the global oil industry. *Loginn*, v.6, 2022.
- Leonzio, G.; Zondervan, E.; Foscolo, P.U. Methanol production by CO₂ hydrogenation: Analysis and simulation of reactor performance. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.44, p.7915 – 7933, 2019.
- Li, C.; Zhang, Q.; Xie, J.; Fang, J.; Li, H. Design, optimization, and industrial-scale experimental study of a high-efficiency dividing wall column. *Separation and Purification Technology*, v.247, 2020.
- Ling, H.; Cai, Z.; Wu H.; Wang, J.; Shen, B. Remixing Control for Divided-Wall Columns. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.50, p.12694–12705, 2011.
- Liu, S.; Yang, L.; Chen, B.; Yang, S.; Qian, Y. Comprehensive energy analysis and integration of coal based MTO process. *Energy*, v.214, 2021.
- Luciani, G. The GCC Refining and Petrochemical Sectors in Global Perspective. Gulf Research Center. *Gulf Geo-Economics*, 2007
- Luyben, W. L. Chemical reactor design and control. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- Luyben, W. L. Distillation design and control using Aspentm simulation. John Wiley & Sons, New Jersey, 2006.
- Luyben, W. L. Alternative Control Structures for Distillation Columns with Partial Condensers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, n.20, 2004.
- Luyben, W. L. Estimating refrigeration costs at cryogenic temperatures. *Computers and Chemical Engineering*, v.103, p. 144–150, 2017.
- Luyben, W. L. Principles and Case Studies of Simultaneous Design, John Wiley & Sons, New York, 2011.
- Luyben, W.L. Design and Control of a Methanol Reactor/Column Process. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.49, p.6150–6163, 2010.
- Luyben, W.L. High-pressure versus low-pressure auxiliary condensers in distillation vapor recompression. *Computers and Chemical Engineering*, v.125, p.427–433, 2019.
- Mathew, T.J.; Narayanan, S.; Jalan, A.; Matthews, L.; Gupta, H.; Billimoria, R.; Pereira, C.S.; Goheen, C.; Tawarmalani, M. Advances in distillation: Significant reductions in energy

- consumption and carbon dioxide emissions for crude oil separation. *Joule*, v.6, p.2500-2512, 2022.
- Mauhar, S. M.; Barjaktarovic, B. G.; Sovilj, M. N. Optimization of Propylene—Propane Distillation Process. *Chem. Pap.*, v.58, p.386—390, 2004.
- MCTIC – Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações. Fatores de emissão de CO₂ pela geração de energia elétrica no Sistema Interligado Nacional do Brasil - Ano Base 2021.
- Mignard, D.; Pritchard, C. On the use of electrolytic hydrogen from variable renewable energies for the enhanced conversion of biomass to fuels. *Chemical Engineering Research and Design*, v.86, p.473-487, 2008.
- Ogundipe, C. Simulation and sustainability analysis of the methanol to olefins (mto) and steam cracking of ethane processes for ethylene production. Tese (Master of Science Chemical Engineering) – Texas A&M University-Kingsville, 2020.
- Olujic, Z.; Rietfort, T.; Jansen, H.; Dejanović, I. Dividing Wall Column Technology Recent Developments and Challenges. EFCE WP FLUID SEPARATIONS, Annual Meeting, Copenhagen, Denmark, 2016.
- Ortiz-Espinoza, A.P.; Noureldin, M.M.B.; El-Halwagi, M.M.; Jiménez-Gutiérrez, A. Design, simulation and techno-economic analysis of two processes for the conversion of shale gas to ethylene. *Computers and Chemical Engineering*, v.107, p.237–246, 2017.
- Panigrahi, B.S; Ganapathysubramanian, K. Chapter 26 - Boiler Water Treatment. *Mineral Scales and Deposits Scientific and Technological Approaches*, 2015.
- Petlyuk, F. B.; Platonoy, V. M.; Slavinskii, D. M. Thermodynamically Optimal Method For Separating Multicomponent Mixtures. *International Journal of Chemical Engineering*, v. 5, p. 555-561, 1965.
- Petlyuk, F.B. *Distillation Theory and its Application to Optimal Design of Separation Units*. Cambridge University Press., 2004.
- Qian, X.; Jia, S.; Skogestad, S.; Yuan, X.; Luo, Y. Model predictive control of reactive dividing wall column for selective hydrogenation and separation of C₃ stream in ethylene plant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 55, 36, p. 9738–9748, 2016.
- Ren, T.; Patel, M.K.; Blok, K. Steam cracking and methane to olefins: Energy use, CO₂ emissions and production costs. *Energy*, v.33, p.817–833, 2008.
- Reyniers P.A.; Vandewalle, L.A.; Saerens, S.; Smedt, P.; Marin, G.B; Van Geem, K.M. Techno-economic analysis of an absorption based methanol to olefins recovery section. *Applied Thermal Engineering*, v.115, p.477-490, 2016.

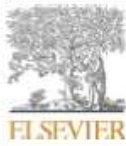
- S. Pereira; C. Goheen; M. Tawarmalani. Advances in distillation: significant reductions in energy consumption and carbon dioxide emissions for crude oil separation, *Joule* 6, 2022.
- Saxena, N.; Mali, N.; Satpute, S. Study of thermally coupled distillation systems for energy-efficient distillation. *Sādhanā*, v.42, p.119–128, 2017.
- Schultz, M.A., D.G. Stewart, J.M. Harris, S.P. Rosenblum, M.S. Shakur, D.E. O'Brien. Reduce Costs with Dividing-Wall Columns. *Chemical Engineering Progress*, v.5, n.98, pp.64-71, 2002.
- Snel, R. Olefins from Syngas. *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 29(4), p.361–445, 1987.
- Tedder, D. W.; Rudd, D. F. Parametric Studies in Industrial Distillation. *AIChE Journal*, v.24, n. 2, p. 303-315, 1978.
- Triantafyllou, C.; Smith, R. The Design and Optimization Of Fully Thermally Coupled Distillation Columns. *Transactions of the Institution of Chemical Engineers.*, v. 70, p. 118, 1992.
- Tshabalala, S. N. e A. M. Squires. Effect of axial gas dispersion on MTO light-olefin yield: Microreactor data. *AIChE Journal* 42 (10):2941–7, 1996.
- Turton, R., Bailie, R.C., Whiting, W.B., Shaeiwitz, J.A., Bhattacharyya, D. *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 4th ed. Prentice Hall, 2012.
- Van-Dal, E.S.; Bouallou, C. Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation. *Journal of Cleaner Production*, v.57, p. 38-45, 2013.
- Vanden Bussche, K.M.; Froment, G.F. A steady-state kinetic model for methanol synthesis and the water gas shift reaction on a commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Catalysis*, v.161, p.1-10, 1996.
- Vora, B.V.; Marker, T. L.; Barger, P.T.; Nilsen, H. R.; Kvisle, S; Fuglerud, T. Economic Route for Natural Gas Conversion to Ethylene and Propylene. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, 1997.
- Xiang, D.; Liu, S.; Xiang, J.; Cao, Y. *Energy Conversion and Management*, v.152, p. 239-249, 2017.
- Xiaolong, G.; Botong, L.; Xigang, Y.; Yiqing, L.; Kuo-Ksong, Yu. Application of the dividing wall column to olefin separation in fluidization methanol to propylene (FMTP) process. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v.25, p.1069–1078, 2017.

- Ying, L.; Yuan, X.; Ye, M.; Cheng, Y.; Li, X.; Liu, Z. *Chemical Engineering Research and Design*, v.100, p. 179-191, 2015.
- Yu, B.; Chien, I. Design and Optimization of the Methanol-to-Olefin Process Part I: Steady-State Design and Optimization. *Chem. Eng. Technol.*, v.39, p.1–12, 2016.
- Zhao, Z.; Jiang, J.; Wang, F. An economic analysis of twenty light olefin production pathways. *Journal of Energy Chemistry*, v.56, p. 193–202, 2021.

APÊNDICES

APÊNDICE 1

Artigo publicado na revista *Chemical
Engineering & Processing: Process
Intensification*



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Engineering and Processing - Process Intensification

journal homepage: www.elsevier.com/locate/cep

Intensification proposals for the downstream separation of the methanol-to-olefins process

N.P. Andrade^a, M. Andrade^b, M. Rebouças^b, R.P. Brito^a, K.D. Brito^{a,*}^a Federal University of Campina Grande, Department of Chemical Engineering, Campina Grande, PB 58109-970, Brazil^b BRASKEM, Santo André, SP 09270-901, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

MTO
Dividing-wall column
Intensification
Olefins

ABSTRACT

The Methanol-to-Olefins (MTO) process presents a sustainable alternative for producing light olefins from environmentally friendlier sources compared to traditional petroleum-derived methods. However, industrial implementation remains cost-intensive, especially in the recovery section which uses multiple distillation columns. This study introduces two intensified sequences for MTO downstream. Intensified Process 1 uses four columns, including a Dividing-Wall Column (DWC), while Intensified Process 2 uses two conventional columns and two DWCs. When comparing energy consumption, costs, and CO₂ emissions to traditional configurations, the sequence with two DWCs outperformed, saving up to 15.56% energy in the reboiler and reducing total annual costs by 7.60%. It also reduced daily CO₂ emissions by 11.33 tons, marking a 14.19% decrease compared to the conventional method.

1. Introduction

The global demand for ethylene and propylene is expected to surpass 260 and 181 million tons annually by 2024, respectively [1–3]. At present, most ethylene and propylene are produced through the steam cracking of naphtha. Given the finite nature of this resource, there's a pressing need to investigate alternative and more sustainable methods for olefin production [4,5]. With the rise in biogas production and the discovery of new natural gas reserves, transforming methane and methanol into olefins presents a promising alternative [6].

In this context, the Methanol-to-Olefins (MTO) process emerges as a prominent alternative because of its sustainability and cost-competitiveness relative to traditional olefin production methods. One of the primary advantages of the MTO process is its flexibility in utilizing a diverse array of raw materials, such as natural gas, coal, biomass, and CO₂, to produce methanol – the primary input for MTO. Furthermore, the MTO process results in a substantially reduced amount of light ends in the reactor effluent; specifically, the production of CH₄ and H₂ in the MTO is up to ten times lower than in the steam cracking process [7,8]. Beyond these benefits, research indicates that the MTO process presents more favourable technical and economic scenarios compared to the OCM (Oxidative Methane Coupling) [9] and offers superior potential for energy recovery when compared to ethane cracking [7].

UOP and the Hydro Company pioneered MTO technology in 1996. This technology provides enhanced flexibility in adjusting the ethylene/propylene ratio, allowing for optimized production of either ethylene or propylene based on market demands. Additionally, compared to routes using petroleum derivatives, the reactor operates at relatively milder temperatures and pressures. A significant portion of the process's energy consumption is attributed to the recovery section. Advancements that decrease capital and energy costs in this section could further encourage the broader industrial adoption of this technology.

The process can be divided into four main stages [9]: 1) Gas reforming; 2) Conversion of synthesis gas into methanol; 3) Methanol-to-olefins process (transforming crude methanol into olefins using silica aluminophosphate catalysts); 4) Olefin separation, which involves multiple distillation columns.

The primary components resulting from the MTO process include [10]: MeOH, CH₄, H₂, N₂, CO, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈, C₄H₈, C₅H₁₂. These constituents are traditionally separated using a sequence of six distillation columns: demethanizer, deethanizer, depropanizer, debutanizer, C2-splitter, and C3-splitter columns [9]. The separation of propane/propylene and ethane/ethylene is particularly energy-intensive due to the close relative volatility of their main components. Additionally, traditional distillation methods often have low energy efficiency, resulting in significant energy consumption during the product recovery phase. Considering that distillation is responsible

* Corresponding author.

E-mail address: karoline.dantas@ufcg.edu.br (K.D. Brito).<https://doi.org/10.1016/j.cep.2023.109639>

Received 16 August 2023; Received in revised form 8 November 2023; Accepted 9 December 2023

Available online 12 December 2023

0255-2701/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

Nomenclature			
MTO	Methanol to Olefins	A_T	Trays area
OCM	Oxidative Methane Coupling	D_c	Column diameter
DWC	Dividing Wall Column	L_c	Column height
MTP	Methanol to Propylene	$A_{c/r}$	Heat exchange area
RDWC	Reactive Dividing Wall Column	$Q_{c/r}$	Condenser/reboiler heat duty
SAPO-34	Silicoaluminophosphate Catalyst	$U_{c/r}$	Overall heat transfer coefficient for the condenser/reboiler
SRK	Soave Redlich-Kwong	S	Maximum allowable stress for stainless steel
FL	Liquid flow rate	CA	Corrosion allowance
FV	Vapor flow rate	t_{min}	Minimum allowable vessel thickness
TAC	Total Annual Cost	Q_{fuel}	Amount of fuel required
OPEX	Operating costs	α	ratio between molar masses of CO ₂ and carbon
CAPEX	Capital expenditures	NHV	Net calorific value of a fuel with carbon content of C%
f	Annualization factor	$Q_{process}$	Heat duty required by the system
C	Equipment cost	$\lambda_{process}$	Latent heat
C_p^0	Purchased equipment cost at ambient operating pressure and using carbon steel as the material	h	Enthalpy
F_p	Pressure factor	NT	Number of trays
F_M	Material correction factor	P	Pressure
V_c	Column volume	DP	Column pressure drop
		T	Temperature
		RR	Reflux Ratio
		CEPCI	Chemical Engineering Plant Cost Index

for nearly 30% of the energy consumption in the chemical industry, it was estimated in 2022 that the global chemical sector utilized approximately 14.94 exajoules for distillation processes alone [11–13]. Thermal integration and intensification are strategies used to reduce energy production and consumption costs [6,10,14].

In MTO cryogenic separation, distillation columns operate under pressures up to 25 bar and temperatures ranging from -160°C to 110°C. These intense and varied conditions present significant challenges for energy integration. Therefore, several alternative separation methods have been suggested for the MTO process, including heat pump distillation and complete energy recovery from the reaction [10,15]. However, while ensuring efficient and reliable cryogenic separation, exploring heat integration within the distillation trains using advanced schemes would be beneficial [6]. Interestingly, limited studies in the open literature address heat-integrated cryogenic distillation schemes for the MTO process.

The dividing-wall column (DWC) is recognized as an effective method for improving distillation processes. By integrating two column sections that utilize a single reboiler and condenser, it offers potential energy savings compared to traditional distillation sequences [16]. Furthermore, capital costs can be lowered due to fewer equipment needs, reduced space consumption, and a decrease in pipelines and electrical connections [17]. Although controlling DWC columns can be complex, given their detailed internal configurations and interactions between control loops, recent advancements have provided greater insight into addressing these challenges [14,18]. Numerous studies in literature focus on the application of DWC in various separation processes.

Research on the use of DWC in olefin separation covers mixtures from diverse production processes, such as the Oxidative Coupling of Methane (OCM), Methanol to Propylene (MTP), and olefins produced from naphtha cracking.

Avedano et al. [6] evaluated three thermally integrated cryogenic distillation configurations for gas separation in the OCM process. They optimized sequences that included a side rectifier, DWC, and the Kaibel column based on total annual costs. The side rectifier configuration achieved over 10% savings compared to the traditional configuration. However, the DWC-oriented sequence faced issues. The conventional process used two columns with a 6.5 bar pressure difference. Since DWC operates under a single pressure, this led to a larger temperature gap between the reboiler and the condenser in the context of the OCM

process, resulting in inefficient operation. While the feasibility of DWC in olefin separation was assessed, it's crucial to recognize that the streams in the OCM process differ from those in the MTO process. Specifically, the OCM doesn't produce propane, propylene, or butylene, and an extra distillation column is needed for methane recovery. This underscores the significant differences between the separation phases of the OCM and MTO processes.

Qian et al. [14] investigated the potential of a reactive dividing-wall column (RDWC) to enhance propylene production by consolidating a depropanizing column, propylene distillation column, and selective hydrogenation into a single unit. Compared to a traditional method, the RDWC-based approach resulted in an 27.89% reduction in total annual costs. The study primarily concentrated on separating C₃H₆, C₃H₈, C₄H₆, methyl acetylene, and propadiene, with the last two undergoing elimination via hydrogenation reactions. However, the separation of C₂H₄, C₂H₆ products, and other tail gases like N₂, H₂, and CO was not addressed.

Xiaolong et al. [19] explored the use of a DWC to improve the separation of olefins stemming from the methanol-to-propylene fluidization process. The DWC was used to divide a feed containing 28 components into three distinct products. The distillate primarily comprised propylene and ethylene, the intermediate product held propane and propylene, while 1-butene dominated the base of the column. Compared to the traditional two-distillation column sequence, the DWC configuration realized heat duty savings of 25.7% in the condenser and 30.2% in the reboiler. Although significant savings were achieved, additional separations were still required. Ethylene was obtained with a mass fraction of 66.61% and propylene with 85.7%, but the further purification of both ethylene and propylene was not evaluated.

While several studies have investigated the use of DWC for olefin separation, none have comprehensively addressed the separation of all chemical species derived from the MTO process. Specifically, achieving polymer-grade purity for ethylene by separating ethane, ethylene, and residual gases (N₂, H₂, CO, and CH₄) using a single column has not been previously documented. Moreover, the utilization of a DWC strategy to separate propane, propylene, C₄+, and C₅+ for the purpose of obtaining polymer-grade propylene remains unexplored in existing literature.

The use of DWC for separating streams from the MTO process has not been extensively explored in existing literature. Instead, other intensification strategies for this separation are typically employed. Gao et al. [15] evaluated two heat pump distillation processes for the recovery of

ethylene and propylene from the MTO process. Their results showed a 44% reduction in cold utility consumption and a 70% decrease in hot utility consumption. However, the study did not delve into an analysis of the associated capital costs of the proposed changes. Hence, it remains unclear how these modifications influence the total annual costs, especially considering the additional expenses of acquiring compressors for the heat pumps.

Dimian and Bildea [10] proposed a conceptual design for a more energy efficient MTO process, emphasizing energy recovery from the reaction. In their approach, the separation section, traditionally utilizing a six-column distillation scheme, is simplified to just five distillation columns. Although a direct comparison with the standard MTO process wasn't provided, the authors concluded that their design offers reductions in both operating and capital costs.

To date, no studies have evaluated the use of DWC as a method to enhance the separation phase in the MTO process. In response to this gap, this research proposes the adoption of dividing wall columns for downstream separation within the MTO process. We compare the proposed configurations with the traditional approach, considering factors such as energy consumption, capital costs, and carbon emissions.

2. Studied sequences

Ethylene, propylene, and butylene are the primary products of significance in the MTO process. Using the Aspen Plus® software (version V12.1) to model the separation of these products, three configurations were evaluated: 1) a scheme with six conventional distillation columns; 2) a configuration that includes three conventional distillation columns and one DWC; and 3) an arrangement with two conventional distillation columns and two DWCs.

The feed stream conditions are outlined in Table 1. The total flow is derived from a synthesis gas feed of 100 tonne/h. This feed rate is used for the conversion of synthesis gas into methanol, which is subsequently transformed into olefins. The downstream MTO data were sourced from the results of simulations of the methanol-to-olefins reaction using SAPO-34 [9,20,21]. The methanol used was based on the operating conditions described by Ehlinger et al. [22]. Ethylene, propylene, and butylene require molar purities of 0.999, 0.996, and 0.99, respectively. These specific purity levels are crucial for their commercial application, especially in the production of high-value end products like specialty polymers. For butylene, the purity standard is determined by its use as a fuel. Considering that a primary objective of this study is to compare the energy efficiency of the three layouts, each configuration was designed to have the same number of stages to ensure an equal basis for comparison.

Choosing the right thermodynamic model is crucial for the accuracy of the developed model. For hydrocarbon mixtures, the Peng-Robinson and Soave Redlich-Kwong (SRK) equations of state are commonly recommended. Dimian and Bildea [10] compared these two models for separating streams in the MTO process and determined that the SRK

model yielded better results. As a result, the SRK model was used for the simulations in this study.

2.1. Conventional system

The UOP/HYDRO MTO process's recovery section includes six distillation columns, as illustrated in Fig. 1. The C-1 column separates ethane, ethylene, and tail gases (from the top) from a mixture of propane, propylene, and heavier olefins (at the bottom). The C-2 demethanizing column separates tail gases, including CH₄, CO, N₂, and H₂, from the ethane/ethylene mixture. This mixture then proceeds to the C-3 column, where polymer-grade ethylene is produced. The base stream from C-1 is directed to the C-4 column, which separates the propane/propylene mixture from the heavier olefins. The propane and propylene from the top of the C-4 column are sent to C-5, where polymer-grade propylene is obtained from the top. The heavier olefins are sent to C-6, where butylene is obtained from the top, suitable for fuel use in MTO or other processes [23].

The six distillation columns were rigorously simulated using the RadFrac model within Aspen Plus, with detailed stream information available in the Appendix. Columns C-1 and C-2 utilize partial condensers due to the high presence of light components in their feeds, necessitating lower condenser temperatures. Conversely, the other columns in the process are equipped with total condensers. This is because their final products, destined for commercial applications in polymers and fuel, must be in the liquid phase. Using partial condensers for these columns would require an extra liquefaction step, and based on the literature consulted, total condensers are recommended for such scenarios [9,24,25,26].

Columns C-1, C-2, and C-3 have low top temperatures of -48°C, -156°C, and -39°C, respectively. As a result, appropriate refrigerants were selected for their condensers: C₂H₆ for C-1, C₂/C₃ for C-2, and N₂/C₁/C₂/C₃ for C-3 [27]. For columns C-4, C-5, and C-6, cooling water was chosen as the condenser medium. The reboilers of columns C-1, C-4, and C-5 use low-pressure steam, while the C-6 column relies on medium-pressure steam, given its higher reboiler temperature of 160°C. Columns C-2 and C-3, which operate at cryogenic conditions, necessitate reboiler temperatures of -30°C and -18°C, respectively. For these cryogenic distillation columns, water at 20°C serves as the heating source for the reboilers.

Our method for calculating pressures was based on the research conducted by Yu and Chien [28], Ortiz-Espinoza et al. [9], and Dimian and Bildea [10]. When separating light olefins, there's a recognized benefit to operating at higher pressures, because it helps to reduce costs related to cryogenic distillation [29]. Consequently, we determine column pressures to ascertain the most energy-efficient solution. In the context of converting two conventional columns into a divided wall column, it is imperative that these columns maintain identical pressure levels. This aspect was also properly considered throughout the methodology.

To achieve the desired product specifications, the degrees of freedom of each column were utilized as manipulated variables. In the context of distillation, the degrees of freedom refer to the number of independent variables that can be adjusted to attain a certain outcome. For our distillation columns, these encompass factors such as reflux ratio, distillate flow rate, or reboiler heat duty. The initial values for the reflux ratio and reboiler duty in the distillation columns were adopted from the literature references. We determined the distillate flow rate based on the intended specifications for the column's overhead. These initial values were then fine-tuned to achieve the desired purity levels, as outlined. For these adjustments, we utilized the Aspen Plus® Design Specification tool. More details are available in the Appendix.

To meet the specified propylene recovery criteria, a column with 190 stages (C-5) is necessary. Within the petrochemical industry, it's not uncommon to employ distillation columns with a stage count between 150-200 when dealing specifically with the intricate separation of

Table 1
Operating conditions for downstream MTO processes.

Component	Units	Feed
Methane	(kg/h)	352.60
Ethane	(kg/h)	335.54
Propane	(kg/h)	5572.20
Nitrogen	(kg/h)	17.89
Hydrogen	(kg/h)	332.53
Carbon monoxide	(kg/h)	90.12
Ethylene	(kg/h)	18599.00
Propylene	(kg/h)	10726.00
C4+	(kg/h)	3400.15
C5+	(kg/h)	658.18
Total flow	(kg/h)	40084.17
Temperature	(°C)	20
Pressure	(bar)	15

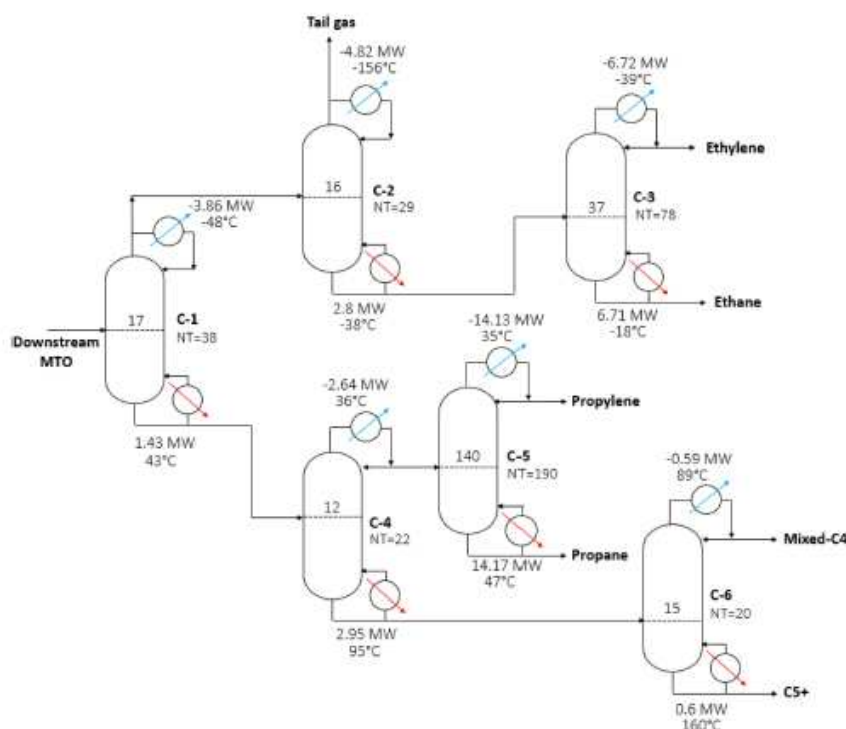


Fig. 1. Schematic of conventional configuration.

propane and propylene. For practical reasons, such separation is typically accomplished using two towers, as a single tower would be impractically tall. Despite the high number of stages, the separation remains economically viable due to the significant value added by propylene [29,30].

Separating ethane from ethylene in column C-3 requires 78 stages. Both these separations have high specific energy consumption rates: C-3 consumes 0.36 MW/ton of ethylene, while C-5 uses 1.32 MW/ton of propylene. Preceding these, columns C-2 and C-4 also demand significant energy, with each using approximately 2.9 MW. Lowering energy usage in these four columns could offer considerable economic benefits during the stream separation phase of the MTO process. As a result, there's a strong incentive to implement strategies optimizing the operations of columns C-2, C-3, C-4, and C-5.

2.2. Intensification

In this study, improvements are proposed specifically for columns with the highest energy consumption, as determined from simulations of the conventional configuration. The primary strategy employed for process intensification involves the use of DWC.

The most significant thermally coupled configurations are derived from conventional sequences, as represented by the direct and indirect sequences. The direct sequence leads to thermal coupling with a side-stripper; in both cases, thermal coupling is partial. In addition to these configurations, there is also the Petlyuk column, where thermal coupling is total [31]. The DWC column, characterized by total thermal coupling, is considered thermodynamically equivalent to the Petlyuk

configuration. As the Petlyuk column is generally more efficient than other thermally coupled schemes [32], this study has considered total thermal coupling when using a DWC. Furthermore, this configuration was chosen based on recommendations and the favourable results it has yielded, particularly when the intermediate volatility component is more abundant and when the separation of A/B is more challenging than the separation of B/C (considering an initial mixture of three components – A, B and C) [32–34].

As depicted in Fig. 2a, the DWC is employed for separating three or more components, using only a single reboiler and condenser [35]. Generally, for a DWC, it's essential for both sides of the dividing wall to operate at roughly equivalent pressures to guarantee consistent vapor and liquid distribution across the wall. Thus, when a conventional sequence mandates two columns operating at varied pressures, DWC becomes less suitable, as it necessitates a uniform pressure operation on both sides of the wall [36].

Dividing-wall distillation columns have been developed and implemented by industry leaders such as BASF, UOP, and Montz. Yet, as of now, no commercially available simulators include DWC models in their libraries. The modeling and simulation of these systems are conducted using methodologies described in the literature [37].

Different configurations can be used to represent the DWC unit in commercial simulators. The most prevalent options are the pump-around model, the four-column model, and the two-column model. The pump-around model is a pump-around distillation column with withdrawals and side connections in both the upper and lower partition sections. This configuration includes four recycles, which might pose numerical convergence challenges. The four-column model represents each section of the DWC with separators and mixers. The multiple flows

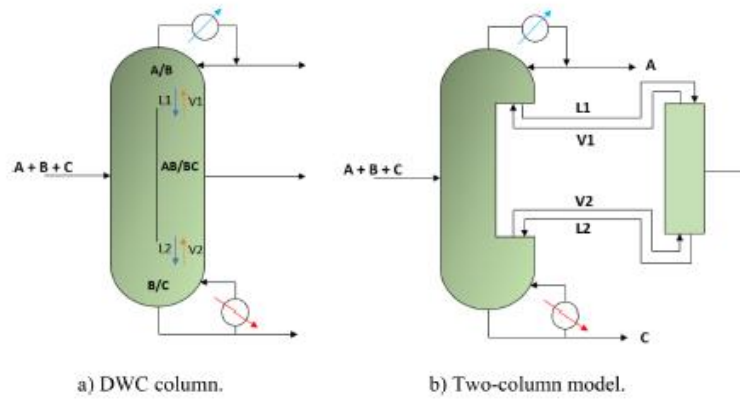


Fig. 2. Schematic of dividing-wall distillation column and simulation model for the Petlyuk configuration.

and interconnections in this model can lead to slower convergence [37]. The two-column model corresponds to the Petlyuk column configuration, given their thermodynamic equivalence (see Fig. 2b). The primary column acts as the main column, while the secondary one signifies the postfractionator. The streams from the bottom ($L2$) and top ($V1$) of the secondary column are sent to the main column at the identical stage where the liquid ($L1$) and vapor ($V2$) side streams flow to the

postfractionator. The $L1$ and $V2$ streams function as the reflux and boilup for the secondary column, which doesn't have its own condenser and reboiler. Given the process under investigation, the two-column scheme was selected for its straightforward resolution and quicker numerical convergence.

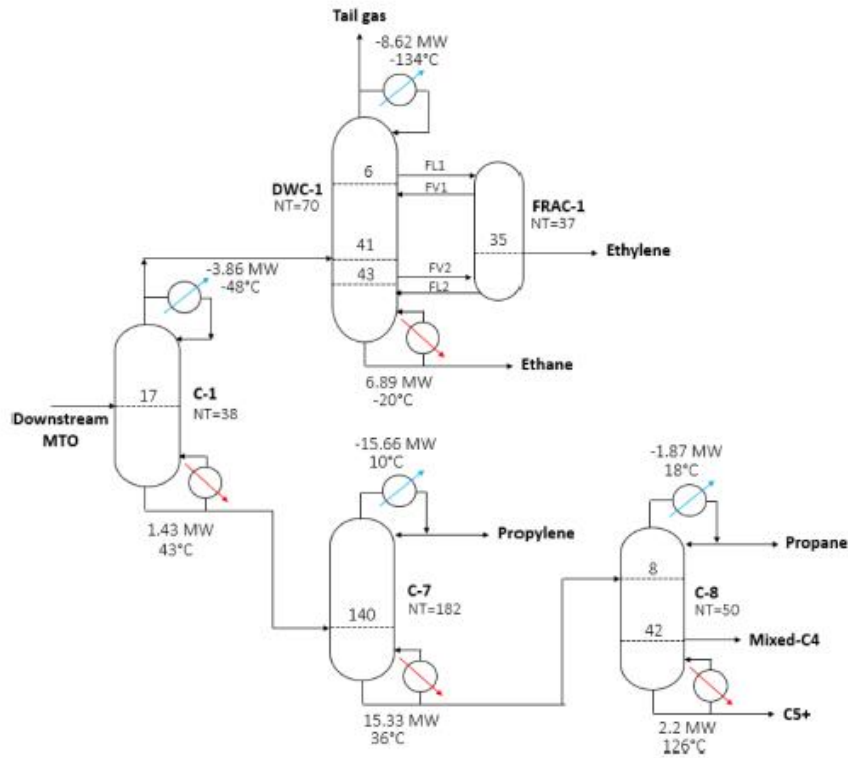


Fig. 3. Schematic of Intensified Configuration 1.

2.2.1. Intensified process 1

The initial proposal combines the C-2 and C-3 columns into DWC-1/FRAC-1, while the three-column scheme (C-4, C-5, and C-6) is simplified to two columns, C-7 and C-8 (with a side withdrawal). This arrangement is depicted in Fig. 3.

The product drawn from the top of the DWC-1 main column consists of tail gases (CH_4 , CO , N_2 , H_2), given their lighter properties and distinct volatilities compared to ethylene and ethane. Ethane, with its high volatility, is separated at the bottom of the main column. Conversely, ethylene is collected from a side stream in the FRAC-1 postfractionator.

The reconfiguration from a three-column scheme (C-4, C-5, and C-6) to a two-column system with a side withdrawal (C-7 and C-8) followed

the specifications for the number of stages, feed stage, and operating pressure as outlined by Dimian and Bildea [10]. The selection of the side withdrawal stage, which concentrates butylenes, was informed by the composition profile obtained from Aspen Plus simulations. Stage 42 was chosen for extracting the C4 mixture to achieve the desired purity. Propylene is retrieved at the top of C-7, while propane and C5+ fractions are collected at the top and bottom of C-8, respectively.

The design of the suggested configuration was formulated by ensuring that the total number of stages matched that of the conventional scheme: C-2/C-3 transitioned to DWC-1/FRAC-1 (107 stages), while C-4/C-5/C-6 evolved into C-7/C-8 (232 stages). The number of stages present in the rectifying section of the C-3 column was used as the preliminary basis to depict the postfractionator. The selection of the

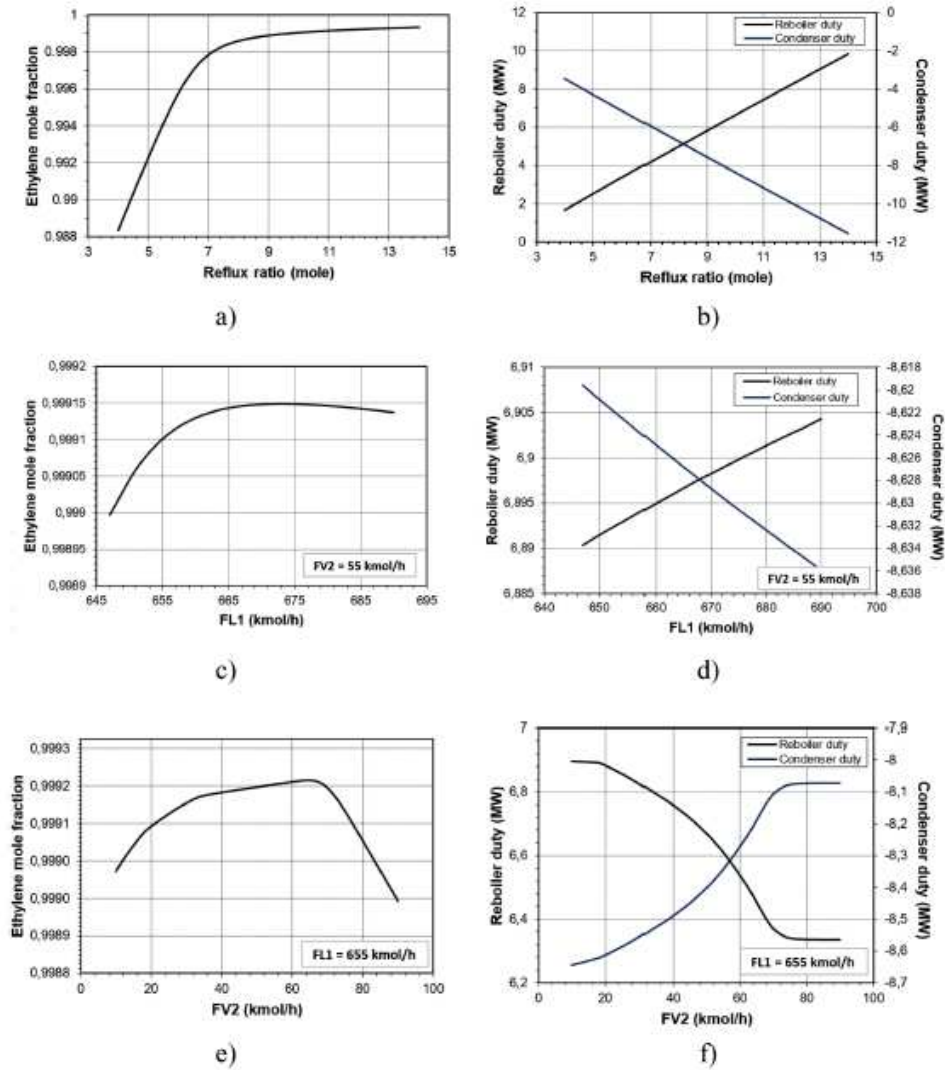


Fig. 4. Results of sensitivity analysis for DWC-1.

liquid (FL1) and vapor (FV2) withdrawal stages from the main column was based on the composition profile: the section above the dividing wall in the DWC should contain only components A and B in the liquid phase, whereas the section below should exclusively consist of components B and C in the vapor phase.

To ascertain the reflux ratio (RR1) for DWC-1, and to set the flow rates for FL1 and FV2, sensitivity analyses were carried out on these parameters. The goal was to reduce the heat duty of the reboiler without affecting the desired ethylene purity. The flow rates FL2 and FV1 are dependent variables representing the liquid at the top and vapor at the bottom of the postfractionator (FRAC-1). Both are fully reintroduced into the primary column (DWC-1).

Fig. 4 presents the effects of the three manipulated variables (RR1, FL1, and FV2) on the heat duty of the DWC-1 distillation column's reboiler and condenser, as well as on ethylene purity. As the reflux ratio increases, the ethylene purity also rises until a steady mole fraction is established within the distillate stream (Fig. 4a). Correspondingly, the heat duty is directly correlated with the reflux ratio (Fig. 4b). This observation suggests that the optimal choice for the reflux ratio (RR1=10.3) aligns with the point at which the target ethylene purity (99.9% mole) is reached. Beyond this point, increasing the reflux ratio further raises energy use without significantly enhancing product purity.

Regarding the adjustments in the liquid (FL1) and vapor (FV2) flow rates extracted from the main column and sent to the postfractionator (FRAC-1), a sensitivity analysis was performed by varying FL1 and FV2. Based on these findings, we further refined our analysis. This produced a wide array of results, with a portion of this matrix being presented in Table 2 for DWC1. To clarify, the best-found points were used, and further sensitivity analysis was conducted: first, with FL1 held constant while adjusting FV2, and then by altering FL1 while holding FV2 constant. The desired ethylene molar fraction is achieved in both cases (as shown in Fig. 4c and Fig. 4e). For FL1, the optimal point slightly exceeds the targeted purity, hence the selection of the point (FL1=655 kmol/h) that offers the lowest reboiler heat duty (see Fig. 4d). Likewise, for FV2, the selected value (FV2=18 kmol/h) corresponds to the point where heat duty is minimized (refer to Fig. 4f) while still meeting the purity requirement.

In DWC-1, a mixture of C1/C2/C3 served as the refrigerant in the condenser, while NH₃ was used for the C-7/C-8 columns. Low-pressure steam was utilized for the reboilers in the conventional columns of this configuration. Conversely, in DWC-1, heating water at 20°C was employed to attain the required temperature of -20°C.

Compared to the conventional configuration, this intensification scheme resulted in reduced heat duties: the condenser's heat duty dropped from 32.76 MW to 30.01 MW, while the reboiler's heat duty decreased from 23.66 MW to 25.35 MW.

In the conventional configuration, the refrigerant is distributed across two distinct temperatures, specifically -156°C and -39°C. The lower temperature (-156°C) entails higher operating costs compared to the cost of the refrigerant used to achieve the -39°C temperature, which is more affordable. On the other hand, in DWC-1, the entire refrigerant requirement is met at -134°C, potentially escalating operating costs due to the extremely low temperature of the refrigerant. A similar pattern was observed when transitioning from the C-4/C-5/C-6 configuration (36~89°C) to the C-7/C-8 (10~18°C).

Table 2
Results of sensitivity analysis for variations in FL1 and FV2 flow rates.

Case	FL1 (kmol/h)	FV2 (kmol/h)	Reboiler duty (MW)	Ethylene mole fraction (%)
1	640	33	6.840	99.89
...				
227	655	17	6.894	99.91
228	655	18	6.893	99.91
...				
1620	685	60	5.855	99.88

2.2.2. Intensified process 2

The second intensified configuration utilizes DWC-1/FRAC-1 for the separation of ethane, ethylene, and light gases, analogous to the previous configuration. Additionally, a notable modification is introduced: the substitution of columns C-4 and C-5 with a singular DWC-2/FRAC-2 column, depicted in Fig. 5. Given the favorable results attained with DWC-1/FRAC-1 earlier, this section explores the impact of the second enhancement. This arrangement has not been identified in the literature reviewed.

The design of DWC-2/FRAC-2 columns followed the same approach detailed previously. The utilization of the Petlyuk column in this context may seem unconventional, given that propane, an intermediate volatility component, represents a substantial molar fraction of 28% in the C-4 feed. However, due to the inherent complexity of the propane/propylene separation, the employment of the Petlyuk column remains a recommended choice [34]. Moreover, prior research has demonstrated similar second-law efficiencies when comparing alternative sequences with the Petlyuk column for various feed compositions [32,33]. In terms of the first law, the Petlyuk column consistently exhibited the lowest energy consumption, quantified as the total heat duty supplied in the reboilers, when compared to other thermally coupled sequences [32, 33].

DWC-2 was structured with a total of 214 stages. As noted, in practical scenarios, implementing significantly tall columns in industrial settings often entails dividing the design shell into two separate physical shells. From a simulation standpoint, this division does not affect the outcomes.

The results of the sensitivity analysis conducted to determine the reflux ratio (RR2) and the extraction rates of liquid (FL3) and vapor (FV4) from the main column (DWC-2) are depicted in Fig. 6. Additionally, a correlation between product composition, reflux ratio, and reboiler heat duty was observed (Fig. 6a and Fig. 6b): the optimal value of the reflux ratio (RR2=11.8) corresponds with achieving the desired propylene purity (99.6 mole %). As illustrated in Figs. 6c and 6e, the propylene composition surpasses the desired level across all analyzed flow rates. Therefore, the flows of FL3 and FV4 were determined based on minimizing reboiler heat duty, resulting in FL3=41 kmol/h and FV4=128 kmol/h (Fig. 6d and 6f).

The temperature of the condenser is comparable to that observed in the C-7 column of the Intensified 1 configuration (10°C). In the DWC-2 column, NH₃ serves as the refrigerant, which could potentially affect the operating costs, unlike the conventional scheme which employs cooling water. In these configurations, low-pressure steam supplies energy to all reboilers, except in DWC-1 where heating water is used. By replacing four conventional columns, both dividing-wall columns contribute to a reduction in energy consumption – bringing it down from 26.63 MW to 21.99 MW for reboilers and from 23.31 MW to 23.62 MW for condensers.

3. Economic evaluation

Following the design of the three distillation processes, it is now pertinent to assess the economic implications. These processes exhibit distinct reboiler and condenser duties. Intensified Process 1 and Intensified Process 2 demand less energy because of the reduced count of reboilers and condensers (4 units as opposed to 6). The condenser temperatures in all three processes remain approximately equivalent. However, despite the decrease in energy consumption in DWC-1, the employment of a higher-cost refrigerant in greater quantities may potentially mitigate the overall cost savings.

3.1. Energy

Table 3 delineates the energy-related outcomes for the trio of assessed configurations: Conventional, Intensified 1 and Intensified 2.

The configuration encompassing two DWCs (Intensified Process 2)

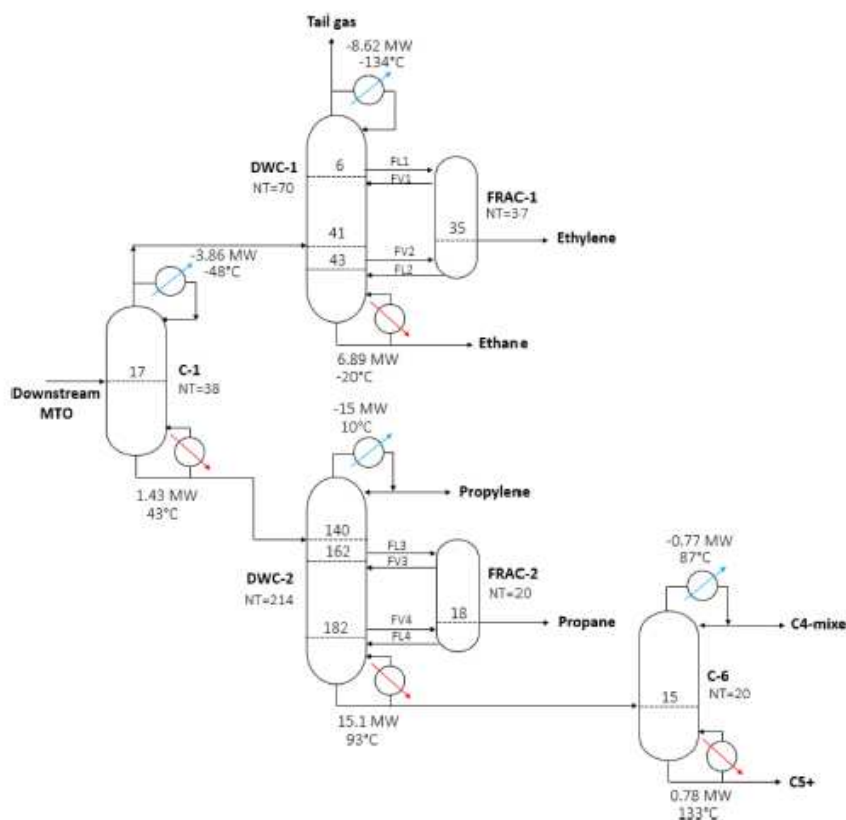


Fig. 5. Intensified configuration 2.

indicated the most pronounced reductions in energy consumption relative to the conventional scheme, recording a decrease of 15.56% for the reboiler and 13.76% for the condenser. Similarly, the configuration comprising a single DWC alongside three conventional columns (Intensified Process 1) also exhibited energy efficiency advancements compared to the conventional arrangement, yielding savings of 9.0% for the reboiler and 8.39% for the condenser. These results are graphically illustrated in Fig. 7, wherein the Intensified Process 2 configuration is highlighted for its superior energy performance. The summed energy consumption (reboiler + condenser) of the Intensified Process 2 configuration is 14.54% lower than that of the conventional sequence.

The energy savings illustrated in Fig. 7 might appear modest when compared to other studies employing DWC columns for varied separation systems, as documented in the literature. However, it's important to note that these savings are calculated considering all the distillation columns in the scheme. Among them, columns C-1 and C-6 keep the conventional configuration, hence not contributing to the overall savings. On a more detailed level, when analyzing DWC-1 independently and comparing its performance with the C-1/C-2 columns, there's a substantial reduction in energy consumption – 27.54% for the reboiler and 25.30% for the condenser (Fig. 8).

The results for DWC-1 align with the values reported in the literature, showcasing the promising energy savings potential of DWC columns. The study by Hernandez et al. [32], for instance, revealed energy savings exceeding 20% when the Petyuk configuration is employed in scenarios

where the intermediate component is the most prevalent, a condition akin to the feed mixture supplied to DWC-1 (where ethylene constitutes a molar fraction of 76.6%). This outcome can be attributed to the high efficiencies of Petyuk columns, primarily due to their capacity to mitigate the remixing effect. In a conventional sequence of distillation columns applied to the separation of ternary mixtures, the composition of the component with an intermediate volatility (B) reaches a maximum at some point within the column and subsequently decreases (as it remains unremoved) until it reaches a certain value. This phenomenon is termed the remixing effect [30]. The remixing effect arises from the fact that, after reaching the maximum composition, there is a dilution of component B in the less volatile component (C). Consequently, it necessitates the re-purification of component B, entailing the addition of energy in a downstream column, thus rendering the remixing effect a source of irreversibilities in the distillation process. Thermally coupled systems, on the other hand, can yield more efficient operation by extracting a secondary flow at the tray where the composition of the intermediate component reaches its maximum value [33], as exemplified by the intermediate product location in the Petyuk system utilized in DWC-1.

Similarly, the comparison between DWC-2 and C-4/C-5 columns shows a reduction of 11.79% for the reboiler and 10.7% for the condenser (Fig. 8). Conversely, for DWC-2, the above 10% savings are somewhat below the literature's potential savings of up to 30% for DWC columns. This discrepancy can be attributed to the intermediate product

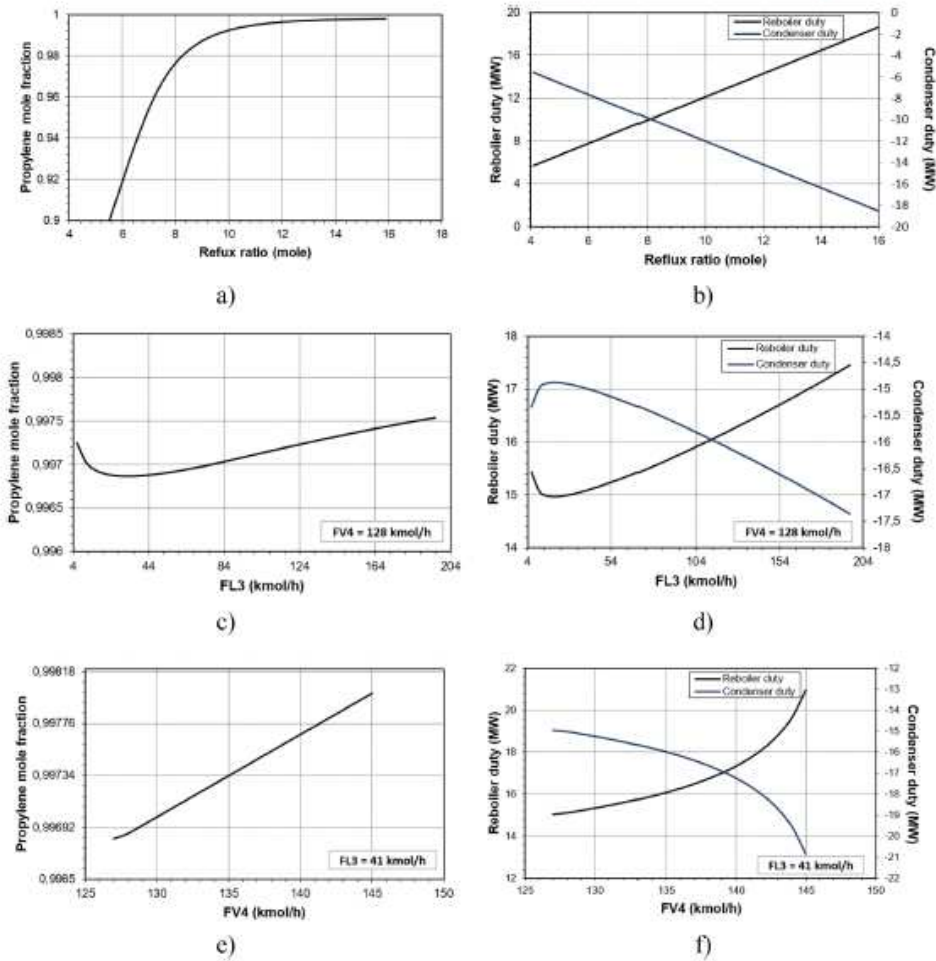


Fig. 6. Sensitivity analysis results for DWC-2.

Table 3
Total energy consumption for the three configurations.

	Conventional		Intensified 1		Intensified 2	
	Reboiler	Condenser	Reboiler	Condenser	Reboiler	Condenser
Total energy consumption (MW)	28.66	32.76	25.85	30.01	24.2	28.25
Saving	-	-	9.8%	8.39%	15.56%	13.76%

not being the most abundant in the column, although its usage is recommended when the separation of A/B is challenging, as is the case in the propane/propylene separation. In the conventional sequence, a substantial portion of the energy required for the separation is provided at a low temperature (47°C) in C-5, with a smaller portion being supplied at 95°C in the reboiler of C-4. In the DWC-2 configuration, all the necessary energy is supplied at a single temperature level (70°C). In this context, the temperature difference between the top and the base of the column is greater in the DWC-2 sequence, resulting in increased

irreversibilities during the separation process. Indeed, temperatures at higher levels are more "valuable" in terms of exergy, and DWC-2 consumes more of this type of energy. The thermodynamic optimum seeks to minimize the generation of entropy or, equivalently, the exergy cost. This is achieved through the minimization of the quality of energy required by the column, as was the case with DWC-1. Hence, in the case of DWC-2, despite the observed savings, exploring other alternatives through systematic approaches as outlined in Errico et al. [39] might yield higher energy efficiency.

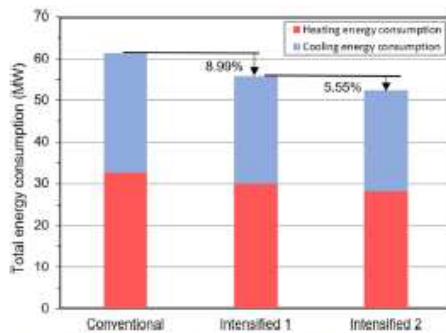


Fig. 7. Total heat duty in reboilers and condensers for all alternatives.

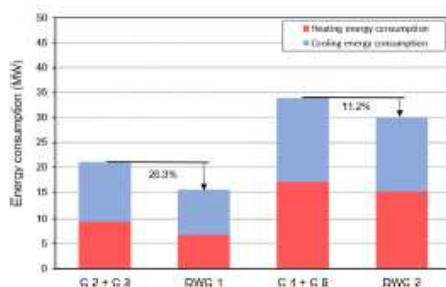


Fig. 6. Heat duty analysis for reboilers and condensers in DWC columns.

The calculations for heating operational expenses were derived using the prices of low-pressure steam (\$7.78/GJ), medium-pressure steam (\$8.22/GJ), and heating water (\$0.354/GJ) as referenced in [40].

The estimation of cooling expenses is complex, owing to the extremely low temperatures at which certain distillation columns in this study operate, going down to -156°C . Turton et al. [41] evaluate the costs associated with the electrical consumption of a refrigeration system, which includes components such as condenser, turbine, evaporator, and compressor (with an efficiency of 75%). Their analysis covers temperatures down to -60°C , as temperatures below this threshold necessitate cascade cooling.

The study carried out by Luyben [27] delves into the assessment of refrigeration expenses across a temperature range of -25°C to -190°C . This analysis extends beyond merely accounting for the electrical consumption associated with the system, also encompassing expenses related to refrigerant management. These considerations encompass the construction of the cooling system (which may comprise one or more stages), the acquisition of refrigerant, and the replenishment of losses through makeup. The refrigerant costs in this study are derived based on the methodology outlined by Luyben [27], as depicted in Table 4. In light of the differing costs associated with refrigerants and steam, a more precise evaluation involves analyzing the results separately, as

Table 4
Cooling costs estimates [27].

T cold ($^{\circ}\text{C}$)	Refrigerant	Refrigerant cost (\$/GJ)
-25°C	NH_3	18.5
-50°C	C_2H_6	43.2
-75°C	C_2/C_3	41.8
-150°C	$\text{C}_1/\text{C}_2/\text{C}_3$	135
-175°C	$\text{N}_2/\text{C}_1/\text{C}_2/\text{C}_3$	256

demonstrated in Table 5.

The intensified configurations resulted in a 1.7% reduction in heating costs for Intensified 1 and a significant 16.17% reduction for Intensified 2. Refrigerant expenses can be annually lowered by up to 2.6% for Intensified 1 and 6.95% for Intensified 2. It's noteworthy that the intensified 1 scheme displays comparatively modest reductions in heating costs. Despite the substantial 25.3% decrease in energy consumption for the DWC-1 reboiler, the utility employed in this reboiler incurs minimal associated expenses (costs related to low-pressure steam, for instance, are 25 times greater than those incurred by heating water). Consequently, the impact on operating cost reduction remains marginal. Furthermore, as previously mentioned, DWC-1 employs an entire refrigerant supply at a lower temperature in the condenser (-134°C), whereas in the conventional configuration, the refrigerant is distributed at two distinct temperatures (-156°C and -39°C , for C-2 and C-3, respectively). This outcome illustrates that, despite the significant reduction in energy consumption when comparing DWC-1 to C-2/C-3, this reduction does not translate into operational cost savings, given the high cost associated with the refrigerant utilized in DWC-1.

Furthermore, the C-7 and C-8 columns do not significantly impact the reduction of operating costs, as the energy reduction associated with them is not substantial. The anticipated improvements in terms of capital costs are expected to result from replacing the three columns (C-4, C-5, and C-6) with two (C-7 and C-8).

Upon analyzing the Intensified 2 scheme, more pronounced effects in heating cost reductions are observed. This is attributed to the optimized utility selection, where the energy reduction associated with the use of DWC-2 is low-pressure steam, which has a higher added value. While the improvements in refrigerant costs may seem relatively modest when expressed as percentages, a quantitative assessment (in dollars per year) reveals that the reductions in refrigerant expenditures are more than double those achieved with steam. This discrepancy arises from the elevated cost of the cooling system.

3.2. Total annual cost

The Total Annual Cost (TAC) is calculated using Eq. 1 and serves as a comparative metric for assessing the economic performance of the three configurations.

$$TAC\left(\frac{\$}{\text{year}}\right) = OPEX + f \cdot (\text{CAPEX}) \quad (1)$$

Eq. 2 is employed to calculate the annualization factor (f), which spreads the investment cost over the equipment's operational lifespan.

$$f = \frac{i(1+i)^n}{(1+i)^n - 1} \quad (2)$$

where i represents annual fractional interest rate and n denotes the equipment's useful lifespan. Fixed values of 0.1 and 20 years were adopted for i and n , respectively [42].

The considered operating costs (OPEX) are related to utilities (as calculated in the previous section), and an operational duration of 3000 hours per year has been considered. Capital expenditures (CAPEX) associated with distillation columns are determined by design data. Detailed CAPEX calculations, based on methodology provided by Turton et al. [41], are presented in Table 6.

The cost equations proposed by Turton et al. [41] represent an improvement of the correlations developed by Guthrie [43,44], which

Table 5
Economic evaluation of utility costs.

	Conventional	Intensified 1	Intensified 2
Cooling (\$/year)	48,954,576.95	47,668,432.15	45,549,961.43
Heating (\$/year)	4,431,085.77	4,355,730.39	3,714,148.41

Table 6
Basis for capital investment estimation and column sizing.

Equipment Cost	
$C = C_p^0 F_M$	
Purchased Equipment Costs	
$\log_{10} C_p^0 = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 (\log_{10}(A))^2$	
Tower	
$A = V_C$	$V_C = 3.14 \frac{(D_c^2) L_c}{4}$
$K_1 = 3.4974$	D_c - Column diameter (calculated through Aspen's Column Internals).
$K_2 = 0.4485$	For DWC, D_c - Sum of the diameters of the main column and post-fractionator.
$K_3 = 0.1074$	L_c - Column height - NT trays with 2 ft spacing plus 20% extra length - $1.2 * 0.61 * N_T$.
	For DWC L_c - Main column height.
Trays	
$A = A_T$	$A_T = 3.14 \frac{(D_T^2) L_T}{4}$
$K_1 = 2.9949$	D_T - Column diameter (calculated through Aspen's Column Internals).
$K_2 = 0.4465$	
$K_3 = 0.3961$	
Reboiler/Condenser	
$A = A_{c/r}$	$A_{c/r} = \frac{Q_{c/r}}{U_{c/r} \Delta T}$
$K_1 = 4.4646$	$Q_{c/r}$ - condenser/reboiler heat duty (kW), calculated by Aspen Plus®.
$K_2 = -0.5277$	$U_{c/r}$ - overall heat transfer coefficient for the condenser/reboiler ($\frac{kW}{m^2K}$).
$K_3 = 0.3955$	
Pressure Factor	
Tower	
$F_p = \frac{(P+1)D_c}{2(S)(0.9) - 1.2(P+1)} + CA$	P - Operating pressure (barg).
	D_c - Column diameter (calculated through Aspen's Column Internals).
	For DWC, D_c - Sum of the diameters of the main column and post-fractionator.
	S - Maximum allowable stress for stainless steel - 1292 bar
	CA - Corrosion allowance - 0.00315 m
	t_{min} - Minimum allowable vessel thickness - 0.0063 m
Reboiler/Condenser	
$\log_{10} F_p = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 (\log_{10}(P))^2$	$C_1 = 0.03881$
	$C_2 = -0.11272$
	$C_3 = 0.08183$
	P - Operating pressure (barg)
Material Factor	
$F_M = 3.11$ for the tower.	
$F_M = 2.65$ for the reboiler.	
$F_M = 1.8$ for the condenser.	

were originally introduced by Guthrie and modified by Ulrich using the module factor as the basis for calculations [41]. Turton updated the correlations to the base year of 2001, employing the Chemical Engineering Plant Cost Index (CEPCI) with a value of CEPCI (2001) = 397. In this work, the CEPCI value for January 2023 was used to update the costs, resulting in CEPCI (2023) = 802. The equipment cost (C) is given by the equation described in Table 6, where C_p^0 are the purchased equipment costs at ambient operating pressure and using carbon steel as the material. Since different pressures from ambient are used in the present work, the pressure factor (Fp) is included. It is also considered that stainless steel is used for the distillation columns, trays, condensers, and reboilers, thus the material correction factor (Fm) is applied. A penalty factor of 15% was applied to account for the costs, because a dividing wall is added, associated with the complexity of constructing and installing the DWC [45,46].

Fig. 9 presents the economic results for the three configurations. The sequence with two DWCs displayed the lowest Total Annual Cost (TAC)

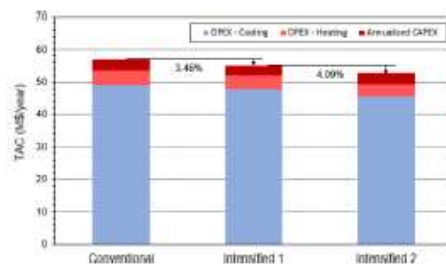


Fig. 9. TAC breakdown for distillation sequences in MTO stream separation.

at \$52,733,296.88 per year. In comparison to the conventional configuration, the intensified schemes show TAC reductions of 3.46% (Intensified 1) and 7.41% (Intensified 2). Notably, there are no significant differences in CAPEX among the three configurations. The advantage of employing a single shell is offset by the construction expenses of the DWC. Consequently, the most influential component of TAC is utility costs (OPEX), which experience substantial reductions in the intensified schemes.

Cooling costs account for approximately 86% of TAC in all three configurations (Fig. 9). Cryogenic distillation columns involve high costs associated with the cooling system. While fluid recirculation is employed as a refrigerant, substantial capital and operating expenses (electricity) are incurred due to the use of compressors to return the fluid to the desired temperature. Considering the cooling system in this study results in higher TAC values, which in turn lead to significant annual cost reductions of 7.41% (\$ 4,225,511.44).

The substantial construction costs associated with cryogenic distillation columns stem from their high operating pressures and the numerous stages involved, necessitating materials capable of withstanding such pressures. Additionally, as previously mentioned, the use of exceptionally tall columns in industrial applications often requires column splitting. This approach utilizes both a condenser and a reboiler, involving the use of two separate structures, which can consequently lead to increased installation expenses. This aspect underscores the importance of considering specific factors related to the country where the column will be installed during project planning and implementation.

While our primary objective in this study was to compare various schemes, it is worth noting that a more detailed evaluation becomes imperative for project implementation. This evaluation should consider location-specific factors that can impact costs.

Given that the CAPEX savings for DWCs in MTO processes were modest, further investigations into reducing costs associated with MTO separation, particularly in the context of reducing refrigerant usage for condensing residual gases and propylene, emerge as critical areas of focus.

4. Environmental assessment

In distillation systems, the primary sources of CO₂ emissions stem from furnaces, boilers, or electricity consumption. Additionally, there are associated indirect emissions, including emissions resulting from the use of refrigerants, which are further influenced by the electricity required for cooling and circulating these fluids, emissions linked to the production of equipment (such as the steel used in distillation columns), emissions related to transportation during both construction and operation, and emissions tied to water usage [47].

According to Gao et al. [47], the contributions from transportation and delivery processes are negligible, accounting for less than 0.5% of emissions in the MTO process. Furthermore, water generated during chemical reactions has an overall positive impact on water consumption. In configurations employing DWCs, there is a reduction in the amount of steel used due to the decreased number of columns, which contributes positively to the environment.

Regarding refrigerants, even though they are recirculated, the electrical energy required can be sourced from clean alternatives like hydroelectric and solar power. Given that the primary objective of this study is to compare the proposed schemes, it is essential to consider emissions resulting from the combustion of fossil fuels for steam production, as they significantly influence the environmental impact of each scheme. This study specifically focuses on emissions arising from steam generation in boilers, which are subsequently used in reboilers.

CO₂ emissions are directly correlated with the amount of fuel burned, represented as Q_{fuel} (kW), and are computed through the energy balance of the steam generation process (Eq. 3). The fuel source considered for steam generation is natural gas, in alignment with prior research [48].

$$[CO_2]_{emission} = \frac{Q_{fuel}}{NHV} \frac{C\%}{100} \alpha \quad (3)$$

where α is the ratio between molar masses of CO₂ and carbon (3.67); $NHV(\frac{kJ}{kg})$ is the net calorific value of a fuel with carbon content of C% (dimensionless); and C%=75.4 for natural gas. The amount of fuel required (Q_{fuel}) is calculated according to Eq. 4 [48].

$$Q_{fuel} = \frac{Q_{process}}{\lambda_{process}} (h_{process} - h_f^{T_{30}}) \frac{T_{FTB} - T_0}{T_{FTB} - T_{stack}} \quad (4)$$

where $\lambda_{process}$ (kJ/kg) and $h_{process}$ (kJ/kg) are the latent heat and enthalpy of the steam delivered to the process, respectively; T_{FTB} is the boiler flue gas flame temperature (1800°C); T_0 is the ambient temperature; T_{stack} is the temperature of generated combustion gases (160°C) [48]; and $Q_{process}$ is the heat duty required by the system, obtained by Aspen Plus.

The evaluation of CO₂ emissions for each analyzed configuration is provided in Table 7. When considering CO₂ emissions linked to fossil fuel combustion, all three schemes exhibit emissions associated with C-1 and C-6. The conventional scheme employs cryogenic distillation without utilizing steam in 2 out of the 6 columns. Consequently, CO₂ emissions related to the use of this utility are considered in four of these columns, resulting in a higher carbon footprint for this scheme (79.82 tCO_{2e}/day).

In contrast, Intensified Schemes 1 and 2 utilize cryogenic distillation in only 1 distillation column (DWC-1), with other utilities potentially derived from fossil fuel combustion. As a result, these schemes exhibit lower carbon emissions (70.68 and 68.49 tCO_{2e}/day for Intensified 1 and 2, respectively). Larger reductions in CO₂ emissions may be observed for the intensified schemes through Life Cycle Analysis (LCA), as the amount of steel used in these schemes is reduced, along with the quantity of refrigerant (1 cryogenic distillation compared to two in the conventional scheme).

Both intensification approaches demonstrate a more favourable

carbon footprint when compared to the conventional configuration. The potential reduction in environmental impact can reach up to 14.19% by replacing four conventional columns with two dividing-wall columns (Intensified 2). Therefore, as the downstream separation process of MTO is intensified, it not only leads to a decrease in CO₂ emissions but also enhances profitability through a reduction in the total annual cost. This makes such configuration options highly attractive for the process.

Conclusions

This study introduced and compared two intensified configurations for the downstream separation process of Methanol-to-Olefins (MTO) against the conventional sequence featuring six distillation columns. The challenges in MTO downstream separation, characterized by a high number of components and stringent product purity requirements, necessitate a substantial number of distillation columns and stages. Our comprehensive comparison considered energy efficiency, economic feasibility, and environmental impact, particularly in terms of CO₂ emissions resulting from fossil fuel combustion for steam generation.

Among the proposed configurations, the implementation of two dividing-wall columns (Intensified 2) emerged as the most advantageous choice. This sequence resulted in significant reductions, up to 16.17%, in utility costs associated with reboilers. Evaluation of refrigerant costs is crucial due to the operation at extremely low temperatures in condensers, encompassing various factors such as cooling system construction, electricity consumption, and the replenishment of refrigerant losses. Despite the inherent expenses of refrigerants, the utilization of dividing-wall columns still resulted in noteworthy savings of up to 6.95% when compared to the conventional scheme. Moreover, the Intensified 2 sequence exhibited substantial Total Annual Cost (TAC) reductions, reaching up to 7.41%. This TAC is associated with the utilities used and equipment costs.

Environmental impact was also significantly addressed with improvements of up to 14.19%, translating to a daily reduction of 11.33 tons of CO₂ emissions.

Future work could focus on overcoming industrial implementation challenges like process controllability, environmental impact, safety concerns with high-pressure operations, personnel training costs, and maintenance complexities through further research and development. Additionally, a more detailed environmental assessment could be conducted by examining factors like steel usage, process water consumption, and energy sources for electricity production.

CRedit authorship contribution statement

N.F. Andrade: Conceptualization, Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Visualization. M. Andrade: Methodology, Data curation, Supervision, Funding acquisition. M. Rebouças: Methodology, Data curation. R.P. Brito: Writing – review & editing. K.D. Brito: Conceptualization, Formal analysis, Resources, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

Data will be made available on request.

Table 7
CO₂ emission comparisons among configurations.

	Conventional	Intensified 1	Intensified 2
CO ₂ emission ($\frac{tCO_2e}{day}$)	79.82	70.68	68.49
Saving CO ₂ (%)	-	11.44 %	14.19 %

Appendix. Operating conditions of the MTO separation process

The material balance for the primary streams in the conventional MTO separation process is detailed in Table A7. In the alternative configurations, the material balance remains consistent, as purity specifications are upheld. Furthermore, Table A8 offers a comprehensive comparison of design parameters, including stage counts, heat duties, and reflux ratios, for each column within the three proposed schemes. Table A9 presents the specifications incorporated into the Aspen Plus Design Specification tool for distillation columns that required this approach.

Table A7
Key streams in the conventional MTO separation process.

Component	Unit	Downstream MTO	Tail gas	Ethylene	Ethane	Propylene	Propane	Mixed-C4	C5+
Methane	kg/h	352.6	352.2	0.35	0	0	0	0	0
Ethane	kg/h	355.55	0	2.8	315.6	17.1	0	0	0
Propane	kg/h	5572.2	0	0	0.03	15.2	5546.9	10.01	0.00014
Nitrogen	kg/h	17.9	17.9	0	0	0	0	0	0
Hydrogen	kg/h	332.5	332.5	0	0	0	0	0	0
Carbon Monoxide	kg/h	90.12	90.12	0	0	0	0	0	0
Ethylene	kg/h	18599	0	18577.4	18.6	3	0	0	0
Propylene	kg/h	10725.9	0	0	1.1	10679.1	41.8	3.9	0
Butanes	kg/h	2400.1	0	0	0	0	3.4	3383.4	13.3
Petanes	kg/h	658.2	0	0	0	0	0	0	658.2
Total flow	kg/h	40084.2	792.8	18580.6	3350.3	10714.4	5592.1	3397.4	671.5
Temperature	°C	20	-156.8	-39.2	-18.6	35.1	47.3	89.6	160.3
Pressure	Bar	15.1	15	15	15.6	15	16.2	15	15.1

Table A8
Design of separations columns.

Function	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	DWC-1	DWC-2
	SEP C1,C2 from C3,C4,C5	SEP C1	C2/C2	SEP C3	C3/C3	C4/C5	SEP C3	C3/C4/C5	C1/C2/C2	SEP C3/C3 from C4,C5
NT (main)	38	29	78	22	190	20	182	50	70	214
NT (pisa-frac)	-	-	-	-	-	-	-	-	37	20
D _c (m)	1.69	1.87	2	1.42	3.17	0.6	3	2.26	3.08	3.55
Feed	17	16	37	12	140	15	140	8	41	140
P _{top} (bar)	15	15	15	10	8	15	8	8	15	8
DP	0.1	0.18	0.6	1.2	0.3	0.1	1.2	0.3	0.3	1.2
T _{top} (°C)	-48	-156	-39	36	35	89	10	18	-134	10
RR (molar)	1.5	10.3	2.6	0.87	13.9	1.3	13.3	2.4	10.3	11.4
Q _c (MW)	-3.86	-4.82	-6.72	-2.64	-14.13	-0.59	-15.66	-1.87	-8.62	-15
Q _r (MW)	1.43	2.8	6.71	2.95	14.17	0.6	15.33	2.2	6.89	15.1

Table 9
Design specifications for distillation columns.

	Specification	Variable to adjust
C-1	C ₂ H ₆ Recovery – 99.99% (bottom)	Distillate rate
	C ₂ Recovery – 99.99% (top)	Reboiler duty
C-2	CH ₄ Recovery – 99.9% (top)	Distillate rate
C-3	C ₂ H ₄ Recovery – 99.9% (top)	Distillate rate
	C ₂ H ₆ Recovery – 99.11% (bottom)	Reflux ratio
C-4	C ₄ Recovery – 99.9% (bottom)	Reflux ratio
C-5	C ₃ H ₆ Recovery 99.6% (top)	Reflux ratio
C-7	C ₃ H ₈ Recovery – 99.5% (bottom)	Reboiler duty
	C ₃ H ₆ Recovery – 99.7% (top)	Distillate rate
C-8	C ₅ Recovery – 99% (bottom)	Reboiler duty
	C ₃ H ₈ – 99.8% (top)	Distillate rate
DWC-2	C ₂ H ₆ Recovery – 99.8% (top)	Reflux ratio

References

- [1] DOE, Catalyst-assisted production of olefins from natural gas liquids: prototype development and full-scale testing, United States Department of Energy, 2015.
- [2] Global Data, Global ethylene industry outlook to 2023 – capacity and capital expenditure forecasts with details of all active and planned plants, 2019.
- [3] Global Data, Global propylene industry outlook to 2024 – capacity and capital expenditure forecasts with details of all active and planned plants, 2020.
- [4] Y. Gao, L. Neal, D. Ding, W. Wu, C. Baroi, A.M. Gaffney, F. Li, Recent advances in intensified ethylene production – a review, ACS Catal. 9 (2019) 8592–8621.
- [5] P. Jiang, A.M. Farver, Y. Meng, M. Xu, T. Shui, C. Sun, T. Wu, Energetic, economic and carbon emission studies of bio-olefin production via indirect steam gasification process, Energy 187 (2019).
- [6] S.J. Avedado, S. Jhoan, J.S. Pinzón, A. Orjuela, Comparative assessment of different intensified distillation schemes for the downstream separation in the oxidative coupling of methane (OCM) process, Chem. Eng. Process.: Process Intensif. 158 (2020).
- [7] Ogundipe, C. Simulation and sustainability analysis of the methanol to olefins (mto) and steam cracking of ethane processes for ethylene production. Tese (Master of Science Chemical Engineering) – Texas A&M University-Kingsville, 2020.

- [8] P.A. Reyniers, L.A. Vandewalle, S. Saerens, P. Smeets, G.H. Marin, K.M. Van Geem, Techno-economic analysis of an absorption based methanol to olefins recovery section, *Appl. Therm. Eng.* 115 (2016) 477–490.
- [9] A.P. Ortiz-Espinoza, M.M.B. Noureldin, M.M. El-Halwagi, A. Jiménez-Gutiérrez, Design, simulation and techno-economic analysis of two processes for the conversion of shale gas to ethylene, *Comput. Chem. Eng.* 107 (2017) 237–246.
- [10] A.C. Dimian, C.S. Bildea, Energy efficient methanol-to-olefins process, *Chem. Eng. Res. Des.* 131 (2010) 41–54.
- [11] IEA - International energy agency, *Track. Ind. - Energy* (2023).
- [12] T.J. Mathew, S. Narayanan, A. Jalan, L. Matthews, H. Gupta, R. Billimoria, C. S. Pereira, C. Goheen, M. Tawarmalani, Advances in distillation: significant reductions in energy consumption and carbon dioxide emissions for crude oil separation, *Joule* 6 (2022) 2500–2512.
- [13] A.A. Kins, R. Smith, Rethinking energy use in distillation processes for a more sustainable chemical industry, *Energy* 203 (2020).
- [14] X. Qian, S. Jia, S. Skogestad, X. Yuan, Y. Luo, Model predictive control of reactive dividing wall column for selective hydrogenation and separation of C3 stream in ethylene plant, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (36) (2016) 9738–9748.
- [15] W. Gao, Y. Hu, X. Wu, Optimization of MTO olefins separation process, *Adv. Mater. Res.* 785–786 (2013) 1136–1140.
- [16] C. Li, Q. Zhang, J. Xie, J. Fang, H. Li, Design, optimization, and industrial-scale experimental study of a high-efficiency dividing wall column, *Sep. Purif. Technol.* 247 (2020).
- [17] F.I. Gómez-Castro, J.G. Segovia-Hernández, Salvador Hernández, C. Gutiérrez-Antonio, A. Briones-Ramírez, Dividing wall distillation columns: optimization and control properties, *Chem. Eng. Technol.* 31 (2008) 1246–1260.
- [18] C. Bravo-Ordoñez, J.G. Segovia-Hernández, C. Gutiérrez-Antonio, A.L. Durán, A. Bonilla-Petriciolet, A. Briones-Ramírez, Extractive dividing wall column: design and optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010).
- [19] G. Xiaolong, L. Botong, Y. Xigang, L. Yiqing, Yu. Kuo-Kaong, Application of the dividing wall column to olefins separation in fluidization methanol to propylene (FMTF) process, *Chin. J. Chem. Eng.* 25 (2017) 1069–1078.
- [20] L.M. Julián-Durán, A.P. Ortiz-Espinoza, M.M. El-Halwagi, A. Jiménez-Gutiérrez, Techno-economic assessment and environmental impact of shale gas alternatives to methanol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 2838–2844.
- [21] H.V. Vora, T.L. Marker, P.T. Barger, H.R. Nilsen, S. Kvite, T. Fuglerud, Economic route for natural gas conversion to ethylene and propylene, *Fluid. Surf. Sci. Catal.* 107 (1997) 87–98.
- [22] V.M. Ehlinger, K.J. Gabriel, M.R.N. Noureldin, M.M. El-Halwagi, Process design and integration of shale gas to methanol, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 30–37.
- [23] M.R. Gogate, Methanol-to-olefins process technology: current status and future prospects, *Fit. Sci. Technol.* (2019) 559–565.
- [24] W.L. Luyben, Alternative control structures for distillation columns with partial condensers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (20) (2004).
- [25] V. Kumar, A. Anand, N. Kalitha, Design and control of a vapour recompression C₃ splitter, *Chem. Eng. Res. Des.* 159 (2020) 410–423.
- [26] W.L. Luyben, High-pressure versus low-pressure auxiliary condensers in distillation vapor recompression, *Comput. Chem. Eng.* 125 (2019) 427–433.
- [27] W.L. Luyben, Estimating refrigeration costs at cryogenic temperatures, *Comput. Chem. Eng.* 103 (2017) 144–150.
- [28] B. Yu, I. Chien, Design and optimization of the methanol-to-olefin process part I: steady-state design and optimization, *Chem. Eng. Technol.* 39 (2016) 1–12.
- [29] S.M. Maubhar, E.G. Barjaktarovic, M.N. Sovilj, Optimization of propylene-propane distillation process, *Chem. Pap.* 58 (2004) 386–390.
- [30] J.R. Alcántara-Avila, F.I. Gómez-Castro, J.G. Segovia-Hernández, K. Sotowa, T. Horikawa, Optimal design of cryogenic distillation columns with side heat pumps for the propylene/propane separation, *Chem. Eng. Process.* 83 (2014) 112–122.
- [31] R. Agrawal, Synthesis of distillation column configurations for a multicomponent separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1059–1071.
- [32] S. Hernández, J.G. Segovia-Hernández, V.R. Ramírez, Thermodynamically equivalent distillation schemes to the Petlyuk column for ternary mixtures, *Energy* 31 (2006) 2176–2183.
- [33] S. Hernández, S. Pereira-Fech, A. Jiménez, V. Rico-Ramírez, Energy efficiency of an indirect thermally coupled distillation sequence, *Can. J. Chem. Eng.* 81 (2003).
- [34] O. Annakou, P. Missey, Rigorous comparative study of energy integrated distillation schemes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1877–1885.
- [35] F.B. Petlyuk, *Distillation Theory and its Application to Optimal Design of Separation Units*, Cambridge University Press, 2004.
- [36] N. Saxena, N. Mall, S. Sarpute, Study of thermally coupled distillation systems for energy-efficient distillation, *Sādhanā* 42 (2017) 119–128.
- [37] A. Di Pretoro, F. Ciranna, M. Fedeli, X. Joula, L. Montastruc, F. Manenti, A feasible path based approach for dividing wall column design procedure, *Comput. Chem. Eng.* 149 (2021).
- [38] C. Triantafylou, R. Smith, The design and optimization of fully thermally coupled distillation columns, *Trans. Inst. Chem. Engineers* 70 (1992) 118.
- [39] M. Errico, B. Hong, G. Tola, I. Turunen, A method for systematic synthesis of multicomponent distillation systems with less than N-1 columns, *Chem. Eng. Process.* 48 (2009) 907–920.
- [40] W.L. Luyben, *Principles and Case Studies of Simultaneous Design*, John Wiley & Sons, New York, 2011.
- [41] R. Turton, R.G. Bailie, W.B. Whiting, J.A. Shaeiwitz, D. Bhattacharyya, *Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes*, 4th ed., Prentice Hall, 2012.
- [42] C.C. Christopher, A. Dutta, S. Farooq, I.A. Karim, Process synthesis and optimization of propylene-propane separation using vapor recompression and self-heat recuperation, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2017).
- [43] K.M. Guthrie, Data and techniques for preliminary capital cost estimating, *Chem. Eng.* (1969).
- [44] K.M. Guthrie, *Process Plant Estimating Evaluation and Control*, Craftsman Book Co., Solana Beach, CA, 1974.
- [45] C. Li, Q. Zhang, J. Xie, J. Fang, H. Li, Design, optimization, and industrial-scale experimental study of a high efficiency dividing wall column, *Sep. Purif. Technol.* 247 (2020).
- [46] Lan-Yi Sun, Xing Wu Chang, Cai-Xia Qi, Qing-Song Li, Implementation of ethanol dehydration using dividing wall heterogeneous azeotropic distillation column, *Sep. Sci. Technol.* 46 (2011) 1365–1375.
- [47] D. Gao, X. Qiu, Y. Zhang, F. Liu, Life cycle analysis of coal based methanol-to-olefins processes in China, *Comput. Chem. Eng.* 109 (2018) 112–118.
- [48] M. Gadalla, Z. Okujie, M. Jobson, R. Smith, Estimation and reduction of CO₂ emissions from crude oil distillation units, *Energy* 31 (2006) 2398–2408.

APÊNDICE 2

Simulação em Aspen Plus

Figura 27 – Hierarquias implementadas em Aspen Plus para as etapas STM, MTO e SEP.

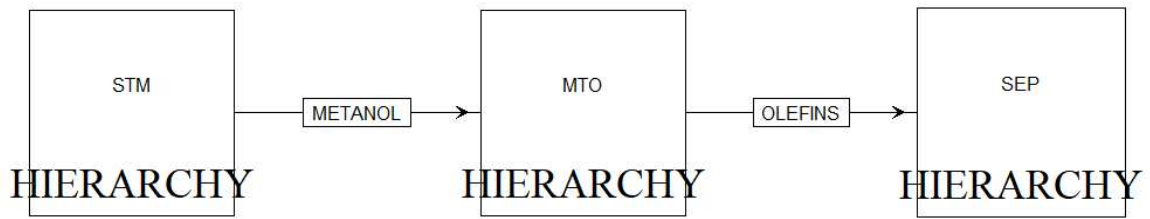


Figura 28 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Base para a seção STM.

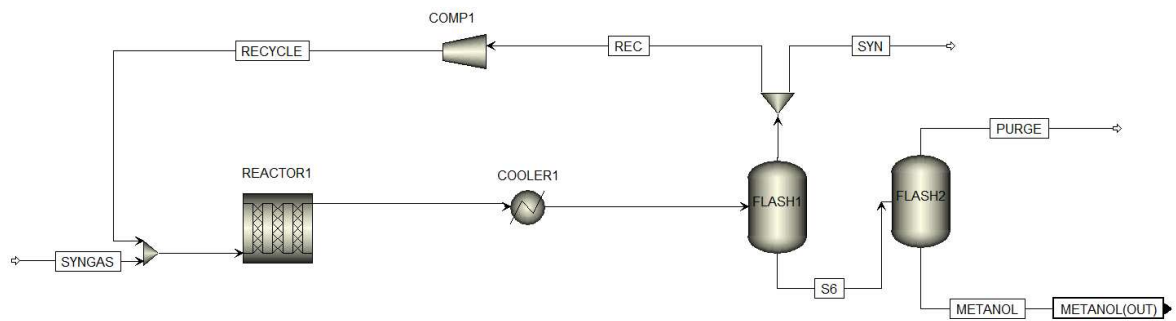


Figura 29 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Alternativo para a seção STM.

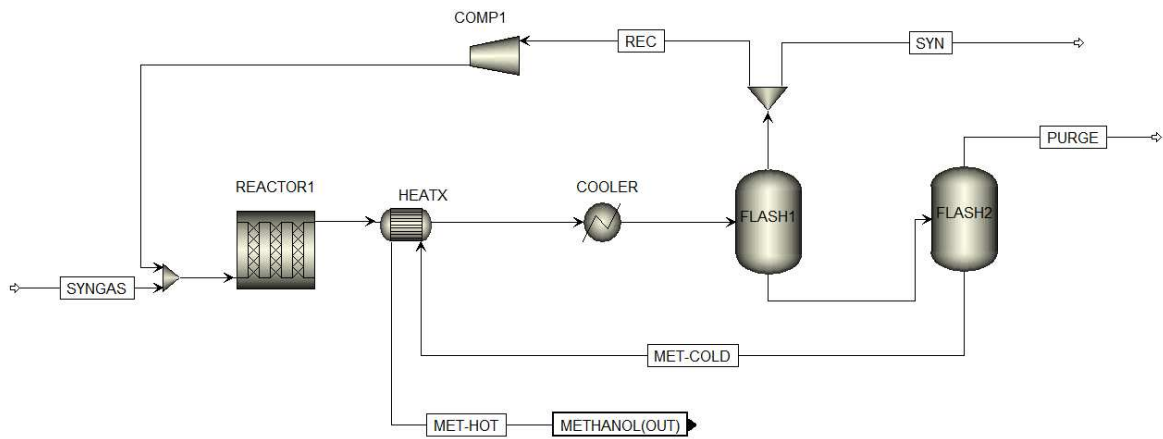


Figura 30 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Base para a seção MTO.

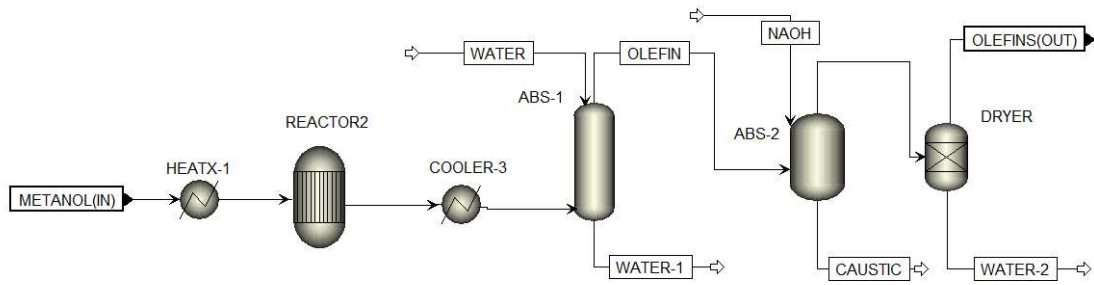


Figura 31 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Alternativo para a seção MTO.

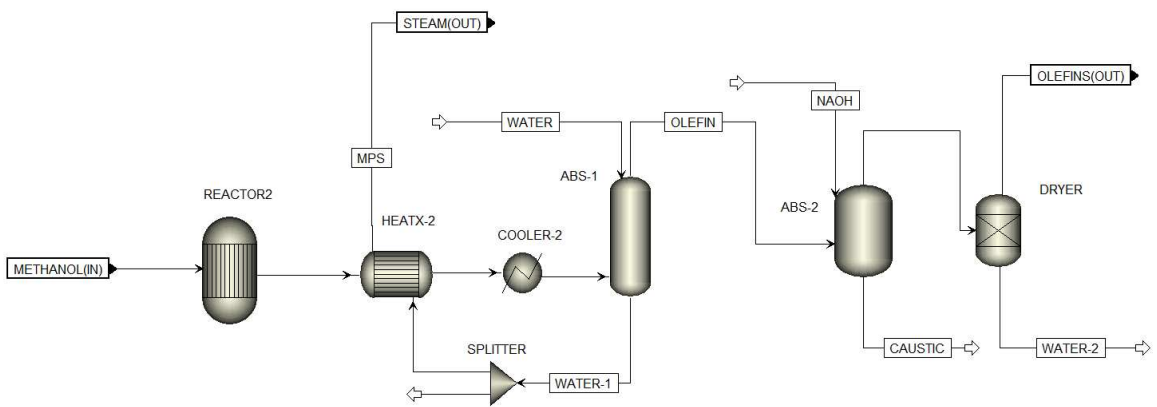


Figura 32 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Base para a seção de separação.

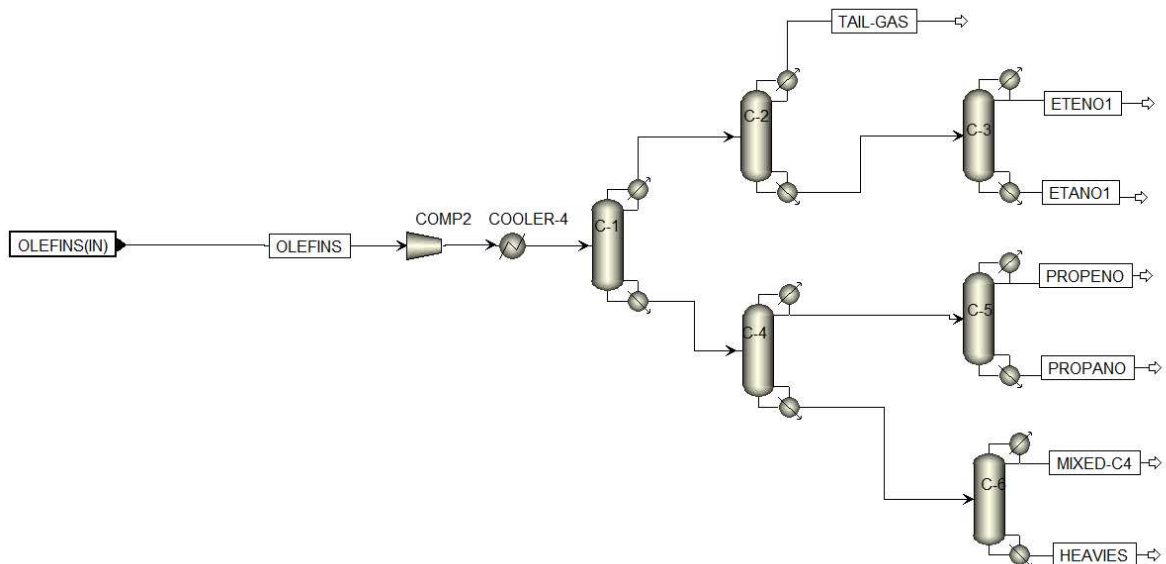


Figura 33 – Fluxograma em Aspen Plus do esquema Intensificado 1 para a seção de separação.

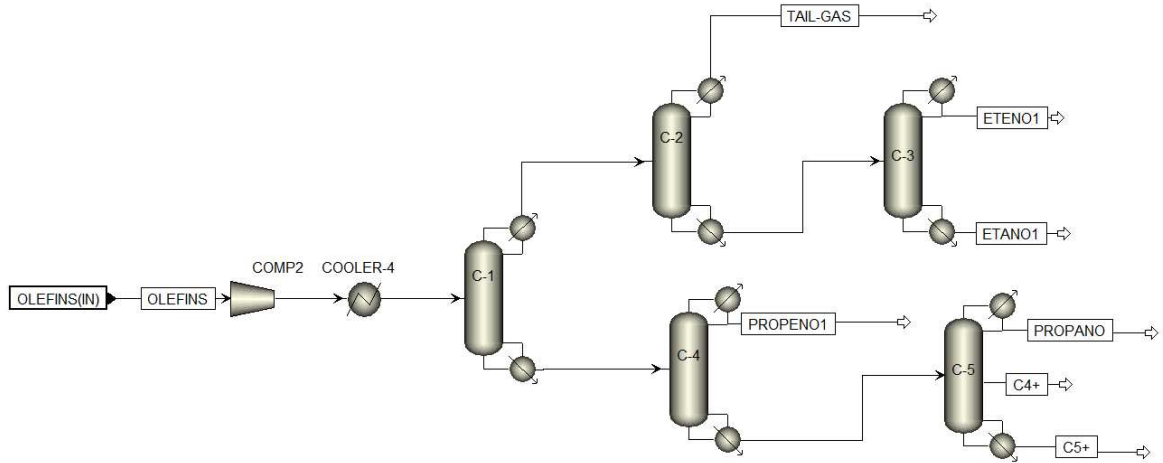


Figura 34 – Fluxograma em Aspen Plus do esquema Intensificado 2 para a seção de separação.

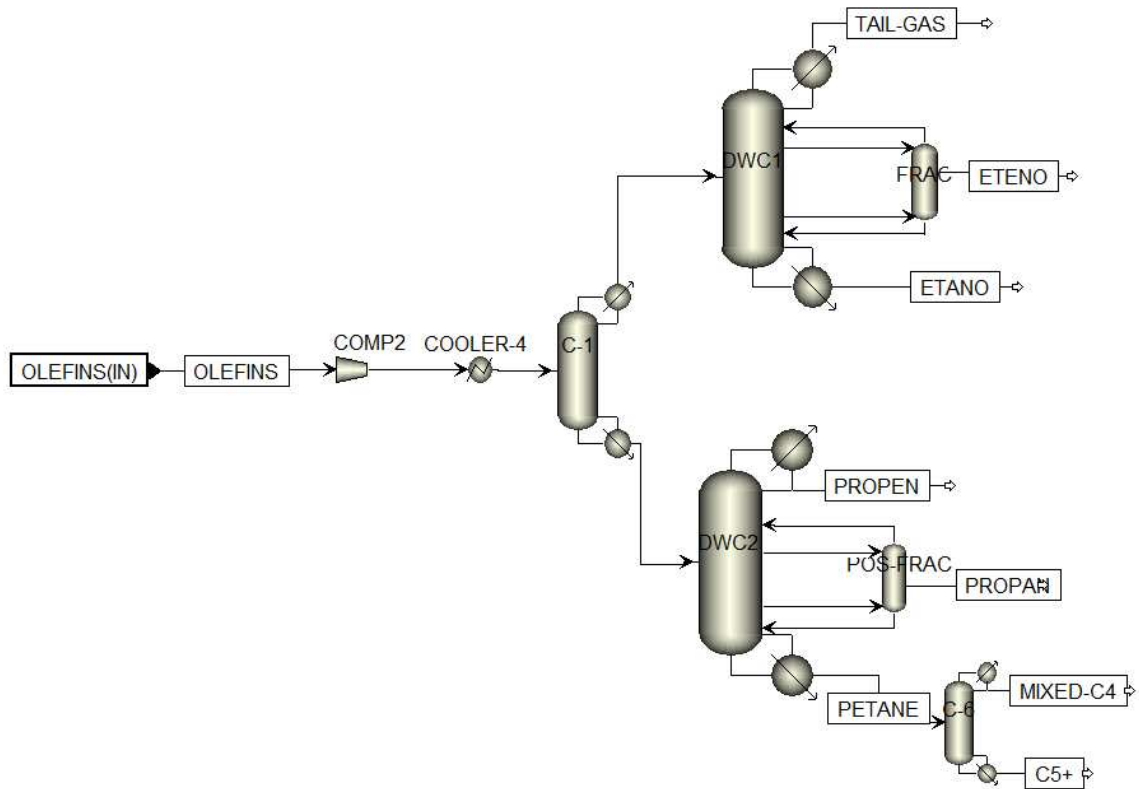


Figura 35 – Fluxograma em Aspen Plus do Design Alternativo para a seção de separação.

