

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DE GÁS
NATURAL COM TECNOLOGIAS COMBINADAS EM MEMBRANAS**

**MPM – MODELO DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS
SPM – SIMULADOR DE PERMEAÇÃO EM MEMBRANAS**

Autores

Prof. José Luiz de Medeiros (EQ/UFRJ) - Coordenador UFRJ

Tel. 2562-7535, jlm@eq.ufrj.br

Prof^a Ofélia Queiroz Fernandes Araújo (EQ/UFRJ)

Tel. 2562-7535, OFELIA@eq.ufrj.br

Eng^a Betina Maciel Versiani (EQ/UFRJ)

Tel. 2562-7535, betina_versiani@hotmail.com



Julho de 2008

Resumo

Este trabalho contém os principais resultados do Projeto Contact na Fase 1 de seu Cronograma. Em essência foi modelado o problema de Permeação Diferencial de Gases em módulos de membranas micro-porosas. Apenas a configuração *Hollow-Fiber* foi enquadrada. Para unidades *Spiral Wound* os resultados aqui gerados são passíveis de conversão via procedimentos simples disponíveis na Literatura. A opção pelo enquadramento em *Hollow-Fiber* decorreu da clara noção de que no contexto de Gás Natural esta é a configuração preferida pelas indústrias de produção de gás em plantas *offshore*.

A Modelagem de Permeação em Membranas aqui desenvolvida, denominada MPM, é rigorosa dos pontos de vista da Termodinâmica, Mecânica de Fluidos, Transferência de Calor e Transporte em Membranas Micro-Porosas. O contexto é multicomponente com espécies químicas reais. Forças motrizes de permeação são expressas em termos de fugacidades das espécies respectivas. Fluxos são calculados a partir de valores de Permeâncias da Literatura obtidos para 7 membranas de perfil comercial. A abordagem termodinâmica rigorosa do modelo MPM permite robustez, confiabilidade e desempenho numérico em qualquer valor de pressão, temperatura e composição do gás a ser tratado por permeação.

Com respeito ao Cálculo de Propriedades Termodinâmicas utiliza-se comportamento de fluido compressível real via Equações Cúbicas de Estado como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. Neste contexto, propriedades como Entalpias, Densidades, Fugacidades, Capacidades Caloríficas, Entropias, Velocidade do Som, Derivadas da Densidade com Temperatura e Pressão, e outras, são calculadas rigorosamente para ambas as fases – Permeado (L) e Retentado (V).

Os escoamentos de ambas as fases envolvidas – Permeado (L) e Retentado (V) – são considerados Compressíveis Completos em Dimensão 1, com fatores de atrito generalizados via Equação de Churchill.

As equações resolvidas em MPM são equações diferenciais ao longo da dimensão característica do contactor, referentes a:

- Balanço Estacionário de Massa para todas espécies presentes em cada fase (L e V);
- Balanço Estacionário de Momentum em cada fase (L e V);
- Balanço Estacionário de Energia Completo em cada fase (L e V).

As principais simplificações decorrem da adoção de hipóteses de regime estacionário e unidimensionalidade espacial ao longo do contactor de membrana.

O Produto deste Trabalho consiste no Simulador de Permeação em Membranas denominado SPM.

SPM foi projetado para aplicações em engenharia de permeação, contando com:

- Banco de Dados de 7 Membranas de Perfil Comercial;
- Banco de Dados de 40 Espécies Reais e mais de 400 Espécies pré-Configuradas por Método de Contribuição de Grupos de Joback;
- Modelos Termodinâmicos Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

As especificações de processo necessárias a SPM são:

- Temperatura, Pressão, Composição e Vazão da Alimentação de Gás no Módulo de Permeação;
- Pressão de Descarga do Permeado;
- Dados Geométricos do Equipamento : Comprimento e Diâmetro do Casco;
- Geometria das Fibras: Comprimento e Diâmetros Externo e Interno;
- Número de Fibras no Casco e Número de Módulos na Bateria.

Com SPM foram gerados resultados de simulação para 4 cenários de permeação de interesse da PETROBRAS, sendo 3 cenários de tratamento de Gás Natural e 1 cenário de separação de gás de exaustão de turbinas a gás.

1. Revisão Bibliográfica

CO₂ é um contaminante do gás natural que deve ter seu teor reduzido para níveis normalmente inferiores a 2% antes de sua comercialização, com várias finalidades, tais como:

- Minimizar o potencial de ocorrência de corrosão em dutos metálicos de transporte do gás;
- Atender critérios de poder calorífico para comercialização de gás natural como combustível;
- Minimizar o potencial de liberação atmosférica de CO₂ como contribuinte para agravamentos climáticos.

Antes da introdução de operações de separação via módulos de permeação em membranas, a tecnologia padrão para abate de CO₂ consistia em operações de absorção em soluções aquosas de etanolaminas.

Esta tecnologia envolve duas colunas de pratos ou recheio em série: a Coluna de Absorção propriamente dita e a Coluna de Regeneração do solvente. Apesar de tradicionais e confiáveis, os processos de absorção em colunas de etanolaminas apresentam algumas dificuldades, tais como:

- Geralmente, 1% do CH₄ tratado é perdido com a corrente de *vent* da Coluna Regeneradora, juntamente com parte da solução absorvente;
- Outros 1-4% são consumidos para fornecer calor para o refeedor da regeneradora (Baker e Lokhandwala, 2008);
- Há forte potencial para ocorrência de corrosão nas unidades;
- A taxa de recirculação de solvente, a torre de Regeneração (esgotamento), as bombas e os trocadores de calor de uma planta de amina crescem em proporção à massa de CO₂ a ser removida, sendo relativamente independentes do volume de gás tratado.

Estes fatores significam que uma planta projetada para tratar 20 milhões de scf/dia de um gás contendo 5% de CO₂ teria um custo apenas levemente superior ao de uma planta projetada para tratar 5 milhões de scf/dia de um gás contendo 20% de CO₂ (Baker e Lokhandwala, 2008).

As plantas de permeação em membranas, por outro lado, podem tratar gases de alta concentração de forma mais eficiente. Uma planta de permeação projetada para tratar 5 milhões de scf/dia de um gás contendo 20% de CO₂ teria a metade do tamanho de uma planta projetada para tratar 20 milhões de scf/dia de um gás contendo 5% de CO₂. Conseqüentemente, segundo os autores, as plantas com membrana são preferidas para aplicações de alta concentração de CO₂, enquanto as plantas de aminas seriam mais adequadas para gas com baixa concentração de CO₂.

Baker e Lokhandwala (2008) também concluem que plantas de permeação em membranas são mais simples e geralmente são preferidas para processar pequenas quantidades de gás. As plantas de absorção com etanolaminas, por outro lado, requerem maior monitoração.

A Figura 1.1 resume as recomendações dos autores, que alertam para características específicas de algumas aplicações que poderiam modificar as recomendações da Figura 1.1. Por exemplo, as unidades de permeação em membranas são fortemente favorecidas para tratar gás natural em plataformas *offshore* de produção.

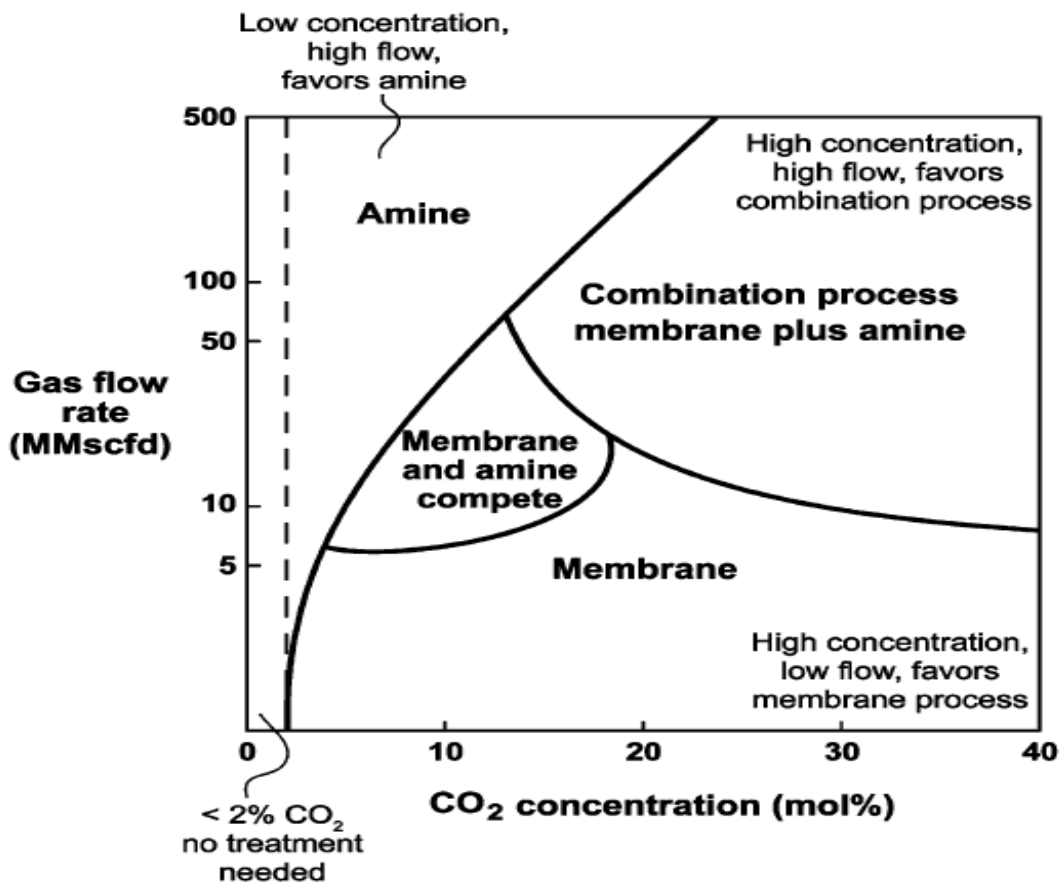


Figura 1.1. Diagrama para Seleção de Tecnologia de Captura de CO₂
Efeitos da Vazão de Gás e da Concentração de CO₂ na
Seleção da Tecnologia de Separação.
Fonte: Baker e Lokhandwala (2008)

1.1. Tratamento de Gás Natural

Metano é o componente principal do gás natural com teores típicos de 75%-90%, sendo o restante etano, propano, butano, além de 1%-3% de hidrocarbonetos mais pesados. Adicionalmente, o gás natural contém gases inorgânicos como H₂O, CO₂, N₂ e H₂S (Baker e Lokhandwala, 2008).

Para enquadramento nas especificações de transporte e comercialização, o gás natural requer tratamento que no mínimo corresponde à remoção de hidrocarbonetos mais pesados (condensado) e de água para minimizar o potencial de formação de hidratos. A Figura 1.2. apresenta um breve resumo a respeito da cadeia de tratamento do gás natural.

De acordo com Baker e Lokhandwala, o processamento de gás natural é a maior aplicação de separação de gases industriais. Ainda segundo os autores, atualmente os processos de permeação em membranas detêm apenas 5% deste mercado, sendo este percentual concentrado na remoção de CO₂, competindo diretamente com a tecnologia de absorção-esgotamento em colunas, já bem estabelecida.

Os principais fornecedores de membranas para sistemas de separação de gás natural estão listados na Tabela 1.1, enquanto os custos correspondentes são apresentados na Tabela 1.2.

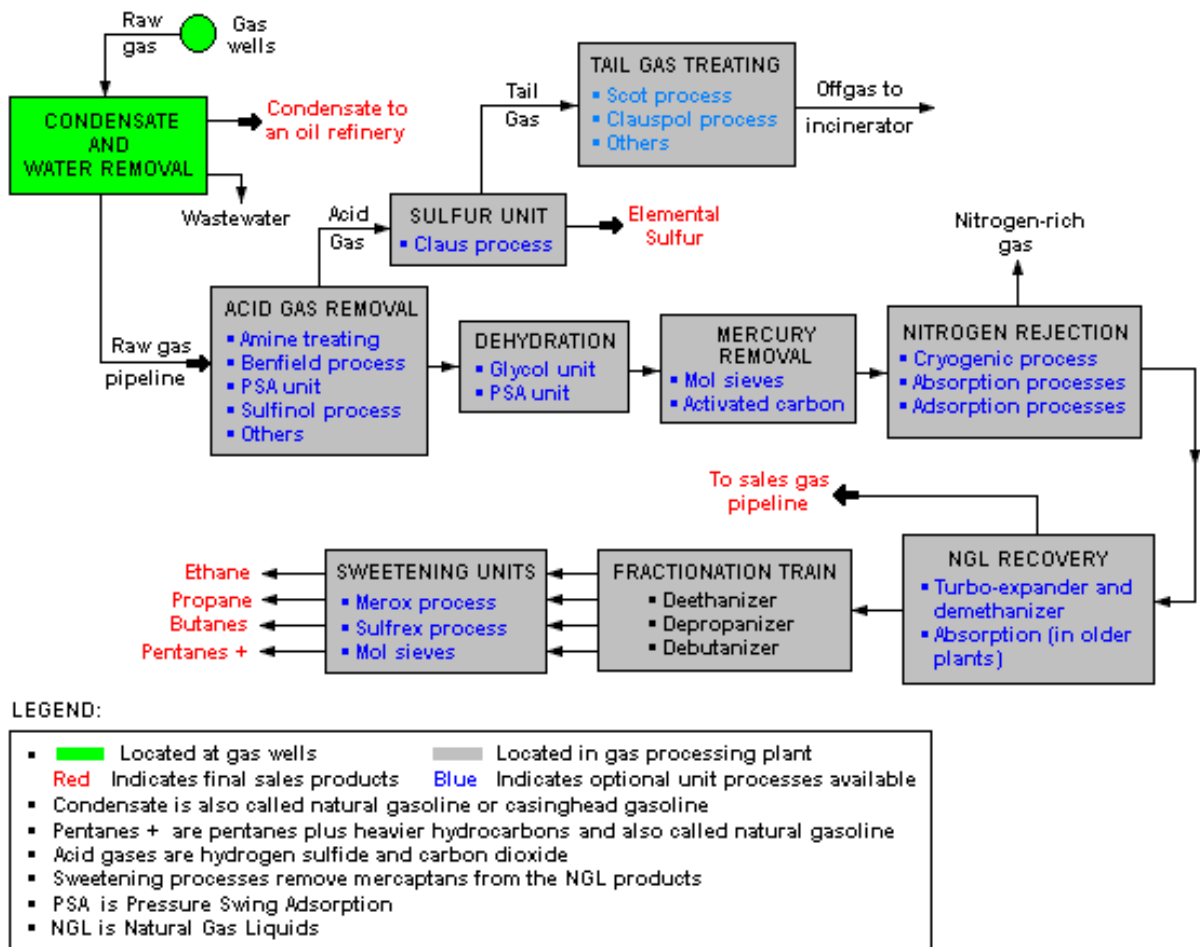


Figura 1.2 : Processamento de Gás Natural
 Fonte: http://en.wikipedia.org/wiki/Natural_gas_processing

Com respeito à utilização de tecnologias de permeação diferencial em membranas, para tratamento de gás natural, são comuns as aplicações com:

- Feixe de fibras ocas (Hollow-Fiber);
- Folhas planas enroladas em espiral (Spiral-Wound).

A separação é obtida graças à combinação de dois fatores:

- Diferencial dos potenciais de permeação (i.e. fugacidades) das espécies no gás em permeação;
- Seletividade da membrana associada ao diferencial de permeância das espécies na membrana em questão.

As correntes de gás natural são multicomponentes, dos quais alguns (água, CO₂, C₄₊ e aromáticos) podem degradar e plastificar a membrana. Estas correntes podem também arrastar óleo, partículas pequenas e vapores de hidrocarbonetos que podem facilmente acumular sobre a superfície da membrana afetando-a.

Baker e Lokhandwala (2008) apontam que o gás é tratado em pressões de 30-60 bar e que, nestas pressões, a permeância geralmente superior das folhas planas de membranas configuradas como módulos *Spiral-Wound*, pode compensar o seu custo mais elevado, em comparação aos módulos *Hollow-Fiber*, não havendo um quadro claro de qual seja a configuração superior.

Tabela 1.1. Principais produtos de membranas para sistemas de separação de gás natural e respectivos fabricantes

Produto	Fabricante	Separação Principal	Tipo de Módulo	Material
Medal	Air Liquide	CO ₂	Fibra oca	Polimida
W.R. Grace	W.R. Grace	CO ₂	<i>Spiral-Wound</i>	Acetato de celulose
Separex	UOP	CO ₂	<i>Spiral-Wound</i>	Acetato de celulose
Cynara	NATCO	CO ₂	<i>Spiral-Wound</i>	Acetato de celulose
ABB/MTR	ABB/MTR	CO ₂ , N ₂ , C ₃₊	<i>Spiral-Wound</i>	<i>Perfluoro polymers silicone rubber</i>
Permea	Air Products	Água	<i>Hollow-Fiber</i>	<i>Polysulfone</i>

Fonte: Baker e Lokhandwala, 2008

Baker e Lokhandwala (2008) observam uma tendência na separação de gases comerciais com unidades de membranas em direção ao uso de membranas compostas. Nestas uma membrana anisotrópica é usada como suporte altamente poroso, fornecendo a resistência mecânica requerida. Sobre este suporte é colocada uma fina camada de material denso permeo-seletivo (tipicamente com

espessura de 0,2-1,0 μm) para realizar a separação. Membranas de fibra oca e *spiral-wound* podem ser fabricadas desta forma composta.

Tabela 1.2. Custos típicos de membranas em módulos *Spiral-Wound* com 8 in de diâmetro configurados em *Skids*^a

Unidade	Custo Típico (\$/m ² de membrana)	
	Separação de gás (vasos e componentes de aço)	Osmose reversa (vasos de fibra de vidro, componentes em plástico)
Membrana	20	5
Membrana em <i>Spiral-Wound</i>	100	10-15
Módulo de membranas em um <i>skid</i>	500	30-50

Fonte: Baker e Lokhandwala, 2008

^a *Skids* para membranas de fibra oca de osmose inversa são normalmente mais baratos em termos de área, no entanto a permeância menor destas anula muito desta vantagem.

As membranas compósitas permitem que um material polimérico de alto custo (tipicamente \$1000/kg - \$10000/kg) possa ser usado de forma econômica. Por exemplo, uma membrana Loeb-Sourirajan utiliza ~50g de polímero por m² de membrana, permitindo um custo final de \$50/m² – 500\$/m². Uma membrana compósita usa geralmente uma camada densa de polímero não poroso de apenas 0,2 - 0,5 μm , precisando de menos de 1g de polímero por m² do material.

Wind *et al.* (2004) relatam que dentre as membranas poliméricas vítreas, usadas na purificação de gás natural, as mais comuns são as de acetato de celulose. Sob condições típicas de operação, este material apresenta seletividade CO₂/CH₄ de apenas 12 – 15, bem abaixo do desempenho com pressão de permeado nula (~30). O declínio na seletividade é associado à *plasticização* da membrana por CO₂ e hidrocarbonetos pesados. Por outro lado, as membranas de polímidas apresentam excelente separação CO₂/CH₄ (~40) e têm propriedades mecânicas robustas para tolerar as cargas de gás natural a altas pressões. Contudo, apresentam suscetibilidade à *plasticização*.

1.2. Permeação Diferencial em Membranas

O transporte de gás em membranas poliméricas é governado pela Eq. (1.1) (Baker e Lokhandwala, 2008):

$$N_i = \left(\frac{D_i S_i}{\delta} \right) (\hat{f}_i^V - \hat{f}_i^L) \quad (1.1)$$

onde N_i é o fluxo molar da espécie i , expresso em mol por m^2 e por segundo; δ é a espessura da membrana (m); \hat{f}_i^V é a fugacidade (bar) do componente i no lado da alimentação e \hat{f}_i^L a fugacidade (bar) do componente i no lado do permeado. Note o Leitor que os símbolos V, L são associados neste trabalho às fases de carga e de permeado, respectivamente.

O coeficiente de difusão D_i (m^2/s) é uma indicação da mobilidade da molécula i no material da membrana, enquanto o coeficiente de sorção do gás, S_i , com unidade de mol do componente i por m^3 de membrana e por bar é uma indicação do número de moléculas dissolvidas no material da membrana por unidade de volume e de pressão. O produto $\Pi_i = D_i S_i$ é definido como a permeabilidade da espécie i na membrana, sendo $K_i = \frac{D_i S_i}{\delta}$ a permeância da espécie i (em $mol/m^2 \cdot bar \cdot s$).

O melhor indicador da capacidade de uma membrana de separar dois gases i e j (seletividade) é a relação entre as respectivas permeabilidades ou permeâncias:

$$\alpha_{ij} = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} = \frac{K_i}{K_j} \quad (1.2)$$

Wind *et al.* (2004) apontam que, para separação de mistura de gases, é mais apropriado descrever a força motriz para permeação em termos de diferença de fugacidades (em vez da habitual diferença de pressão parcial) devido ao comportamento de gás não-ideal que as misturas de gás exibem sob alta pressão. Para filmes densos, a permeabilidade acima é definida como o fluxo da espécie normalizado pela força motriz de fugacidade trans-membrana do composto i e a espessura da membrana (Wind *et al.*, 2004):

$$\Pi_i = \left(\frac{N_i \delta}{\hat{f}_i^V - \hat{f}_i^L} \right) \quad (1.3)$$

Os valores de permeabilidade são reportados em Barrers (1 Barrer = 10^{-10} (cc (CNTP) cm/cm² cm Hg s)). O fator de separação é dado em

$$\alpha_{ij} = \frac{Y_i / Y_j}{X_i / X_j} \quad (1.4)$$

onde X_i é a fração molar do componente i no lado da alimentação e Y_i é a fração molar do componente i no lado do permeado.

A relação $\frac{D_i}{D_j}$ na Eq. (1.2) pode ser interpretada como a seletividade de

mobilidade, que indica a facilidade relativa de movimento das moléculas dos componentes i e j , sendo proporcional à relação do tamanho das moléculas que permeiam a membrana. A relação $\frac{S_i}{S_j}$ é interpretada como a seletividade de

sorção, sendo proporcional à capacidade de condensação (ponto de ebulição) relativa dos componentes i e j . A permeabilidade de componentes pelas membranas poliméricas vítreas e poliméricas de borracha está ilustrada na Figura

1.3. Em geral, as membranas vitrificadas separam por tamanho da molécula enquanto as emborrachadas pelo ponto de ebulição.

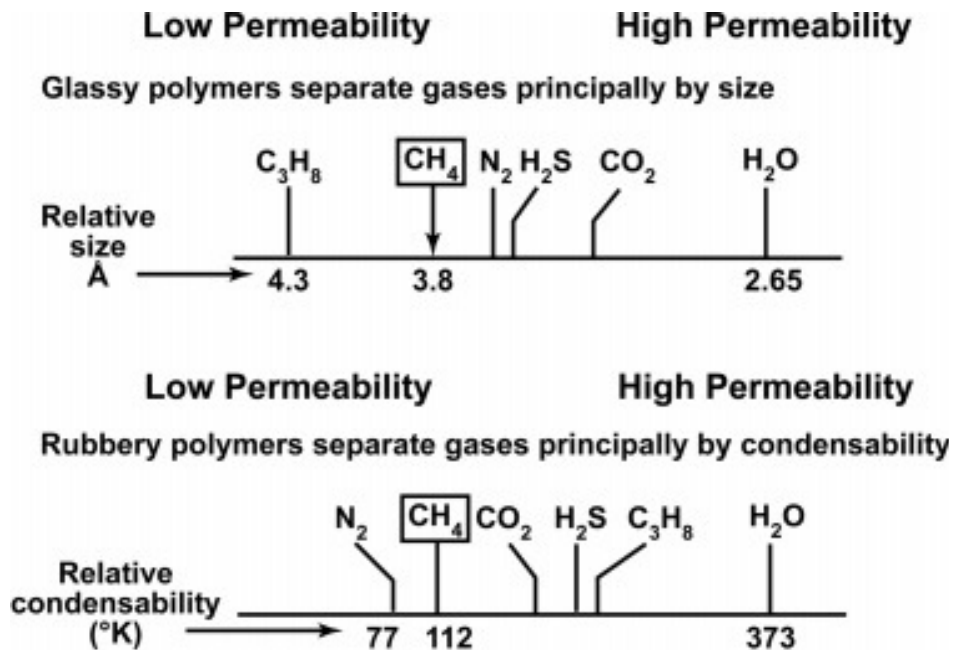


Figura 1.3. Permeabilidade de Membranas a Componentes Típicos de Gás Natural [Fonte: Baker e Lokhandwala (2008)]

Baker e Lokhandwala (2008) concluem que a seletividade $\frac{D_i}{D_j}$ sempre favorece a permeação de moléculas pequenas (e.g., água, com diâmetro cinético de 2,65 Å, e CO₂, com 3,30 Å) em membranas poliméricas porque moléculas maiores (e.g., metano, com diâmetro cinético de 3,80 Å) interagem com mais segmentos da cadeia polimérica do que as moléculas pequenas. Já a seletividade a sorção $\frac{S_i}{S_j}$ favorece a absorção de moléculas mais facilmente condensáveis. Metano, com ponto de ebulição de 113K é menos condensável do que quase todos os outros componentes do gás natural. Assim, a seletividade à sorção favorece os outros componentes.

A seletividade à sorção é relativamente constante para todos os polímeros amorfos. Por outro lado, a magnitude da seletividade de difusão é muito dependente da natureza do polímero, em especial se o polímero está acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea. Se o polímero estiver acima da temperatura de transição vítrea, é possível a ocorrência de movimentos na cadeia polimérica, atribuindo ao polímero características de borracha e elasticidade, o que reduz a importância do tamanho molecular na permeabilidade.

No caso extremo, alertam Baker e Lokhandwala (2008), o polímero é plastificado por componente de baixo peso molecular, o que facilita o movimento da cadeia polimérica, reduzindo a seletividade de mobilidade ($\frac{D_i}{D_j}$ aproxima-se de 1).

Decorre, então, que o método mais adotado para atingir ótima seletividade de mobilidade é pela modificação química do material da membrana. Na prática, a separação de CO₂ é superior em membranas poliméricas vítreas (maximizando-se seletividade a tamanho), enquanto o H₂S (maior e menos condensável do que o CO₂) é mais facilmente separado em membranas poliméricas emborrachadas (que maximiza a seletividade à sorção). Nitrogênio pode ser separado do metano por polímeros vitrificados, mas com baixa seletividade já que a diferença de tamanho é pequena. A Tabela 1.3. apresenta os materiais de membrana mais apropriados para cada separação.

Com referência aos valores de seletividade da Tabela 1.3, Baker e Lokhandwala (2008), mencionam que os valores são baixos em comparação aos reportados na literatura porque estes últimos geralmente tratam a permeabilidade de gases puros. Contudo, a seletividade de misturas de gás a altas pressões, especialmente misturas de gases contendo compostos plastificantes como água, aromáticos BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e hidrocarbonetos pesados, são significativamente inferiores. Um método para comparar desempenho de membranas é o gráfico de Robeson na Fig. 1.4.

Tabela 1.3. Materiais de Membranas versus Composto Permeado

Composto a ser permeado	Categoria preferida para material polimérico	Típico polímero utilizado	Seletividades típicas sobre metano (%) ^a
CO ₂	Vitrificado	Acetato de celulose, polimida, polímero perfluor	10-20
H ₂ S	Emborrachado	Co-polímero éter-amida	20-30
N ₂	Vitrificado Emborrachado	Polímero perfluor Borracha de silicone	2-3 0,3
Água	Emborrachado ou Vitrificado	Vários	>200
Hidrocarb. C ₃₊	Emborrachado	Borracha de silicone	5-20

^a Seletividades são típicas para gás natural a alta pressão.

Fonte: Baker e Lokhandwala (2008)

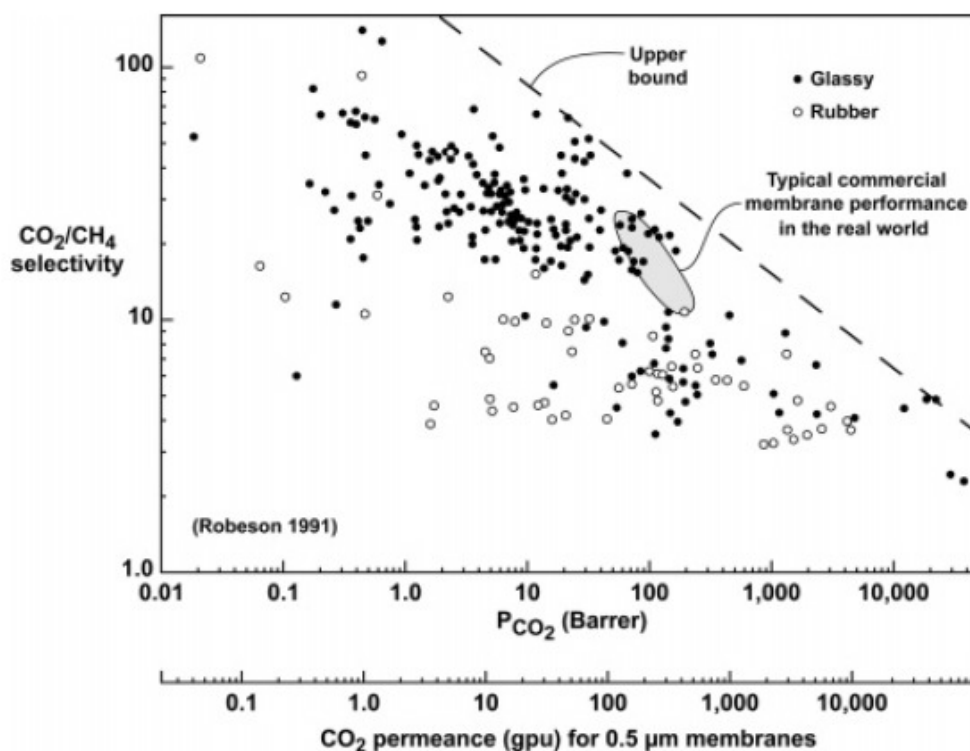


Figura 1.4. Seletividade CO₂/CH₄ versus Permeabilidade
 Fonte: Baker e Lokhandwala (2008)

A linha que liga os polímeros mais seletivos em uma determinada permeabilidade de CO₂ é o limite superior, além do qual não se conhece material de membrana. Geralmente, as membranas comerciais em uso têm 50% do limite superior, refletindo o efeito da água, CO₂ e hidrocarbonetos pesados na seletividade da membrana estimada a partir da razão de permeância de gases puros, diferença atribuída ao fenômeno de *plasticização* da membrana, que tem no CO₂ o seu maior responsável.

Outro efeito adicional é o envelhecimento das membranas. Com o tempo, as cadeias poliméricas lentamente relaxam para uma forma de maior densidade e menor permeabilidade, reduzindo significativamente a permeabilidade da membrana em período de 2 a 5 anos de serviço com gás natural (Baker e Lokhandwala, 2008).

White et al (1995) relatam seletividades para CO₂/CH₄ de até 55 para misturas de gases. A permeabilidade foi reportada depender da concentração de CO₂ e de hidrocarbonetos pesados presentes na corrente de gás natural. A presença de hexano e tolueno corta à metade a seletividade. Os resultados dos autores foram reportados para membranas de polimida, e foram também atribuídos à *plasticização* da membrana (Tabela 1.4).

As membranas de acetato de celulose são menos impactadas pelas impurezas de hidrocarbonetos. As polímidas, segundo os autores, dependem mais de fatores de difusividade do que as de acetato de celulose.

Al-Juaied e Koros (2006) reportam resultados com módulos de membranas de polimida assimétricas de fibra oca na presença e ausência de compostos aromáticos. Sob certas condições, a permeo-seletividade da membrana é pouco afetada enquanto para outros casos, a permeo-seletividade é reduzida em cerca de 20%. Na maioria dos casos, os autores relatam depressão dos fluxos devido a competição entre CO₂, CH₄ e hidrocarbonetos pesados. Estes efeitos foram ainda

mais pronunciados no caso de presença de tolueno. O estudo foi realizado com membranas de polimidas porque estas oferecem altas seletividades e permeabilidades para a separação CO₂/H₂O e alta transição vítrea (T_v > 200°C). A membrana de polimida estudada pelos autores é disponível comercialmente como MATRIMID 5218 (densidade de 1,2 g/cm³).

Segundo os autores, esta membrana apresenta propriedades de permeação e processabilidade (i.e., solubilidade em solventes comuns) que a tornam um candidato para aplicações em separação de gases. Adicionalmente, afirmam que sua resistência mecânica e alta temperatura de transição vítrea tornam-na mais adequada aos ambientes de trabalho mais rigorosos, quando comparadas a outras membranas não-celulósicas como as polissulfonadas. A Tabela 1.5 mostra seletividades desta membrana.

Tabela 1.4. Exposição de membranas de polimida a vapores orgânicos.

Condições do Teste	Π_{CO_2}	Π_{CH_4}	Seletividade (CO ₂ /CH ₄)	Permeabilidade do composto orgânico
Mistura de gás – sem aditivo	56	3,8	14,6	
Mistura de gás – com tolueno	56	5,7	9,7	6,4
Lavagem por dois dias com N ₂	59	3,6	16,2	
Mistura de gás – com hexano	87	10,2	16,6	11,9
Lavagem por um dia com N ₂	69	4,1	16,6	

Unidade de permeabilidade de 10⁻⁶ cm³ (CNTP)/(cm².s.cmHg). Medições feitas com 10% de CO₂ em metano a 1000 psi e 48°C.

Fonte: White et al., 1995.

Al-Juaied e Koros (2006) produziram as membranas de fibra oca em laboratório pelo método de inversão de fases, com diâmetro interno de 100 µm e diâmetro externo de 250 µm, conforme esquematizado na Figura 1.5 e Tabela 1.5.

Tabela 1.5. Permeabilidades em Matrimid® 5218 a 25°C.

Π_{O_2} (Barrer)	1,32
Π_{N_2} (Barrer)	0,183
Π_{He} (Barrer)	22,5

1 Barrer = $10^{-10}(\text{cm}^3 \text{ (CNTP)} / \text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$

Fonte: Al-Juaied e Koros (2006)

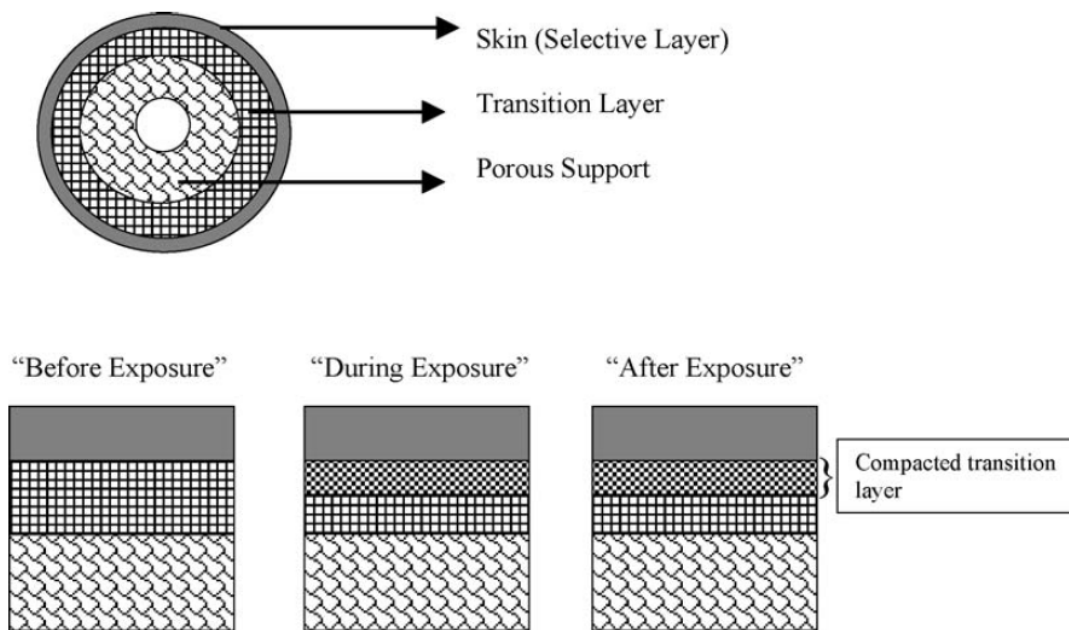


Figura 1.5. Esquema da membrana de fibra oca, antes, durante e após a exposição às misturas de teste. Fonte: Al-Juaied e Koros (2006)

Para permeação com gases puros, os autores reportam os valores da Tabela 1.6.

Tabela 1.6. Permeação de gases na membrana de fibra oca a 25°C.

α_{O_2/N_2}	7,1
α_{He/N_2}	126
K_{O_2} (GPU)	3,10
K_{N_2} (GPU)	0,45
K_{He} (GPU)	57

1 GPU = $10^{-6}(\text{cm}^3 \text{ (CNTP)} / \text{cm}^2 \text{ s cm Hg})$, Fonte: Al-Juaied e Koros (2006)

A Tabela 1.7 apresenta os resultados para misturas de gases após envelhecimento, sob temperatura ambiente durante 42 dias, incluindo-se as mudanças em permeância da membrana assimétrica de fibra oca MATRIMID. A Figura 1.6 mostra resultados de permeância por Al-Juaied e Koros (2006).

Tabela 1.7. Alterações na permeância de N₂, O₂ e He na membrana MATRIMID após 43 dias de envelhecimento a temperatura ambiente.

Tempo (dias)	K			α	
	N ₂	O ₂	He	He/N ₂	O ₂ /N ₂
0	0,96	6,52	96,0	100	6,8
42	0,70	5,58	95,7	137	8,0

Fonte: Al-Juaied e Koros (2006)

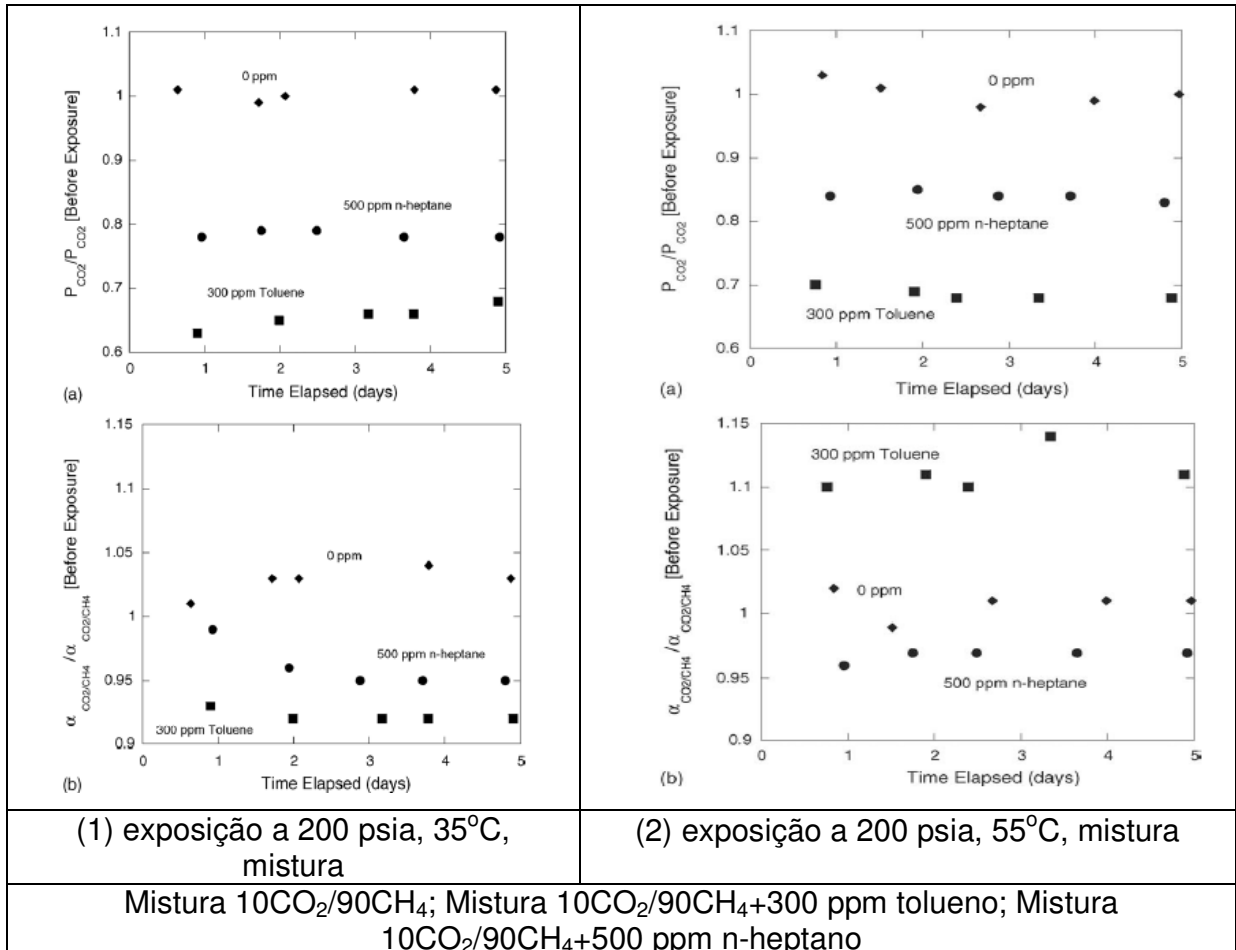


Figura 1.6. Comparação de: (a) permeabilidade de CO₂, e (b) seletividade CO₂/CH₄. Fonte: Al-Juaied e Koros (2006)

1.3. Separação de CO₂ de Gás de Combustão

Segundo Carapellucci e Milazzo (2004), a separação com membranas poliméricas, é pouco recomendada para a captura de CO₂ de gás exausto de turbinas em termoelétricas. Isto decorre da alta relação ar-combustível, que produz gases de combustão com baixa concentração de CO₂.

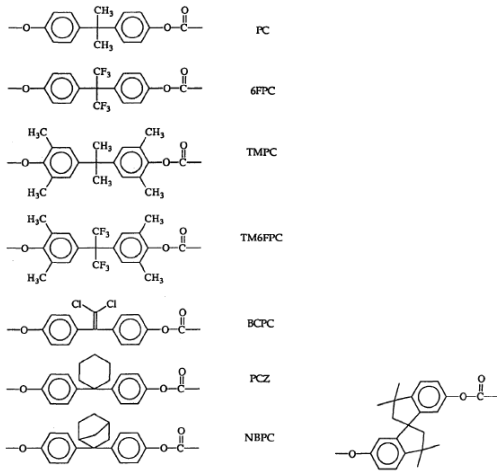
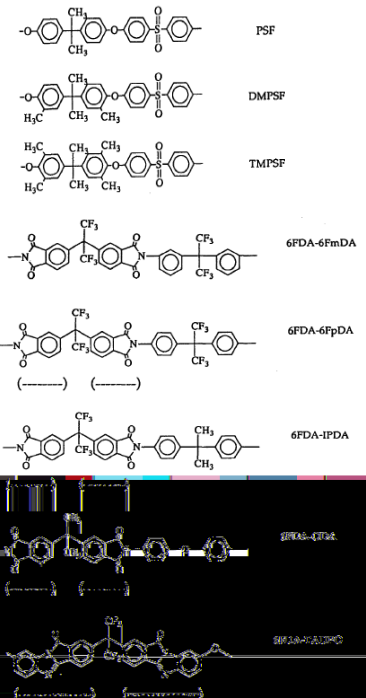
Este cenário exige que a força motriz para a permeação seletiva seja fornecida pela compressão da corrente oriunda da combustão, havendo obviamente forte penalidade econômica. A demanda de energia para compressão pode ser reduzida introduzindo-se um trocador de calor entre o gás a ser comprimido e o gás residual, resfriando-se o primeiro e reduzindo-se a temperatura média (e a potência requerida) de compressão.

Nos cálculos de viabilidade econômica, Carapellucci e Milazzo admitem uma planta NGCC (*natural gas combined cycle*) com emissão de 100gCO₂/kWh, correspondendo a uma eficiência de 48%. Os autores concluem que, apesar do dimensionamento desta aplicação ser relativamente maior que os unidades de separação por membranas projetados para outros fins, o sistema é tecnicamente viável.

1.4. Membranas Poliméricas

Estruturas químicas de algumas membranas poliméricas são revistas brevemente na Tabela 1.8.

Tabela 1.8 Estrutura Química de Membranas Poliméricas

Estrutura Policarbonato	Estrutura Polissulfônica
 <p>PC</p> <p>6FPC</p> <p>TMPC</p> <p>TM6FPC</p> <p>BCPC</p> <p>PCZ</p> <p>NBPC</p> <p>SBIPC</p>	 <p>PSF</p> <p>DMPSF</p> <p>TMPSF</p> <p>6FDA-6FmDA</p> <p>6FDA-6FpDA</p> <p>6FDA-IPDA</p>

Fonte: Koros et al. , 1992.

1.5. Análise de Custos de Permeação

Ho e Wiley (2005) afirmam que sistemas de remoção de CO₂ baseados em membranas podem ser eficientes do ponto de vista econômico além de apresentarem baixo custo de manutenção. Os autores analisam o efeito de características da membrana e parâmetros de operação no custo de captura usando modelos econômicos próprios para qualquer combinação fonte-sorvedouro de CO₂.

A análise de custo-benefício dos autores indicou que o seqüestro de gases de alta pureza é dominado pelos custos de compressão, que podem ser superados pelo uso de membranas de alta seletividade acopladas com característica de permeabilidade para reduzir a pressão trans-membrana requerida.

Segundo os autores, estudos anteriores indicavam um custo de processos com membrana 30% superior ao processo de absorção com aminas, primariamente devido a:

- Alto custo de compressão de gás de chaminé de baixa pressão; e
- Permeado de alta pureza, que requeria múltiplos estágios de permeação.

No estudo, os autores assumem que o gás foi pré-tratado, estando isento de água, NO_x, SO_x e H₂S. As Tabelas 1.9 e 1.10 resumem as condições adotadas por Ho e Wiley (2005).

Tabela 1.9. Condições do Estudo de Ho e Wiley (2005): Condições da Alimentação

Feed gas condition		500 MW Power Plant (CO ₂ /N ₂)	Natural Gas Processing (CO ₂ /CH ₄)
Flowrate	m ³ /s	500	11.5
Composition	% mol	CO ₂ 14	CO ₂ 10
		N ₂ 80	CH ₄ 90
		O ₂ 6	-
Temperature	°C	93	45
Pressure	bar	1	55

Tabela 1.10. Propriedades de Membranas Poliméricas utilizadas por Ho e Wiley (2005)

Membrane properties	500 MW Power Plant Flue gas (CO ₂ /N ₂)	Natural Gas Processing Feed gas (CO ₂ /CH ₄)
Membrane material	Poly (phenylene oxide) (1)	Cellulose Acetate (7)
CO ₂ permeability (Barrer)	75	
Selectivity	CO ₂ /N ₂ 20	CO ₂ /CH ₄ 20
	CO ₂ /O ₂ 4	-
Membrane temperature (°C)	30	30
Membrane feed pressure (bar)	20	55

Para aumentar-se a concentração de CO₂ no permeado, este é alimentado em um segundo estágio por membranas, após re-compressão, conforme mostrado na Figura 1.7 (Sistema de Membranas com Dois Estágios em Cascata, *TCSM*).

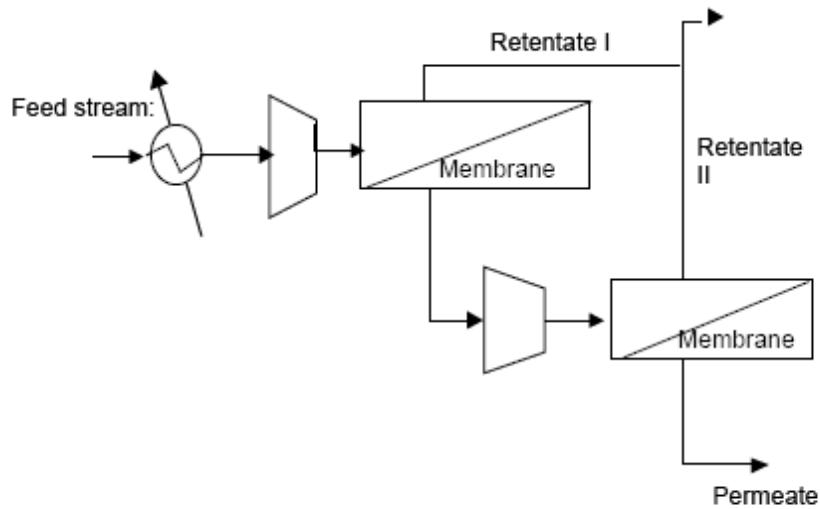


Figura 1.7: Configuração de Permeação com Dois Estágios em Cascata.
 Fonte: Ho e Wiley (2005).

Na análise econômica efetuada, Ho e Wiley (2005) expressam os resultados em US\$ / t CO₂ Evitado:

$$\text{Custo de CO}_2 \text{ Evitado} = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{I_i + O_i}{(1 + d/100)^i}}{\sum_{i=1}^n \frac{[CO_2 \text{ Evitado}]}{(1 + d/100)^i}} \quad (1.5)$$

Onde I_i , O_i são os custos de capital e operacional (em milhões de dólares) no ano i ; d é a taxa de depreciação (% ao ano) e $[CO_2 \text{ Evitado}]$ é a quantidade anual de CO₂ que se deixa de emitir, em milhões de toneladas. As premissas econômicas de Ho e Wiley são mostradas na Tabela 1.11.

Tabela 1.11. Premissas Econômicas de Ho e Wiley (2005).

Discount rate	7 % pa
Cost of external power	20 \$/MWh
Fixed annual operating cost	4% of total Capital Costs
Project life	20 years
Construction period	2 years
Membrane cost	80 \$/m ²

Os resultados dos autores são apresentados na Figura 1.8.

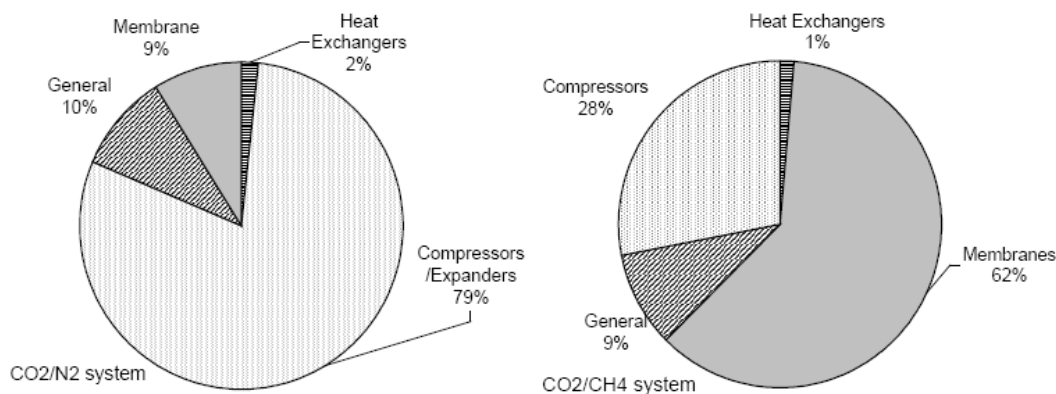


Figura 1.8. Custos Relativos
 Fonte: Ho e Wiley (2005).

Segundo os resultados de Ho e Wiley, resumidos na Figura 1.8 para gases em baixa vazão, como é o caso de gases de chaminé, a maior contribuição de custo de capital está associada à compressão (cerca de 80% do investimento) enquanto a membrana com o seu vaso respondem por apenas 10%.

Por outro lado, para sistemas com membrana destinados a processamento de gás natural, o principal item de investimento é a própria membrana (com 62% do investimento), pois não há custo de compressão da alimentação, que normalmente já vem fornecida em altas pressões. Para enriquecer o permeado, o

permeado rico em CO₂ é re-comprimido e alimentado a um segundo estágio, com custo de cerca de 30% do custo total.

Ho e Wiley verificaram que uma alta permeabilidade do CO₂ reduz a área de membrana necessária para a separação. A permeância, combinação da permeabilidade com a espessura da membrana, pode levar a reduzir os custos de captura de CO₂, conforme mostrado na Figura 1.9.

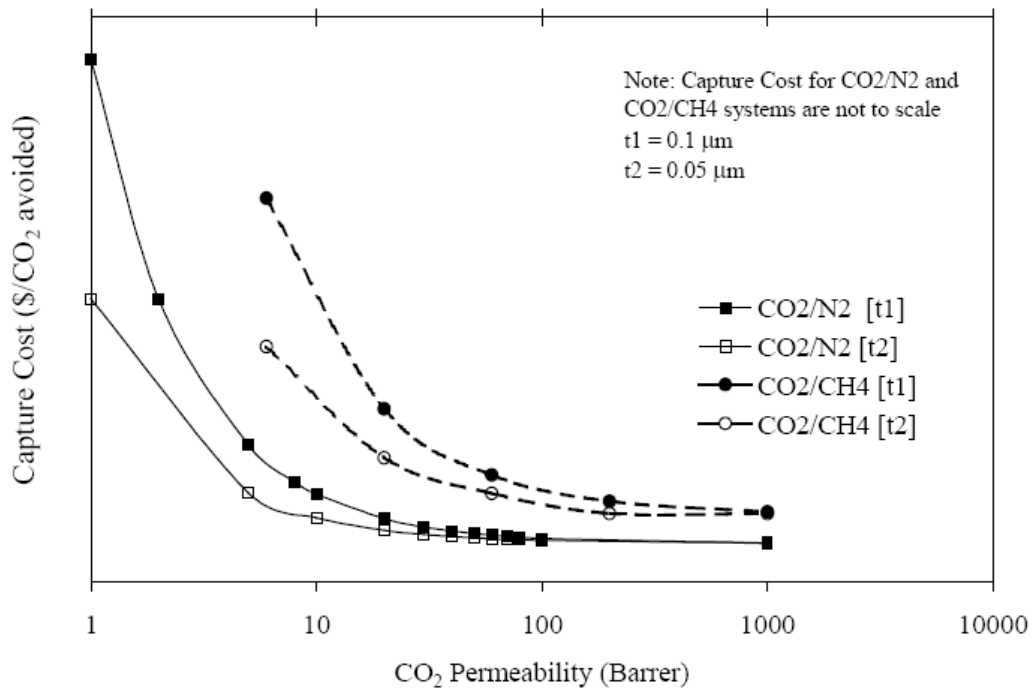


Figura 1.9. Efeito da Permeabilidade e da Espessura (*t*) do Material no Custo de Captura de CO₂ em Sistemas CO₂/N₂ e CO₂/CH₄.

Fonte: Ho e Wiley (2005).

Os efeitos da seletividade na pureza do permeado e no custo de captura são mostrados nas Figuras 1.10 e 1.11, respectivamente.

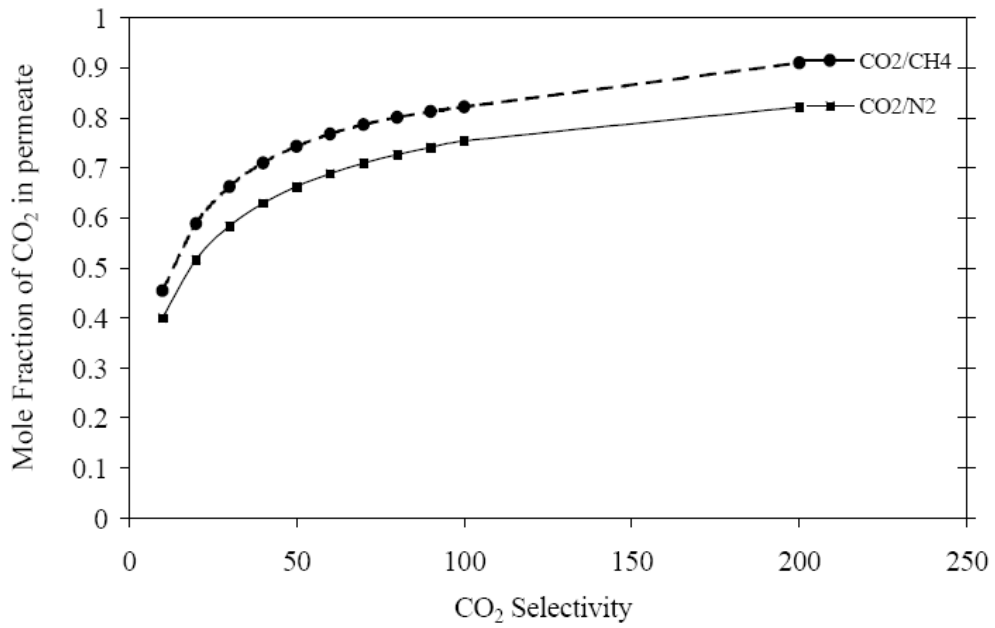


Figura 1.10: Efeito da Seletividade na Pureza do CO₂ Permeado.
 Fonte: Ho e Wiley (2005).

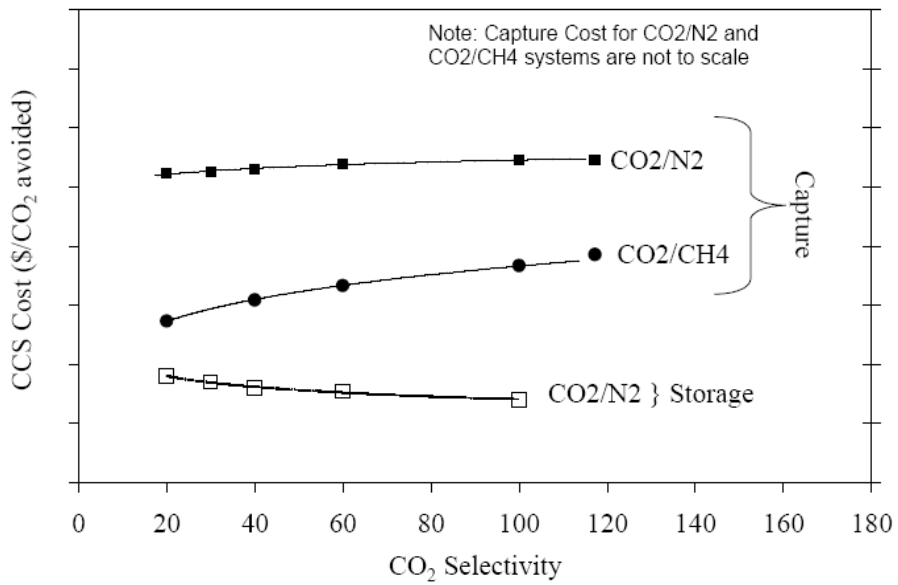


Figura 1.11: Efeito da Seletividade no Custo de Captura de CO₂.
 Fonte: Ho e Wiley (2005).

Para a captura com gás natural, Ho e Wiley analisaram o efeito da concentração de CO₂ no gás de carga como visto nas Figs. 1.12 e 1.13.

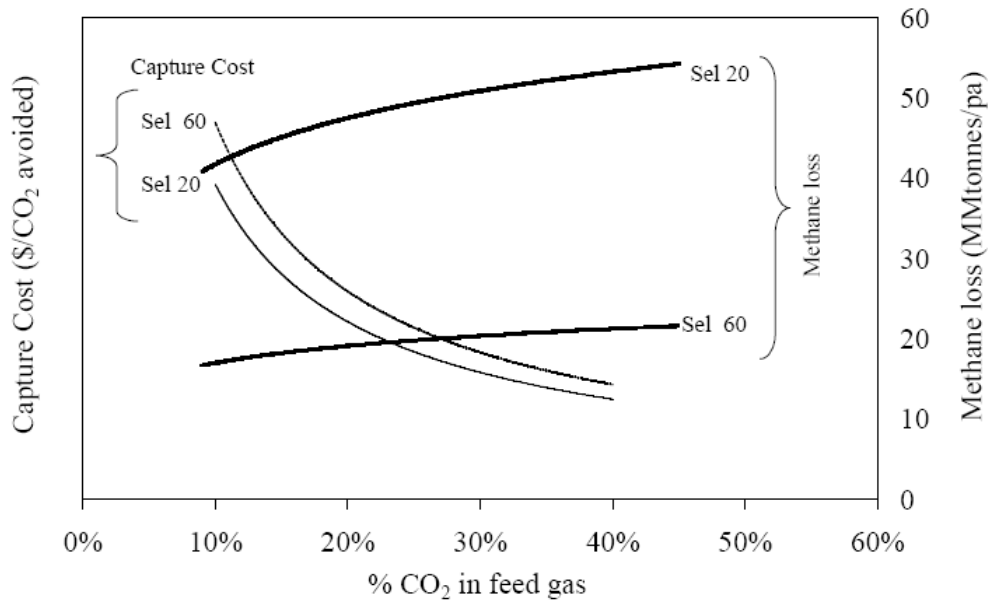


Figura 1.12: Efeito da Concentração de CO₂ na Alimentação sobre o Custo de Captura. Fonte: Ho e Wiley (2005).

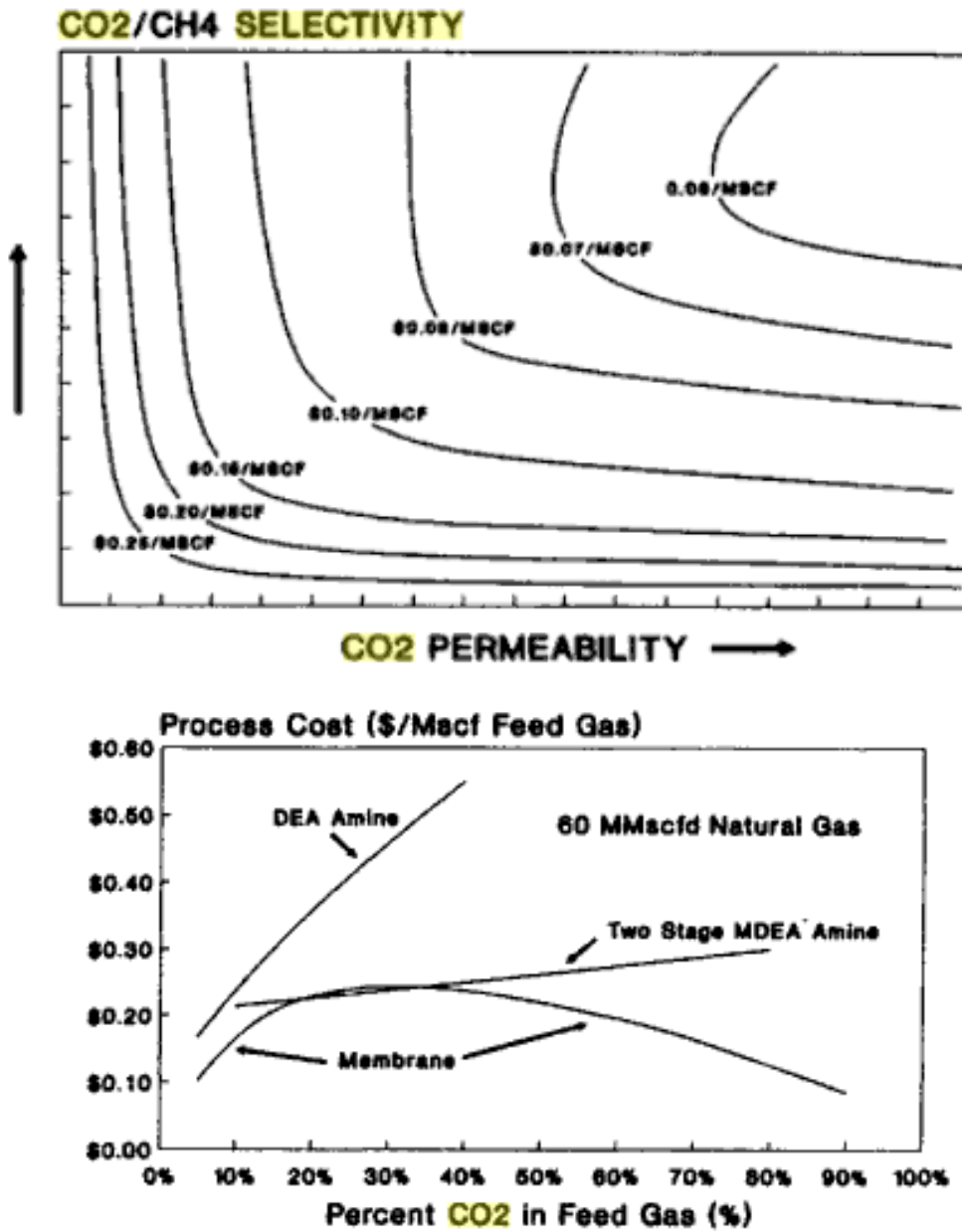


Figura 1.13: Impacto da Seletividade e da Permeabilidade no Custo de Tratamento de Gás Natural.
Fonte: Noble,R.D., Stern,A. Membrane Separation Technology: Principles and Applications

2. Modelo de Módulo de Membrana *Hollow Fiber* - MPM

A Tabela 2.1 apresenta os principais símbolos utilizados no desenvolvimento do modelo MPM. No texto eventualmente poderá surgir menção à condição *Normal* para gases. Esta condição é aqui interpretada como a 0°C de temperatura e a 1 atm de pressão.

O termo *Retentado*, embora, talvez, incorreto em Português, será utilizado em direta e livre adaptação do termo *Retentate*, usado na Literatura Mundial para fazer referência ao produto (resíduo) da unidade de membranas que não executou permeação (i.e. não atravessou a membrana).

Unidades SI são usadas em todas as variáveis e grandezas, reservando-se certas exceções importantes no tratamento de quantidades no texto ao largo de MPM, como as seguintes:

- Pressão é sempre tratada em Pa em MPM mas poderá ser apresentada em bar no texto acerca dos exemplos executados;
- Temperatura é sempre tratada em K em MPM mas poderá ser apresentada em °C nos exemplos;
- Taxas de correntes e vazões são utilizadas estritamente em mol/s (quando molares) e kg/s (quando mássicas), embora possam frequentar os exemplos em MMm³/dia (milhões de metros cúbicos normais por dia);
- Energia e potência (mecânica ou térmica) são utilizadas estritamente em J e W, embora apareçam nos exemplos em kJ e kW (ou HP);
- Massas molares são expressas e empregadas em kg/mol (por exemplo, para H₂ isto corresponde a 0.002 kg/mol).

Tabela 2.1 : Variáveis, Subscritos e Superscritos do Modelo MPM

Subscritos	
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente
k, i, j	Componente k, i, j
C	Casco do permeador
E	Referente ao Exterior do casco
HF	<i>Hollow-Fiber</i>
Superscritos	
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente
$Est,$	Estimativa inicial
Num	Valor obtido via integração numérica
(0)	Na posição $z = 0$
(δ)	Na posição $z = \delta$
(Z_C)	Na posição $z = Z_C$
Siglas	
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
PVC	Problema de Valores de Contorno em EDOs ou EDPs
PVI	Problema de Valor Inicial em EDOs ou EDPs
RM	Resolução numérica envolvendo apenas Balanços de Massa
RMM	Resolução numérica envolvendo apenas Balanços Rigorosos de Massa e Momentum
RME	Resolução numérica envolvendo Balanços Rigorosos de Massa e Energia
$RMES$	Resolução numérica envolvendo Balanços Rigorosos de Massa, Energia, Entropia
$RMME$	Resolução numérica envolvendo Balanços Rigorosos de Massa, Momentum e Energia (ver RMP)

<i>RMP</i>	<i>Rigorous Membrane Permeation</i> – Estratégia de resolução rigorosa do modelo <i>MPM</i> utilizando contexto <i>RMME</i> completo
<i>MPM</i>	Modelo de Permeação em Membranas <i>Hollow-Fiber</i> em contexto <i>RMME</i>
<i>SPM</i>	Simulador de Processos de Permeação em Membranas, contém Resolvedores <i>RMP</i> , <i>ISOPERM</i> , <i>COMPRESSOR</i> , <i>VALVULA</i> , <i>SPLITTER</i> , <i>MIXER</i> , <i>TROCALOR</i> , <i>LOCUS_EQL</i> , <i>EQLBRO</i>
<i>TPC</i>	Tela Principal de Comandos (ver Fig. 3.1) do Simulador <i>SPM</i>
<i>EQLBRO</i>	Modelo para cálculo rigoroso de Equilíbrio de Fases via Teorema de Duhem com Equações Cúbicas de Estado
<i>LOCUS_EQL</i>	Traçador baseado em <i>EQLBRO</i> do <i>Locus P vs T</i> de coexistência líquido-vapor de uma corrente com composição fixa, inclui <i>Locus</i> de Bolha, <i>Locus</i> de Orvalho e Ponto Crítico
<i>ISOPERM</i>	Estratégia <i>RM</i> de resolução simplificada do modelo <i>MPM</i> admitindo-se perfis isotérmicos e isobáricos em cada fase
<i>COMPRESSOR</i>	Modelo <i>RMES</i> para simulação de compressor multi-estágio com <i>intercoolers</i>
<i>MIXER</i>	Modelo <i>RME</i> para misturador de correntes gasosas
<i>SPLITTER</i>	Modelo <i>RM</i> para divisor de correntes gasosas
<i>TROCALOR</i>	Modelo <i>RME</i> para módulos de aquecimento ou resfriamento de correntes gasosas
<i>VALVULA</i>	Modelo <i>RME</i> para módulos isentálpicos de expansão
Notação de Propriedades Termodinâmicas	
\bar{M}_K	Propriedade <i>M</i> parcial molar com respeito à espécie <i>K</i>
\bar{M}	Propriedade <i>M</i> molar
<i>NC</i>	Número de componentes (espécies)
Parâmetros Geométricos e Físicos	

a	Área de transferência por unidade de volume (m^{-1})
d, d_o	Diâmetros interno e externo da <i>hollow fiber</i> (m)
D	Diâmetro (m) do casco
D_V, D_L	Diâmetros hidráulicos (m) de escoamento de fases $D_V = \frac{4S_V}{\wp_V}$, $D_L = \frac{4S_L}{\wp_L}$
$\varepsilon_V, \varepsilon_L$	Rugosidades (m) de superfícies de contato com as fases
ξ	Porosidade (fração de vazios) no leito de <i>Hollow-Fibers</i>
g	Aceleração Gravitacional (9.81 m/s^2)
N_{HF}^{MAX}	Número de <i>Hollow-Fibers</i> de compactação no casco
N_{HF}	Número de <i>Hollow-Fibers</i> no casco
N_M	Número de Módulos de Membrana
θ	Ângulo Axial da Unidade com a horizontal (rd)
R	Constante dos gases ($8.314 \text{ Pa.m}^3/\text{mol.K}$)
S, Z_C	Seção (m^2) e comprimento (m) do casco $S = \frac{\pi D^2}{4}$
$Sa = n\pi d_o$	Área de permeação por unidade de comprimento do casco (m)
S_V, S_L	Seções (m^2) de escoamento em cada fase
\wp_V, \wp_L	Perímetros de escoamento das fases (m) $\wp_V = \pi D + n\pi d_o = \pi D + Sa$, $\wp_L = n\pi d \cong Sa$
T_E	Temperatura exterior ao casco (K)
Ω, Ω_E	Coeficientes de transferência de calor entre retentado e permeado e entre o casco e o exterior ($W/s.m^2.K$)
Z_{HF}	Comprimento (m) das fibras <i>HF</i>
Propriedades	
\bar{C}_P^V, \bar{C}_P^L	Capacidades caloríficas molares ($J/\text{mol.K}$) a pressão constante

	de cada fase
\bar{E}_k^V, \bar{E}_k^L	Energias parciais molares (J/mol) de espécie k no escoamento em cada fase $\bar{E}_k^V = \bar{H}_k^V + \frac{M_k}{2} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 + M_k \cdot g \cdot h(z)$ $\bar{E}_k^L = \bar{H}_k^L + \frac{M_k}{2} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 + M_k \cdot g \cdot h(z)$
f_V, f_L	Fatores de atrito de Darcy em cada fase
\hat{f}_K^V, \hat{f}_K^L	Fugacidades (bar) de K em cada fase
\bar{H}_k^V, \bar{H}_k^L	Entalpias parciais molares (J/mol) de espécie k nas fases
k_K	Permeabilidade da espécie k [(mol)/(s.m.bar)]
K_K	Permeância da espécie k [(mol)/(s.m ² .bar)]
M_K	Massa molar de k (kg/mol)
M_V, M_L	Massas molares de fases V e L $M_V = \frac{\sum_K V_K M_K}{\sum_K V_K} = \frac{q_V}{V}, \quad M_L = \frac{\sum_K L_K M_K}{\sum_K L_K} = \frac{q_L}{L}$
$\mu_V^{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\bar{H}, N}^{(0)}$	Coefficiente Joule-Kelvin (K/Pa) da fase V na entrada
μ_V, μ_L	Viscosidades (Pa.s) das fases V e L
ρ_V, ρ_L	Densidades de fases (kg/m ³)
\Re_{e_V}, \Re_{e_L}	Números de Reynolds $\Re_{e_L} = \frac{4q_L}{\phi_L \mu_L}, \quad \Re_{e_V} = \frac{4q_V}{\phi_V \mu_V}$
Variáveis	
$h(z)$	Altura (m) em função da posição axial
N_K	Fluxo (mol/s.m ²) de permeação de espécie K

N_K	Número de moles da espécie K , em contexto de cálculo de propriedades termodinâmicas (por exemplo, Eq. (2.5))
N	Fluxo molar total de permeação (mol/s.m^2)
P_V, P_L	Pressões em cada fase (Pa)
Ψ_V, Ψ_L	Tensão cizalhante em superfícies de contato de fases V e L (Pa)
q_V, q_L	Vazões mássicas (kg/s) de fases V e L
$q = \sum_K M_K N_K$	Fluxo mássico de permeação (kg/s.m^2)
T_V, T_L	Temperaturas em cada fase (K)
V_K, L_K	Taxa (mol/s) de espécie k no retentado e no permeado
V, L	Vazões molares de fases (mol/s)
z	Variável Independente Posição Axial no casco (m)

2.1 Desenvolvimento do Modelo MPM de Permeação Diferencial

Considere-se a Fig. 2.1 como representação da Unidade *Hollow-Fiber* de Permeação. As equações do modelo MPM (contexto RMME) são apresentadas a seguir com base na Fig. 2.1, na notação da Tabela 2.1 e nas seguintes considerações:

- Regime Estacionário de Operação;
- Apenas 1 Variável Independente : a Posição Axial (z) na Unidade;
- Variáveis Dependentes : P_V, T_V, V_k ($k = 1 \dots NC$), P_L, T_L, L_k ($k = 1 \dots NC$)
- Termodinâmica Rigorosa em Sistema Multicomponente via Equação Peng-Robinson ou Soave-Redlich-Kwong, para cálculo de Entalpias, Capacidades Caloríficas, Densidades, Fugacidades e Coeficientes Diferenciais da Densidade com Temperatura e Pressão;
- Escoamento Compressível Rigoroso Unidimensional em cada fase, incluindo Efeitos Térmicos, Cizalhamento e Compressibilidade;
- Balanço de Energia Rigoroso em cada fase, incluindo termos de Troca Térmica entre a fase V e o exterior da unidade e entre fase V e fase L ;
- Fluxo de Permeação de cada espécie proporcional ao diferencial de Fugacidade da espécie entre fases;
- Especificações de variáveis dependentes em condições de contorno:
 $z = 0$: $P_V^{(0)}, T_V^{(0)}, V_k^{(0)}$ ($k = 1 \dots NC$),
 $z = Z_C$: $P_L^{(Z_C)}$
- Especificações do Material de Permeação: K_k ($k = 1 \dots NC$)
- Especificações de Dimensionamento para Simulação do Processo:
 $D, Z_C, d, d_o, \theta, Z_{HF}, N_{HF}, N_M$
- Especificações de Parâmetros Físicos Térmicos: T_E, Ω, Ω_E

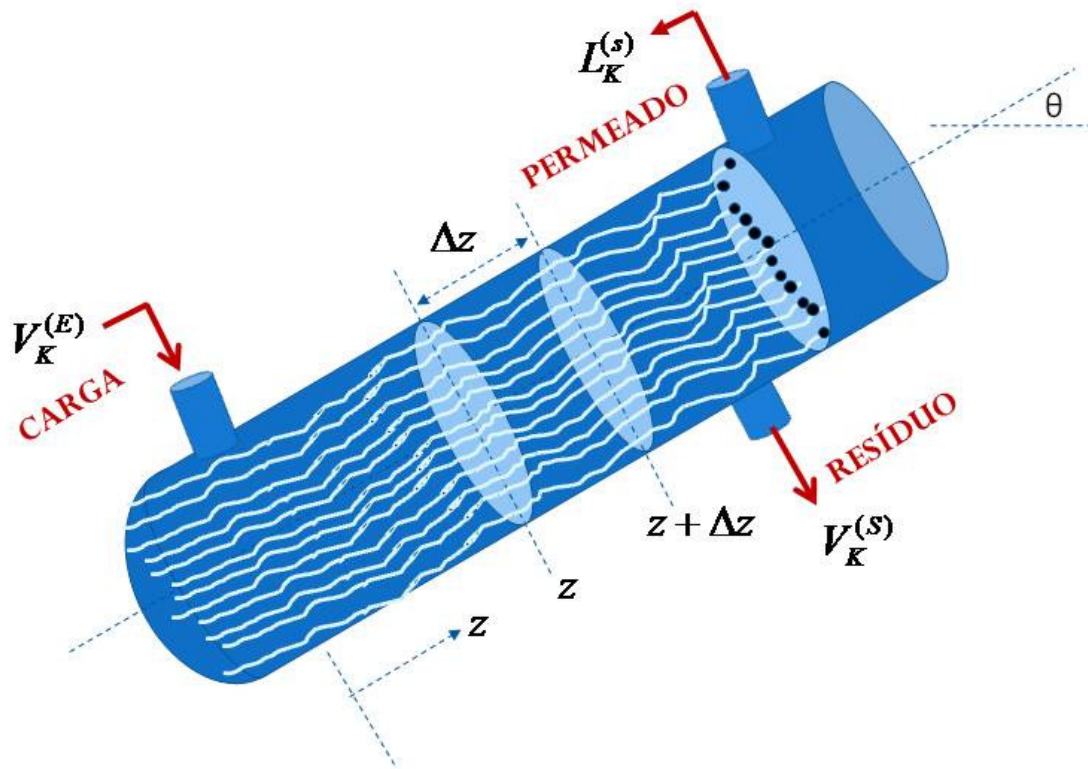


Figura 2.1. Representação do Módulo de Permeação com Membrana *Hollow Fiber* para Desenvolvimento do Modelo MPM

As equações *RMME* de conservação para as fases *L* e *V*, aplicáveis à operação descrita na Fig. 2.1, são apresentadas a seguir, constituindo um Sistema de EDOs em *z* a ser resolvido numericamente via integradores adaptativos tipo Runge-Kutta (e similares) apropriados para PVI.

Todavia, como o problema em questão é originalmente um Problema de Valores de Contorno (PVC) – i.e. há condições de contorno em extremidades distintas da unidade ($z=0$ e $z=Z_C$) – recorre-se à utilização de estratégias de resolução tipo "Shooting Method" para enquadrar a Pressão de Descarga da fase *L*; i.e. de forma que a resolução PVI possa atingir a Pressão de Descarga da Unidade no bocal de saída da fase *L*.

Balances de Massa de Espécies na Direção Axial do Casco

Fase V:

$$\frac{\partial V_K}{\partial z} = -S a N_K \quad (2.1)$$

Fase L:

$$\frac{\partial L_K}{\partial z} = S a N_K \quad (2.2)$$

Balances de Momentum na Direção Axial do Casco

Fase V:

$$\left\{ 1 - \Gamma_{P_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 \right\} \frac{\partial P_V}{\partial z} + \left\{ -\Gamma_{T_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_V}{\partial z} = \frac{S a q}{S_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right) - \rho_V g \operatorname{sen}(\theta) - \frac{\Psi_V (\pi D + S a)}{S_V} \quad (2.3)$$

Fase L:

$$\left\{ 1 - \Gamma_{P_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 \right\} \frac{\partial P_L}{\partial z} + \left\{ -\Gamma_{T_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_L}{\partial z} = -\frac{S a q}{S_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right) - \rho_L g \operatorname{sen}(\theta) - \frac{\Psi_L S a}{S_L} \quad (2.4)$$

onde:

$$\Gamma_{P_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial P} \right)_{T, N}, \Gamma_{P_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial P} \right)_{T, N} \quad (2.5)$$

$$\Gamma_{T_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial T} \right)_{P, N}, \Gamma_{T_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T} \right)_{P, N}$$

Balancos de Energia na Direção Axial do Casco

Fase V:

$$\left\{ 1 - \Gamma_{P_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 + \frac{T_V \Gamma_{T_V}}{\rho_V} \right\} \frac{\partial P_V}{\partial z} + \left\{ \frac{\rho \bar{C}_P^V}{M_V} - \Gamma_{T_V} \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_V}{\partial z} = -\rho_V g \operatorname{sen}(\theta) + \rho_V \left(\frac{S a q}{q_V} \right) \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right)^2$$

$$+ \frac{\Omega_E \pi D \rho_V}{q_V} (T_E - T_V)$$

$$- \frac{\Omega S a \rho_V}{q_V} (T_V - T_L)$$

(2.6)

Fase L:

$$\left\{ 1 - \Gamma_{P_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 + \frac{T_L \Gamma_{T_L}}{\rho_L} \right\} \frac{\partial P_L}{\partial z} + \left\{ \frac{\rho \bar{C}_P^L}{M_L} - \Gamma_{T_L} \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)^2 \right\} \frac{\partial T_L}{\partial z} = -\rho_L g \operatorname{sen}(\theta) - \rho_L \left(\frac{S a q}{q_L} \right) \left(\frac{q_L}{\rho_L S_L} \right)$$

$$+ \frac{\Omega S a \rho_L}{q_L} (T_V - T_L)$$

$$+ \frac{S a \rho_L}{q_L} \sum_K N_K (E_K^V - E_K^L)$$

(2.7)

Termos Cizalhantes de Escoamento

$$\Psi_V = \frac{1}{8} f_V \left(\frac{q_V^2}{\rho_V S_V^2} \right) \tag{2.8a}$$

$$\Psi_L = \frac{1}{8} f_L \left(\frac{q_L^2}{\rho_L S_L^2} \right) \tag{2.8b}$$

$$f_V = f_V \left(\Re e_V, \frac{\varepsilon_V}{D_V} \right) \tag{2.8c}$$

$$f_L = f_L \left(\Re e_L, \frac{\varepsilon_L}{D_L} \right) \tag{2.8d}$$

Nas Eqs. (2.8c) e (2.8d) utiliza-se a Equação Generalizada de Churchill para o Fator de Atrito de Darcy (Churchill, 1977). Nestas fórmulas deve-se entrar também com as Rugosidades relativas das superfícies de contato com o fluido.

Vazões Mássicas de Escoamento

$$q_V = \sum_K V_K M_K \quad (2.9a)$$

$$q_L = \sum_K L_K M_K \quad (2.9b)$$

Fluxos Molares de Permeação de Espécies

$$N_K = K_K (\hat{f}_K^V - \hat{f}_K^L) \quad (2.10)$$

Fluxo Mássico de Permeação

$$q = \sum_K N_K M_K \quad (2.11)$$

2.2 Resolução Numérica do Modelo MPM de Permeação Diferencial

O modelo MPM poderá ser resolvido de forma simplificada ou rigorosa de acordo com os seguintes procedimentos:

- Procedimento simplificado *ISOPERM*, descrito no Algoritmo 2.1, onde são resolvidos numericamente apenas os balanços de massa (resolução *RM*) de espécies em cada fase (Eqs. (2.1) e (2.2)) para as variáveis dependentes composicionais V_k ($k = 1 \dots NC$), L_k ($k = 1 \dots NC$), mantendo-se perfis isotérmico e isobárico nas fases *V* e *L* ao longo do permeador para a definição de P_V, T_V, P_L, T_L ;
- Procedimento rigoroso *RMP* (resolução *RMME*), descrito no Algoritmo 2.2, onde todas as equações MPM (Eqs. (2.1) a (2.7)), são resolvidas numericamente para as variáveis dependentes P_V, T_V, V_k ($k = 1 \dots NC$), P_L, T_L, L_k ($k = 1 \dots NC$)

Nestes algoritmos o termo "Integração Numérica" consiste no acionamento de ferramentas adaptativas de integração numérica de sistemas de EDOs de baixa (e.g. Métodos Runge-Kutta e similares) ou alta rigidez – *stiffness* – (e.g. Métodos Gear e similares).

Algoritmo 2.1 : Resolução *ISOPERM* do Módulo de Permeação *Hollow-Fiber*

- (1) Entrar Especificações de Variáveis Dependentes (Condições de Contorno), Especificações de Material, Especificações Geométricas e Valores de Parâmetros Físicos
- (2) Calcular constantes de compactação do feixe de fibras como leito de cilindros retos paralelos:

$$N_{HF}^{MAX} = \frac{S}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} = \frac{\pi D^2}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} \quad (2.12)$$

$$\xi = 1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \quad (2.13)$$

- (3) Estimar a produção total (kg/s) de fase L : q_L^{Est}

- (4) Estimar a temperatura inicial de fase L via expansão Joule-Kelvin desde a pressão de entrada de fase V até a pressão de descarga de fase L

$$T_L^{(0),Est} = T_V^{(0)} + \mu_V^{JK} (P_L^{(Z_C)} - P_V^{(0)}) \quad (2.14)$$

- (5) Estimar a pressão no interior das fibras em $z = 0$ via escoamento laminar de Gás Ideal em feixe de tubos cilíndricos:

$$P_L^{(0),Est} = \sqrt{P_L^{(Z_C)} + \left(\frac{128 \cdot \mu_L \cdot Z_{HF}}{\pi d^4} \right) \left(\frac{R \cdot T_L^{Est}}{M_L} \right) \cdot \frac{q_L^{Est}}{N_M \cdot N_{HF}}} \quad (2.15)$$

- (6) Integrar numericamente as Eqs. (2.1) e (2.2) de $z = 0$ até $z = Z_C$ sob constantes temperaturas ($T_V^{(0)}, T_L^{(0),Est}$) e pressões ($P_V^{(0)}, P_L^{(0),Est}$), para as variáveis dependentes composicionais V_k ($k = 1...NC$), L_k ($k = 1...NC$) partindo da condição inicial

$$\begin{aligned} z = 0 & : P_V^{(0)}, T_V^{(0)}, \frac{V_k^{(0)}}{N_M} \quad (k = 1...NC), \\ z = 0 & : P_L^{(0),Est}, T_L^{(0),Est}, L_k^{(0)} = 0 \quad (k = 1...NC) \end{aligned} \quad (2.16)$$

- (7) Obter todas as variáveis P_V, T_V, V_k ($k = 1...NC$), P_L, T_L, L_k ($k = 1...NC$) nos bocais de saída da unidade.

Algoritmo 2.2 : Resolução RMP do Módulo de Permeação *Hollow-Fiber*

- (1) Entrar Especificações de Variáveis Dependentes (Condições de Contorno), Especificações de Material, Especificações Geométricas e Valores de Parâmetros Físicos
- (2) Calcular constantes de compactação do feixe de fibras como leito de cilindros retos paralelos:

$$N_{HF}^{MAX} = \frac{S}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} = \frac{\pi D^2}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} \quad (2.17)$$

$$\xi = 1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \quad (2.18)$$

- (3) Estimar a produção total (kg/s) de fase L : q_L^{Est}

- (4) Estimar a temperatura inicial de fase L via expansão Joule-Kelvin desde a pressão de entrada de fase V até a pressão de descarga de fase L

$$T_L^{(0),Est} = T_V^{(0)} + \mu_V^{JK} (P_L^{(Z_C)} - P_V^{(0)}) \quad (2.19)$$

- (5) Estimar a pressão no interior das fibras em $z = 0$ via escoamento laminar de Gás Ideal em feixe de tubos cilíndricos:

$$P_L^{(0),Est} = \sqrt{P_L^{(Z_C)} + \left(\frac{128 \cdot \mu_L \cdot Z_{HF}}{\pi d^4} \right) \left(\frac{R \cdot T_L^{Est}}{M_L} \right) \cdot \frac{q_L^{Est}}{N_M \cdot N_{HF}}} \quad (2.20)$$

- (6) Integrar numericamente as Eqs. (2.1) e (2.2) desde $z = 0$ até $z = \delta$ sob constantes temperaturas ($T_V^{(0)}, T_L^{(0),Est}$) e pressões ($P_V^{(0)}, P_L^{(0),Est}$) de fases ($\delta \approx 1cm$) de modo a criar pequeno "hold-up" de fase L nas *Hollow-Fibers* para que a integração *RMP* possa ser acionada a partir deste ponto sob menor severidade de rigidez numérica. A condição inicial desta integração é:

$$\begin{aligned} z = 0 & : P_V^{(0)}, T_V^{(0)}, \frac{V_k^{(0)}}{N_M} \quad (k = 1 \dots NC), \\ z = 0 & : P_L^{(0),Est}, T_L^{(0),Est}, L_k^{(0)} = 0 \quad (k = 1 \dots NC) \end{aligned} \quad (2.21)$$

- (7) Integrar numericamente o sistema *RMP* completo de EDOs, Eqs. (2.1) a (2.7), desde $z = \delta$ até $z = Z_C$ para todas as variáveis dependentes do sistema P_V, T_V, V_k ($k = 1 \dots NC$), P_L, T_L, L_k ($k = 1 \dots NC$) partindo da condição inicial:

$$\begin{aligned} z = \delta & : P_V^{(\delta)}, T_V^{(\delta)}, V_k^{(\delta)} \quad (k = 1 \dots NC), \\ z = \delta & : P_L^{(\delta)}, T_L^{(\delta)}, L_k^{(\delta)} \quad (k = 1 \dots NC) \end{aligned} \quad (2.22)$$

- (8) Obter todas as variáveis P_V, T_V, V_k ($k = 1 \dots NC$), P_L, T_L, L_k ($k = 1 \dots NC$) nos bocais de saída da unidade.

- (9) Ao obter-se $P_L^{(Z_C),Num}$ numericamente, este valor é comparado com a especificação $P_L^{(Z_C)}$. Se necessário, aplica-se correção da estimativa $P_L^{(0),Est}$ e repete-se o procedimento até convergência na pressão de descarga da Fase L :

$$\left\| P_L^{(Z_C),Num} - P_L^{(Z_C)} \right\| \leq 10^{-n} \quad (n \geq 4) \quad (2.23)$$

3. Resolução Numérica de Fluxogramas de Permeação Diferencial - Simulador *SPM*

No caso de fluxogramas de permeação envolvendo separadores em série, o Algoritmo *RMP* (Algoritmo 2.2) é usado diversas vezes em todos os módulos existentes. Em consonância com isto, surge a necessidade de definição de Correntes de Processo e outras unidades auxiliares como Compressores, Válvulas, Divisores, Misturadores e Trocadores de Calor.

Neste contexto foi desenvolvido o Simulador de Processos de Permeação – *SPM* – capaz de efetuar rigorosamente todos os cálculos envolvidos em fluxogramas de permeação, contando, especificamente, com recursos para:

- Resolução Rigorosa *RMME* de Módulos de Permeação com Algoritmo 2.2
- Resolução Simplificada *RM* de Módulos de Permeação com Algoritmo 2.1
- Resolução *RMES* de Compressores existentes
- Resolução *RME* de Válvulas, Trocadores de Calor, Splitters e Misturadores
- Traçado do *Locus* de coexistência P vs T para correntes do fluxograma de processo
- Análise de condensação de correntes de processo via traçado do *Locus* P vs T , apresentado contra as trajetórias de estado observadas.
- Operação com Equações de Estado Cúbicas Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong
- Estimativa de viscosidade de correntes gasosas via o modelo de Chung-Reichenberg-Wilke
- Banco de dados de 40 espécies reais e 400 espécies de estrutura flexível via o Método de Joback de contribuição de grupos
- Banco de dados de parâmetros de permeação para 7 materiais poliméricos usados na confecção de módulos de permeação
- Apresentação gráfica de diversos perfis de propriedades termodinâmicas e de escoamento para fases L e V ao longo da unidade de permeação

- Retenção de casos RMP resolvidos para posterior re-utilização e análise de resultados.

A Tela Principal de Comandos (TPC) de SPM é mostrada na Fig. 3.1 abaixo. A utilização de SPM será demonstrada em vários estudos de caso propostos no Capítulo 4. A Fig. 3.2 apresenta a Tela de Configuração de Cálculos de SPM. O simulador SPM está sendo entregue ao CENPES-PETROBRAS como parte dos produtos a serem desenvolvidos no Projeto CONTACT.

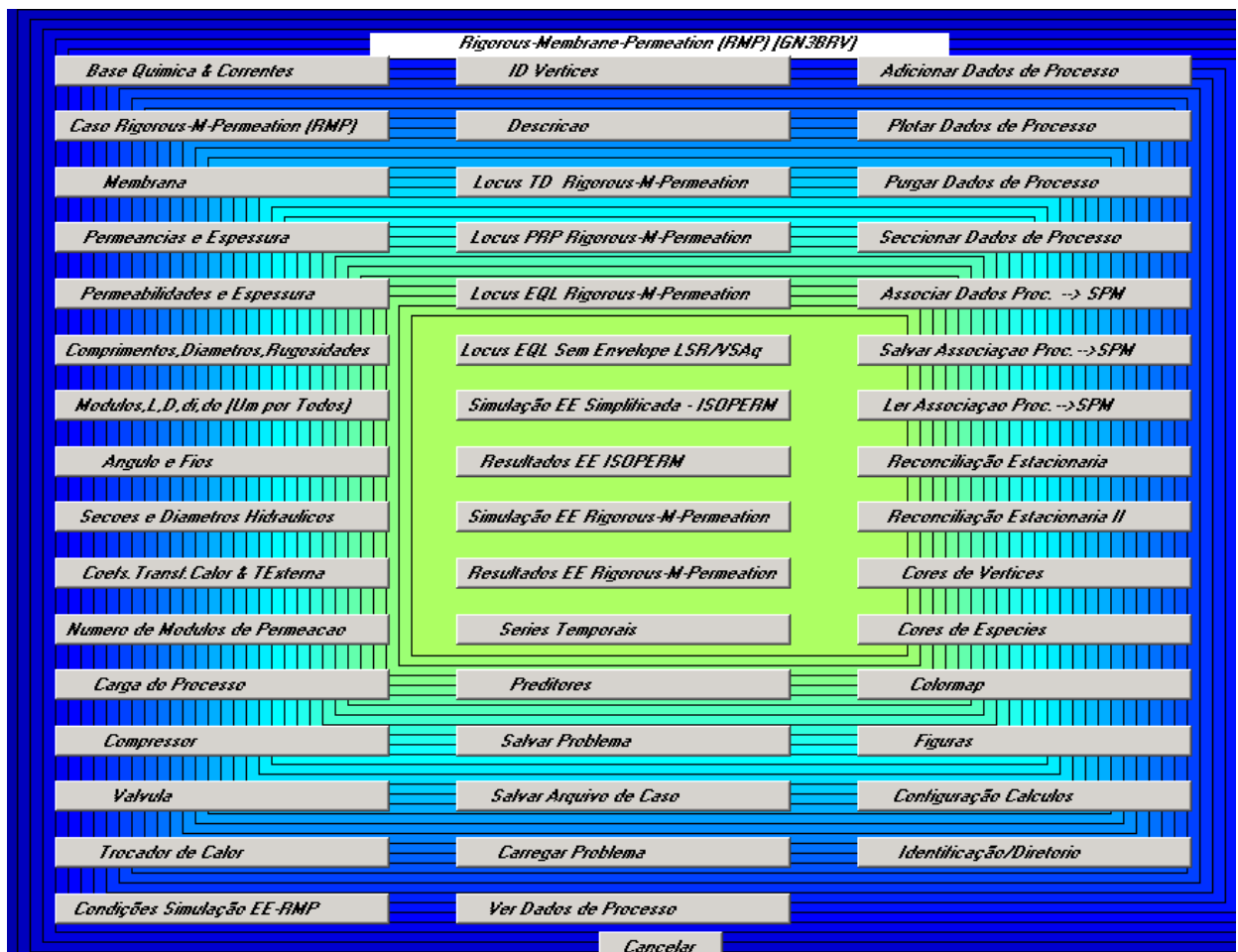


Figura 3.1 : Tela Principal de Comandos (TPC) do Simulador de Processos de Permeação em Membranas - SPM

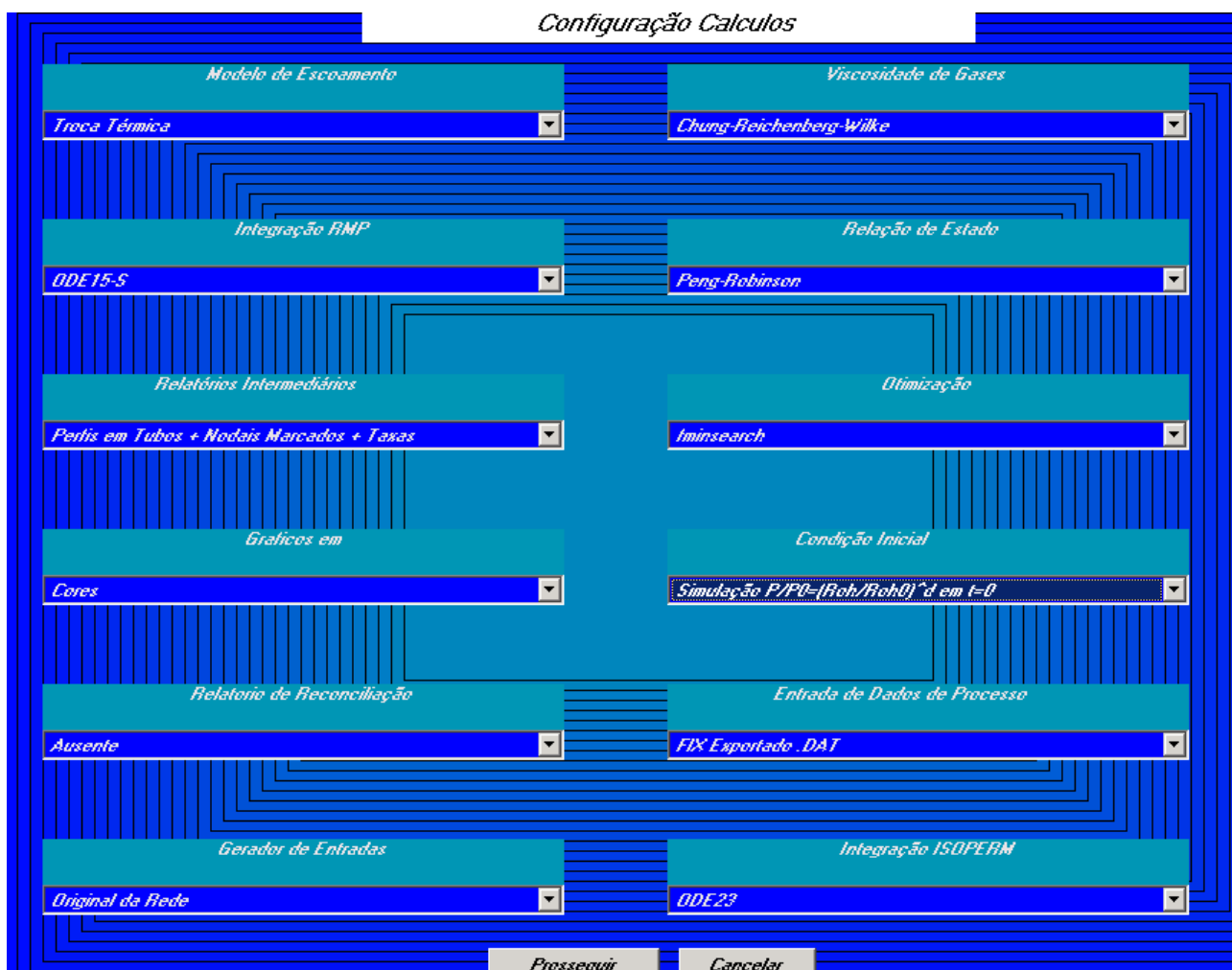


Figura 3.2 : Tela de Configuração de Cálculos no simulador SPM

3.1 Dados e Parâmetros de Permeação Disponíveis no Simulador SPM

Os dados e parâmetros de permeação atualmente existentes em *SPM* foram obtidos na Literatura Pública. Desta forma, é improvável que reflitam parâmetros de desempenho de produtos comerciais competitivos atualmente no mercado de permeação.

Estes valores são mostrados nas Tabelas 3.1 em termos de Permeâncias em mol/s.m².Pa. A temperatura destes valores é de 25 °C. As Permeâncias são consideradas independentes da pressão e composição.

Outro fato importante é que os valores de Permeâncias (ou Permeabilidades) encontradas correspondem mormente às espécies N₂, CO₂, CH₄. Como existe a noção de que espécies de maior massa molecular apresentam baixíssimos valores de Permeabilidades comparativamente ao CH₄, os valores de Permeâncias/Permeabilidades destas moléculas, quando não disponíveis na Literatura, foram supostos 100 ou 1000 vezes menores, em termos de ordem de grandeza, que os correspondentes de CH₄. Neste sentido, valores nas Tabelas 3.1 correspondentes a 1E-12 ou 1E-13, representam na verdade dados ausentes, não localizados na Literatura, que foram colocados artificialmente baixos para que as respectivas espécies não permeassem perceptivelmente nos exemplos estudados. Os parâmetros aqui listados são pertinentes a 7 tipos de membranas micro-porosas e foram obtidos nas referências seguintes:

- Baker e Lokhandwala (2008);
- Shekhawat et al. (2003);
- Koros et al. (1992);

O Apêndice deste trabalho reproduz parte do material disponível em Koros et al. (1992).

Os valores mostrados nas Tabelas 3.1 foram utilizados nos exemplos de demonstração no Capítulo 4.

Tabela 3.1a : Permeâncias de Espécies em Membranas neste Trabalho

Material	ZEY Zeolita Y	SPO SAPO-34	APY Assymetric Polyimide	SHF Silica Hollow Fiber
Espécies	Permeâncias Mol/s.m².Pa	Permeâncias Mol/s.m².Pa	Permeâncias Mol/s.m².Pa	Permeâncias Mol/s.m².Pa
H2S	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
H2O	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
N2	2.4E-8	4E-9	7.2E-10	1E-9
O2	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
Ar	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
CO2	1.2E-7	2.4E-8	2.6E-8	2E-8
CH4	6E-8	1.26E-9	9.63E-10	1.28E-10
C2H6	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C3H8	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C4H10	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
iC4H10	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
iC5H12	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C5H12	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C6H14	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C7H16	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C8H18	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C9H20	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12
C10H22	1E-12	1E-12	1E-12	1E-12

Tabela 3.1b : Permeâncias de Espécies em Membranas neste Trabalho

Material	MPG MicroPorous Glass	CAM Cellulose Acetate	PAM Polyamide
Espécies	Permeâncias Mol/s.m².Pa	Permeâncias Mol/s.m².Pa	Permeâncias Mol/s.m².Pa
H ₂ S	1E-13	1E-13	1.75E-8
H ₂ O	1E-13	1E-13	1E-13
N ₂	5.3E-11	5.6E-11	5.1E-10
O ₂	1E-13	5.6E-11	1E-13
Ar	1E-13	1E-13	1E-13
CO ₂	1.8E-9	1.67E-9	5.56E-9
CH ₄	1.07E-12	5.77E-11	4.3E-10
C ₂ H ₆	1E-13	1E-13	1E-13
C ₃ H ₈	1E-13	1E-13	1E-13
C ₄ H ₁₀	1E-13	1E-13	1E-13
iC ₄ H ₁₀	1E-13	1E-13	1E-13
iC ₅ H ₁₂	1E-13	1E-13	1E-13
C ₅ H ₁₂	1E-13	1E-13	1E-13
C ₆ H ₁₄	1E-13	1E-13	1E-13
C ₇ H ₁₆	1E-13	1E-13	1E-13
C ₈ H ₁₈	1E-13	1E-13	1E-13
C ₉ H ₂₀	1E-13	1E-13	1E-13
C ₁₀ H ₂₂	1E-13	1E-13	1E-13

4. Fluxogramas de Permeação Simulados com SPM

Foram abordados dois processos com dois estágios de permeação cada:

- GN3BRF1 : Processo alimentado com gás natural de médio teor de CO₂ objetivando a separação de CO₂ visando a : (i) especificar o gás natural; e (ii) gerar corrente de CO₂ para injeção em reservatório.
- GTURB1BRV : Processo alimentado com gás de exaustão de turbinas a gás com baixo teor de CO₂, objetivando a separação de CO₂ para gerar corrente para injeção em reservatório.

Ambos os processos acima utilizam módulos de permeação com as características descritas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 : Especificações de Capacidade dos Módulos de Permeação para Fluxogramas GN3BRF1 e GTURB1BRV

- Membrana : CAM (ver Tabela 3.1);
- Módulos verticais ($\theta = \pi / 2$) com $D = 0.8m$, $Z_C = 2m$
- Número de Módulos Estágio 1 : 20 Módulos em Paralelo
- Número de Módulos Estágio 2 : 4 ou 2 (ver exemplo) Módulos em Paralelo
- Fibras com $d = 0.5mm$, $d_o = 0.502mm$
- Número de Fibras por Módulo : 2.188E6 (Número Máx de Fibras : 2.303E6)
- Área Total de Permeação por Módulo : 6901.4 m²
- Volume do Casco por Módulo : 1.005 m³
- Temperatura Externa : $T_E = 27$ °C
- Coeficientes de Transferência de Calor : $\Omega_E = 5W / m^2 .K$, $\Omega = 2W / m^2 .K$
- Pressão de Descarga do Permeado : $P_L^{(Z_C)} = 1 bar$

4.1 Fluxograma GN3BRF1 : Purificação de Gás Natural

Processo alimentado com a corrente de gás natural GN3BRF1 com teor médio de CO₂ (8%mol), pressão de 50 bar, temperatura de 25 °C e taxa de 1 MMm³/dia, conforme descrição na Figura 4.1 gerada em SPM. A Figura 4.2 apresenta o Fluxograma proposto com 2 Módulos de Permeação e bateria de compressão intermediária. Esta compressão opera em 3 estágios com eficiência de 75% e *intercoolers* a 35°C. O objetivo é condicionar o Permeado de baixa pressão do Módulo 1 ($P=1$ bar) antes de alimentar o Módulo 2.

Os produtos V (*Retentado*) e L (*Permeado*) da permeação da carga XXX são $V@XXX$ e $L@XXX$ respectivamente. A compressão da corrente XXX gera $cXXX$.

Condições de Carga [GN3BRF1]			
Methyl-Nonanes [%mol]	0.00100013002	S(kJ/mol.K)	-0.124076294
H2S [%mol]	0.0150019503	CP(kJ/mol.K)	0.0503609638
H2O [%mol]	0.142018462	Z	0.830108031
CH4 [%mol]	76.6069589	MI(Pa.s)	1.66665929e-005
C2H6 [%mol]	8.0130417	Vsom(m/s)	350.524065
C3H8 [%mol]	5.00865112	Gama	1.54085316
C4H10 [%mol]	0.656085291	ROH(kg/m3)	52.5800478
iC4H10 [%mol]	0.765099463	Mol(kg/mol)	0.0216386629
iC5H12 [%mol]	0.0690089712		
C5H12 [%mol]	0.0870113115		
C6H14 [%mol]	0.0460059808		
C7H16 [%mol]	0.0270035105		
N2 [%mol]	0.546070989		
CO2 [%mol]	8.00104014		
C8H18 [%mol]	0.0130016902		
C9H20 [%mol]	0.00300039005		
kg/h	40229.0141		
MMm3/dia	1		
mol/s	516.42406		
T(K)	298.15		
P(bar)	50		
H(kJ/mol)	-104.903458		
U(kJ/mol)	-106.961146		

Figura 4.1 : Dados da Carga GN3BRF1 – Gás Natural com Teor Médio de CO₂

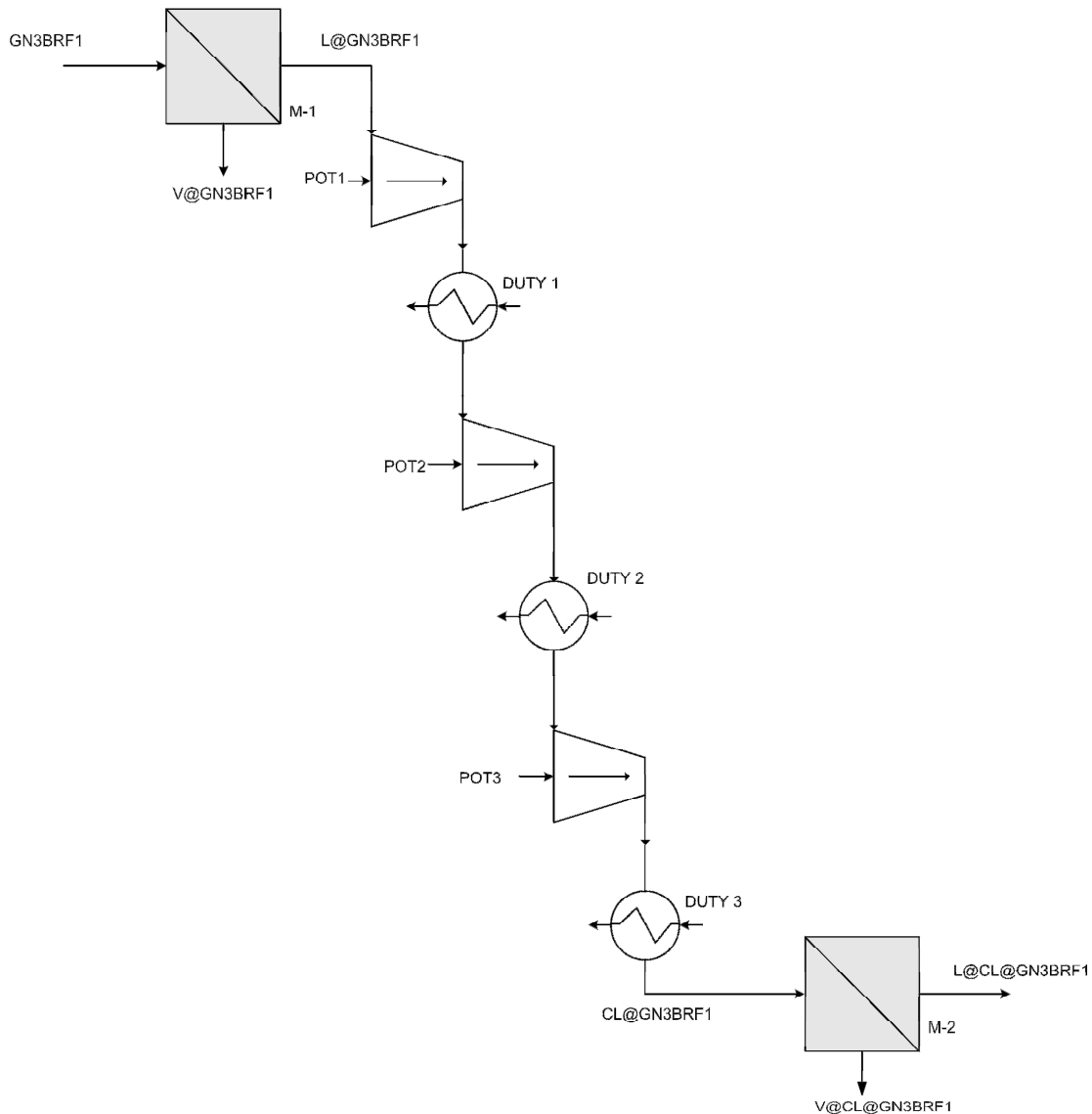


Figura 4.2 : Fluxograma GN3BRF1 para Produção de 2 Correntes de Gás Natural Tratado V@GN3BRF1 + V@cL@GN3BRF1 e Corrente de CO₂ L@cL@GN3BRF1 para Injeção em Reservatório

Os dados geométricos e de material dos permeadores de GN3BRF1 estão na Tabela 4.1. Os demais dados do fluxograma (i.e. dados de compressão) são apresentados ao longo do exemplo. No simulador *SPM* o estado termodinâmico de qualquer corrente existente (como na Fig. 4.1) poderá ser acessado via botão *Carga de Processo* na Tela Principal de Comandos (*TPC*). Ao mesmo tempo, esta função permite selecionar a corrente como *carga* da próxima etapa de processo.

4.1.1 Resolução do Estágio 1 de Permeação [GN3BRF1]

A integração do modelo MPM (via botão *Simulação RMP* na TPC) para o Estágio 1 de permeação gera o diagrama da Fig. 4.3, no qual constam os perfis axiais de Pressões P_V, P_L ; Temperaturas T_V, T_L ; Inventários (kg) V, L ; %mol CO_2 V, L e *Recuperação*% CO_2 , todos versus $x(m)$. Verifica-se que o Estágio 1 consegue Recuperar mais de 60% do CO_2 inicial da carga GN3BRF1.

GN3BRF1 20Units 0.8m X 2m Tu4 X(cm)=200 ROHV(kg/m3)=50.6 ROHL(kg/m3)=1.24 PV(bar)=49.75 P

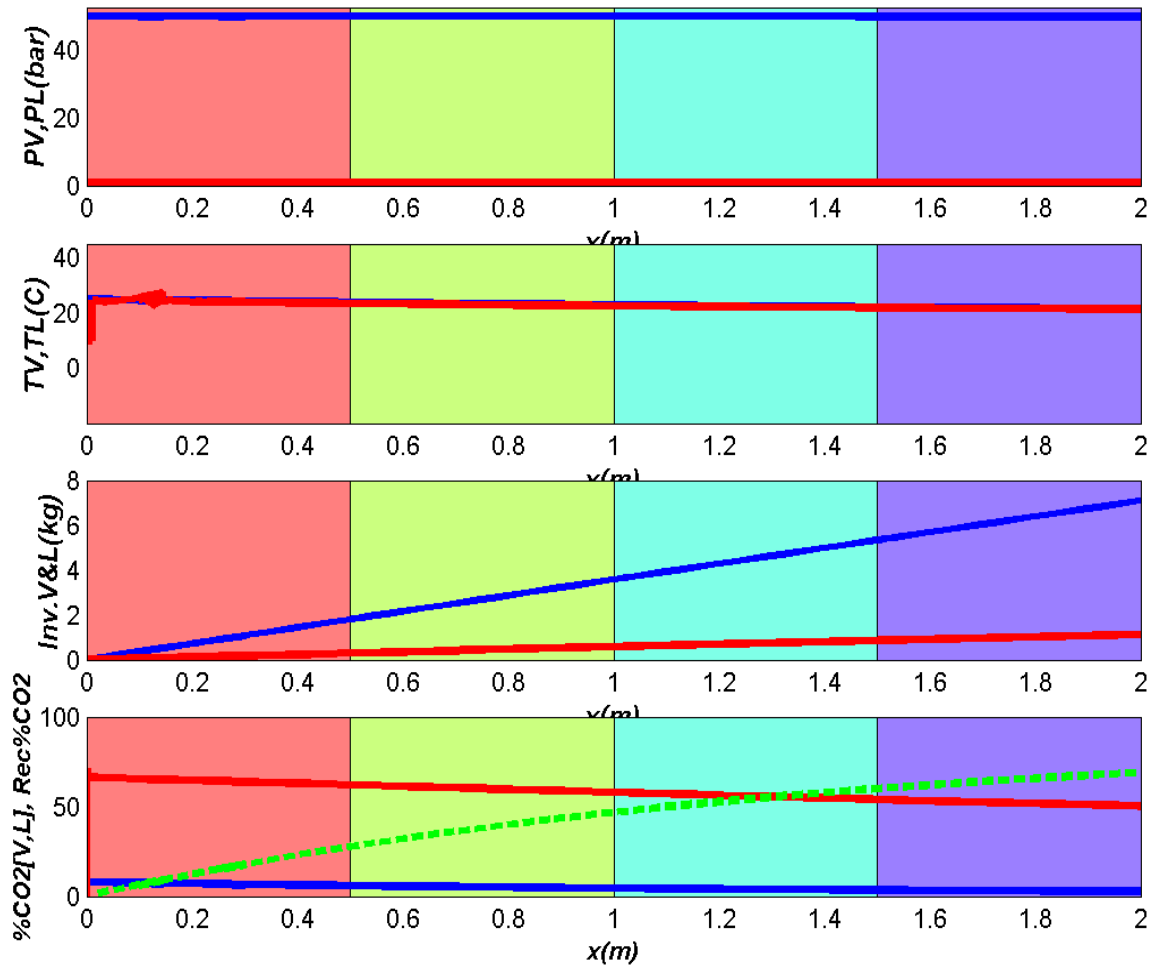


Figura 4.3 : Gráficos da Integração do Estágio 1 com GN3BRF1
 (a) Pressões P_V, P_L ; (b) Temperaturas T_V, T_L ; (c) Inventários V, L ; (d) % CO_2 V, L ; Rec% CO_2

Seguem-se as Figs. 4.4, 4.5, 4.6, 4.7 com perfis T_V, T_L versus $x(m)$; perfis %mol CH_4 , %mol CO_2 [Fase V] versus $x(m)$; perfis %mol CH_4 , %mol CO_2 [Fase L] versus $x(m)$; perfis *Recuperação* % CO_2, CH_4 [Fase L] versus $x(m)$. Estas figuras foram geradas via botão *Resultados RMP* (na TPC).

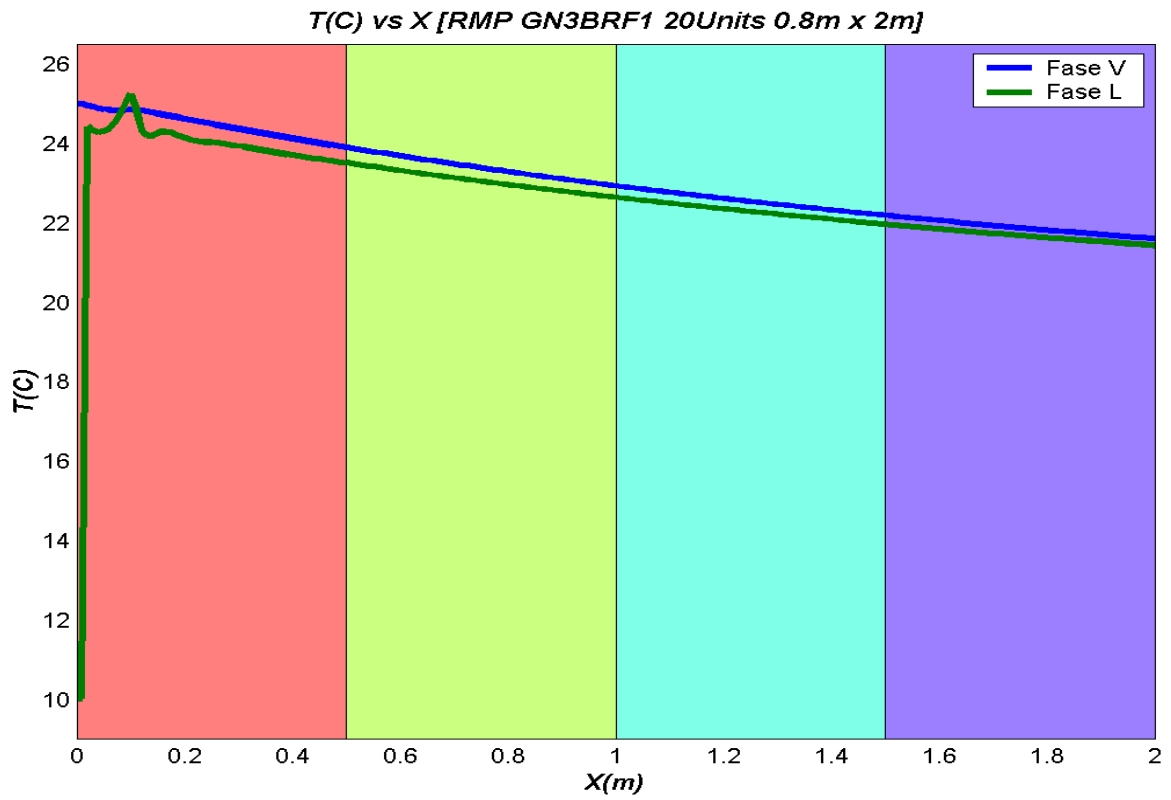


Figura 4.4 Perfis T_V , T_L versus $x(m)$

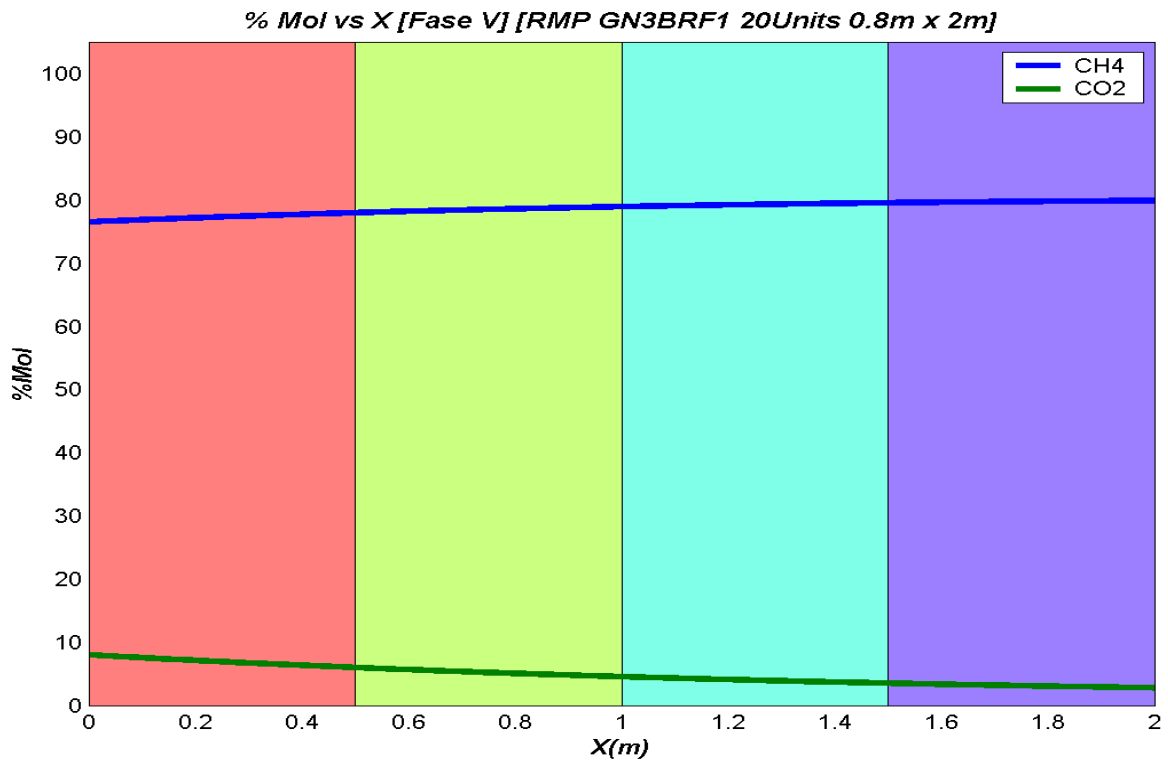


Figura 4.5 Perfis %mol CH_4 , %mol CO_2 [Fase V] versus $x(m)$

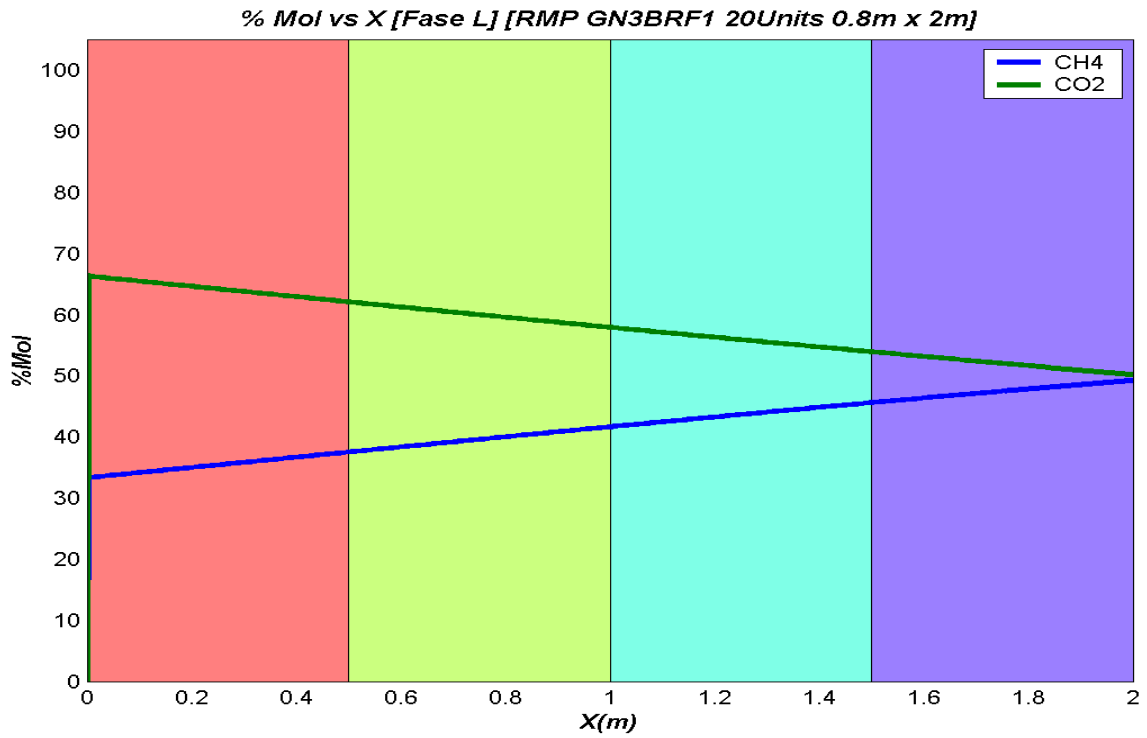


Figura 4.6 Perfis %molCH₄, %molCO₂ [Fase L] versus x(m)

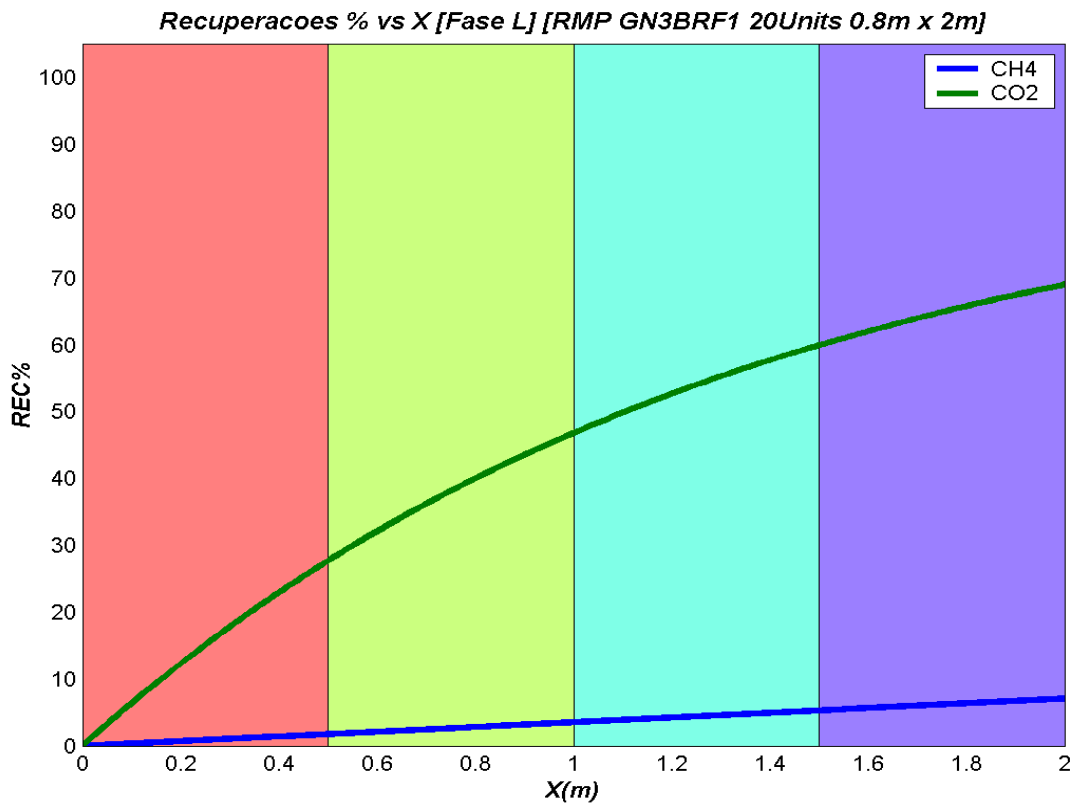


Figura 4.7 Perfis Recuperação% CH₄ e CO₂ [Fase L] versus x(m)

Figs. 4.8 e 4.9 mostram os produtos do Estágio 1 (via botão *Carga do Processo*).

Carga Seleccionada [L@GN3BRF1]			
Methyl-Nonanes [%mol]	0	S(kJ/mol.K)	-0.032827124
H2S [%mol]	0	CP(kJ/mol.K)	2.0596674
H2O [%mol]	0	Z	0.99614285
CH4 [%mol]	49.338789	MI(Pa.s)	1.3478006e-005
C2H6 [%mol]	0.023544097	Vsom(m/s)	324.21121
C3H8 [%mol]	0.01160054	Gama	1.3038338
C4H10 [%mol]	0.0011949513	ROH(kg/m3)	1.2393902
iC4H10 [%mol]	0.0014610625	Mol(kg/mol)	0.030146451
iC5H12 [%mol]	0		
C5H12 [%mol]	0		
C6H14 [%mol]	0		
C7H16 [%mol]	0		
N2 [%mol]	0.38797547		
CO2 [%mol]	50.235435		
C8H18 [%mol]	0		
C9H20 [%mol]	0		
kg/h	6164.3022		
MMm3/dia	0.10998634		
mol/s	56.799594		
T(K)	294.58998		
P(bar)	1.00305		
H(kJ/mol)	-234.8297		
U(kJ/mol)	-237.26947		

Figura 4.8 : Produto L (Permeado) do Estágio 1 : L@GN3BRF1

Carga Seleccionada [V@GN3BRF1]			
Methyl-Nonanes [%mol]	0.00112372435	S(kJ/mol.K)	-0.132375216
H2S [%mol]	0.0168558652	CP(kJ/mol.K)	23.321313
H2O [%mol]	0.159568858	Z	0.82621849
CH4 [%mol]	79.9767121	MI(Pa.s)	1.69830171e-005
C2H6 [%mol]	9.00036995	Vsom(m/s)	356.093936
C3H8 [%mol]	5.62617797	Gama	1.54382653
C4H10 [%mol]	0.737015504	ROH(kg/m3)	50.5882717
iC4H10 [%mol]	0.859468572	Mol(kg/mol)	0.0205872853
iC5H12 [%mol]	0.0775369801		
C5H12 [%mol]	0.0977640184		
C6H14 [%mol]	0.0516913201		
C7H16 [%mol]	0.0303405574		
N2 [%mol]	0.565608159		
CO2 [%mol]	2.78178683		
C8H18 [%mol]	0.0146084165		
C9H20 [%mol]	0.00337117305		
kg/h	34064.7119		
MMm3/dia	0.890013656		
mol/s	459.624465		
T(K)	294.765467		
P(bar)	49.7544916		
H(kJ/mol)	-88.8337176		
U(kJ/mol)	-90.8585148		

Figura 4.9 : Produto V (Retentado) do Estágio 1 : V@GN3BRF1

4.1.2 Trajetória de Estado do Retentado – *Locus Bifásico P vs T* [GN3BRF1]

Uma questão de interesse diz respeito à ocorrência ou não de condensação do Retentado (V) à medida que percorre o casco do permeador. Esta questão é relevante porque a formação de condensado poderá afetar as características da membrana, influenciando o processo e/ou obrigando a substituição do material.

A condensação de hidrocarboneto proveniente da fase V (Retentado) é favorecida por:

- O casco está em alta pressão ($P_V \cong 50\text{bar}$);
- O Retentado esfria ao longo do permeador, aproximando-se de sua temperatura de orvalho;
- O Retentado normalmente contém moléculas de maior peso molecular como C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , etc, ao mesmo tempo em que perde, gradativamente, moléculas leves (CH_4 , CO_2), elevando, em consequência, sua temperatura de orvalho;

Em resumo, o Retentado migra inapelavelmente para a sua curva de orvalho, podendo atingi-la e iniciar condensação.

Esta questão pode ser respondida de forma ilustrativa traçando-se a Trajetória de Estado do Retentado no Plano P vs T juntamente com a trajetória dos *Loci de Coexistência Bifásica em Composição Constante*.

O *Locus Bifásico* para uma corrente de composição fixa é definido por:

- Curva de Ponto de Orvalho P vs T da corrente;
- Curva de Ponto de Bolha P vs T da corrente;
- Ponto Crítico da corrente.

Ao longo do permeador, a fase Retentado altera-se gradualmente e os seus *Loci Bifásicos* deslocam-se ligeiramente para maiores temperaturas. Paralelamente, a

fase Retentado perde temperatura. Há, portanto, risco delas se encontrarem ocasionando condensação.

A ferramenta *LOCUS_EQL* do simulador *SPM* permite gerar o *Locus Bifásico* da carga do permeador e o *Locus Bifásico* do retentado final. Estes *Loci* são lançados no Plano *P vs T* juntamente com a trajetória *P vs T* do Retentado. Isto permite averiguar se o processo oferece (ou não) condições para aparição de líquido.

A Figura 4.10 apresenta o *Locus Bifásico* da carga GN3BRF1, locado juntamente com o estado (*P, T*) da mesma. Este diagrama foi gerado pela Ferramenta *LOCUS_EQL*. Tem-se GN3BRF1 aproximadamente 18K acima do orvalho.

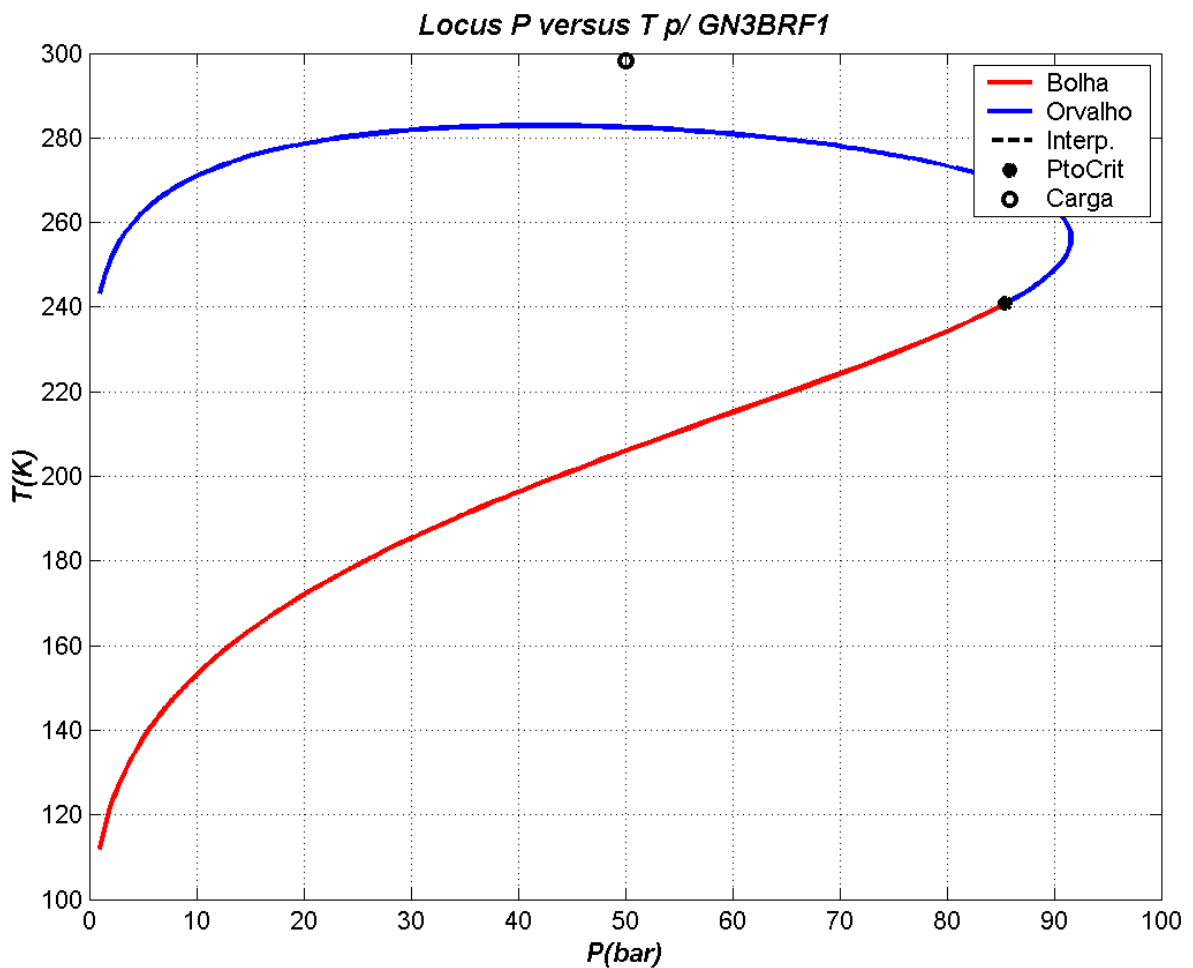


Figura 4.10 : *Locus Bifásico* para Carga GN3BRF1

Ao longo da permeação do Estágio 1, o *Locus Bifásico* se desloca ligeiramente para cima, enquanto a trajetória T vs P do Retentado dirige-se para baixo devido à perda de temperatura por efeito Joule-Kelvin da permeação. Estes Efeitos são mostrados na Fig. 4.11 a seguir, a qual apresenta os mesmos *Loci* e trajetória da Fase V (*Path*) em gráficos T vs P , Z vs P , H vs P , ρ vs P . A Fig. 4.11 evidencia que nas condições simuladas não há condensação. Todavia, a distancia de 18K entre a carga e o seu *Locus* de orvalho reduziu-se a 9K para o Retentado final; i.e. este encontra-se bem mais próximo da condição de formação de orvalho.

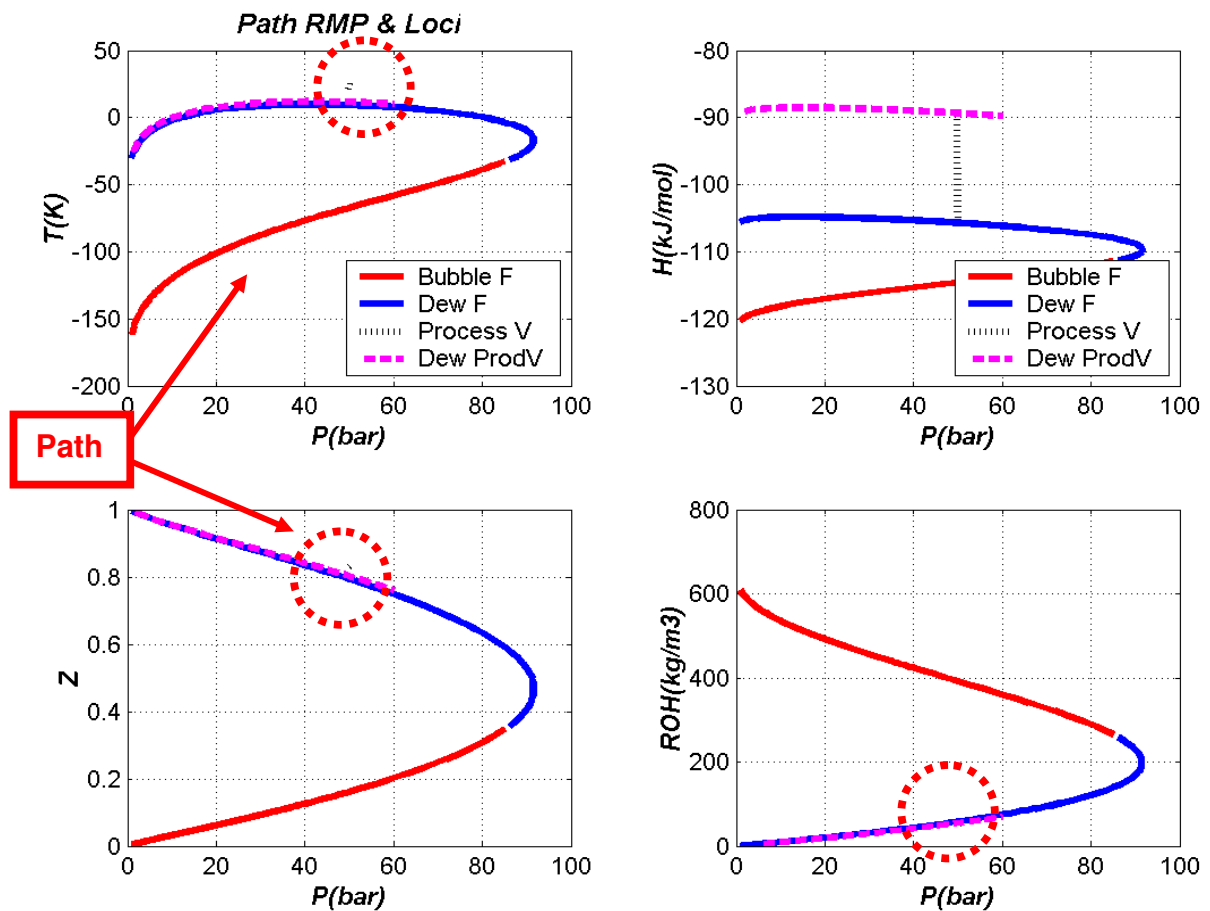


Figura 4.11 : *Path* da Fase V na Permeação do Estágio 1 vs *Loci Bifásicos* da Carga (Azul+Vermelho) e do Retentado Final (Lilás)

4.1.3 Compressão do Permeado 1 [L@GN3BRF1] para Alimentar Estágio 2

Como visto nas Figs. 4.1, 4.8 e 4.9, o Estágio 1 promoveu o Corte descrito na Tabela 4.2:

Tabela 4.2 : Corte Gerado no Estágio1 do Processo GN3BRF1

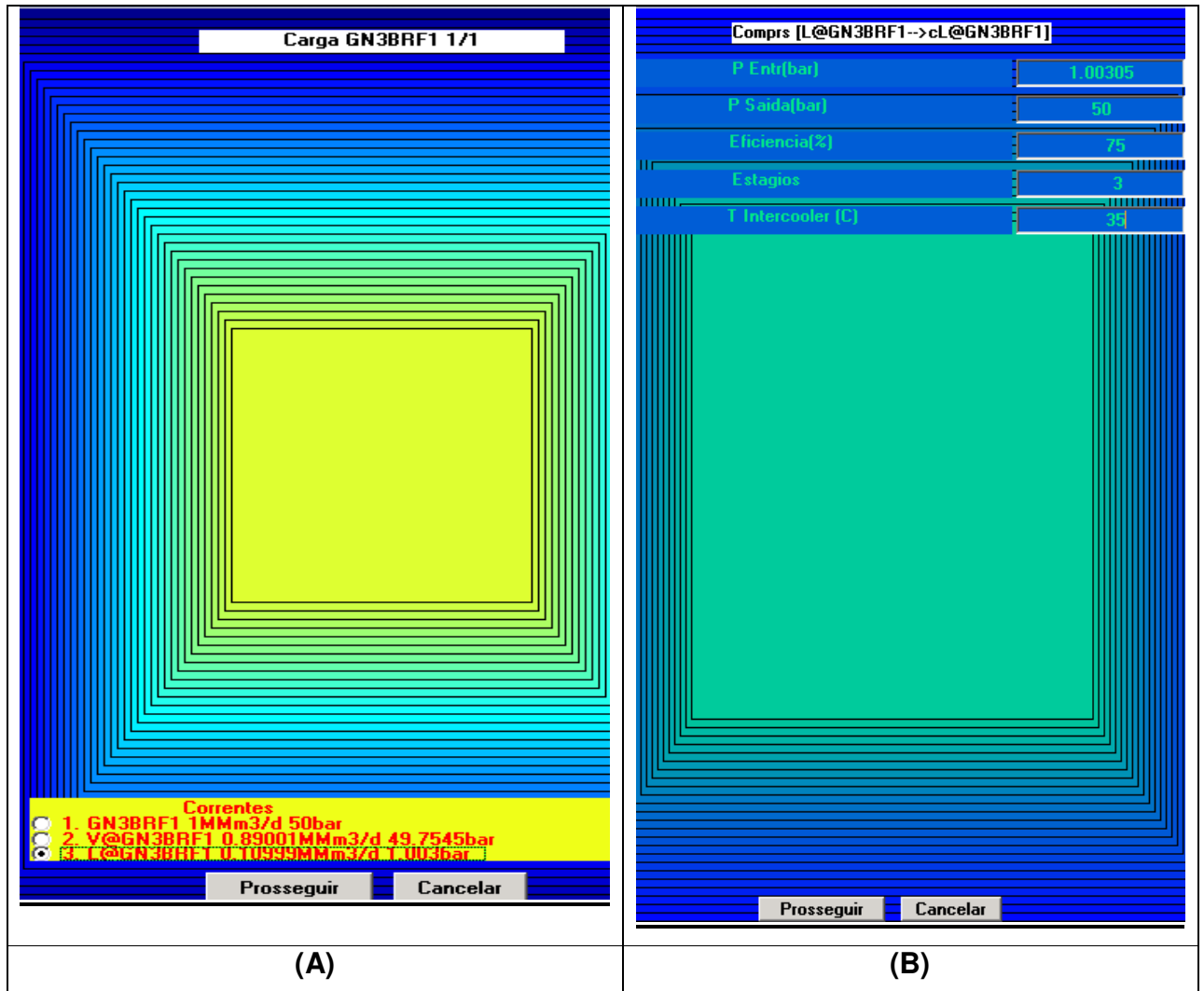
Corrente	Carga 1	Permeado 1	Retentado 1
ID	GN3BRF1	L@GN3BRF1	V@GN3BRF1
MMm ³ /dia	1.0	0.11	0.89
%CO ₂ (mol)	8%	50.2%	2.78%
%CH ₄ (mol)	76.61%	49.34%	79.98%
T(°C)	25	21.4	21.6
P(bar)	50	1.003	49.75

Observa-se que a redução de CO₂ no Retentado foi apreciável, praticamente especificando este gás para comercialização no que concerne aos níveis de CO₂. Todavia, o Permeado contém aproximadamente 50% de CH₄. Esta corrente poderá ser enriquecida em CO₂ (i.e. recuperando-se parte do CH₄) ao aplicar-se o Estágio 2 de permeação conforme no Fluxograma da Fig. 4.2. Para isto será necessário re-comprimir L@GN3BRF1 antes de direcioná-la ao Estágio 2.

O quadro de correntes disponíveis em *SPM* após a resolução do Estágio 1 corresponde à Fig. 4.12-A, na qual percebe-se a seleção de L@GN3BRF1 para prosseguir o processamento. Agora, na *TPC* (Fig. 3.1) de *SPM*, o acionamento do botão *Compressor* ativará a tela mostrada na Fig. 4.12-B para configurar a compressão.

Este compressor (ver Fluxograma na Fig. 4.2) será configurado em 3 Estágios Adiabáticos de eficiência 75% com pressão final de 50 bar e *Intercooler* a 35°C. Automaticamente o módulo *Compressor* criará a corrente produto de compressão cL@GN3BRF1 e fará os cálculos de potência (kW) e cargas térmicas (*duties*) dos estágios de compressão, preenchendo a página de resultados mostrada na Fig. 4.13-B. Após a ação de *Compressor*, o quadro de correntes de GN3BRF1 corresponde ao mostrado na Fig. 4.13-A (via botão *Carga de Processo*). Os

valores da Fig. 4.13-B informam que para levar os 0.11 MMm³/d de Permeado 1 (L@GN3BRF1) de 1 a 50 bar serão consumidos 846 kW de potência mecânica e liberados 901 kW de calor.



**Figura 4.12: [A] Quadro de Correntes após Estágio 1 de Permeação (via botão *Carga do Processo* na TPC)
[B] Tela de Configuração de Módulo de Compressão (via botão *Compressor* na TPC)**

Neste ponto a corrente cL@GN3BRF1 está pronta para envio ao Estágio 2 de Permeação. A Tabela 4.3 apresenta o quadro de correntes após a etapa de compressão de L@GN3BRF1. Note-se na Fig. 4.13-A que cL@GN3BRF1 está selecionada como carga do próximo processamento no Estágio 2 de Permeação.

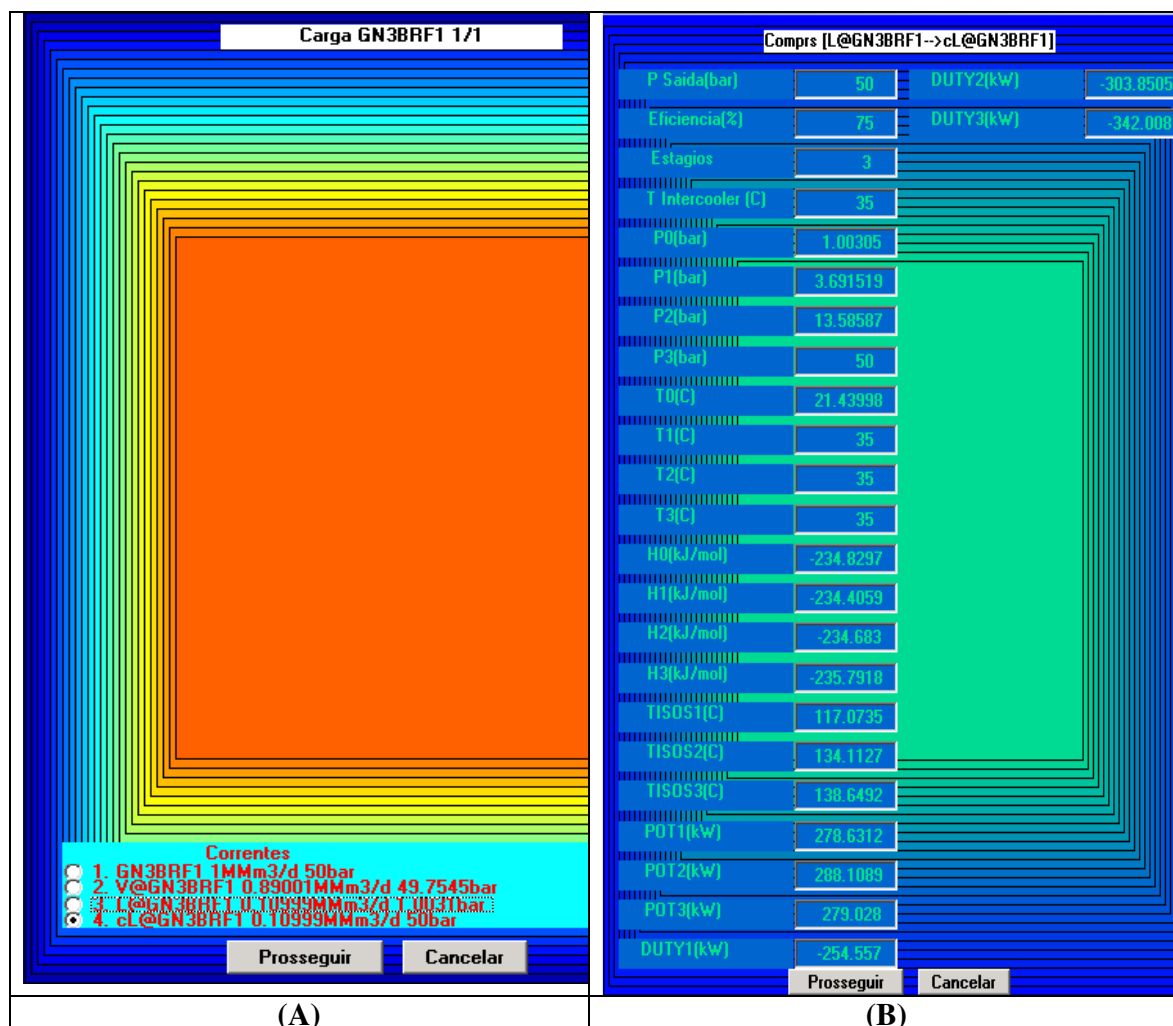


Figura 4.13: [A] Quadro de Correntes após Compressor (via botão *Carga do Processo* na TPC)
 [B] Tela de Respostas dos Cálculos do Compressor (via botão *Compressor* na TPC)

Tabela 4.3 : Correntes após Compressão do Permeado 1 de GN3BRF1

Corrente	Carga 1	Permeado 1	Retentado 1	Carga 2
ID	GN3BRF1	L@GN3BRF1	V@GN3BRF1	cL@GN3BRF1
MM ³ /dia	1.0	0.11	0.89	0.11
%CO ₂ (mol)	8%	50.2%	2.78%	50.2%
%CH ₄ (mol)	76.61%	49.34%	79.98%	49.34%
T(°C)	25	21.4	21.6	35
P(bar)	50	1.003	49.75	50

4.1.4 Resolução do Estágio 2 de Permeação [GN3BRF1]

Devido à Carga do Permeador 2 (cL@GN3BRF1) ser apenas 11% da Carga do Permeador 1 (Tabela 4.3), foram escolhidos apenas 4 Módulos de Permeação em paralelo para este segundo serviço (Tabela 4.1). Este dado é configurado em *SPM* no botão *Numero de Modulos de Permeação* da *TPC* antes de acionar-se a resolução do Estágio 2 via botão *Simulação RMP*. Esta resolução gera o diagrama da Fig. 4.14, no qual constam os perfis axiais de Pressões P_V, P_L ; Temperaturas T_V, T_L ; Inventários (kg) V, L ; %molCO₂ V, L e *Recuperação*%CO₂, todos *versus* $x(m)$. O Estágio 2 recupera mais de 95% do CO₂ inicial da carga cL@GN3BRF1.

3RF1 4Units 0.8m X 2m Tu4 X(cm)=200 ROHV(kg/m3)=41.7 ROHL(kg/m3)=1.69 PV(bar)=49.92

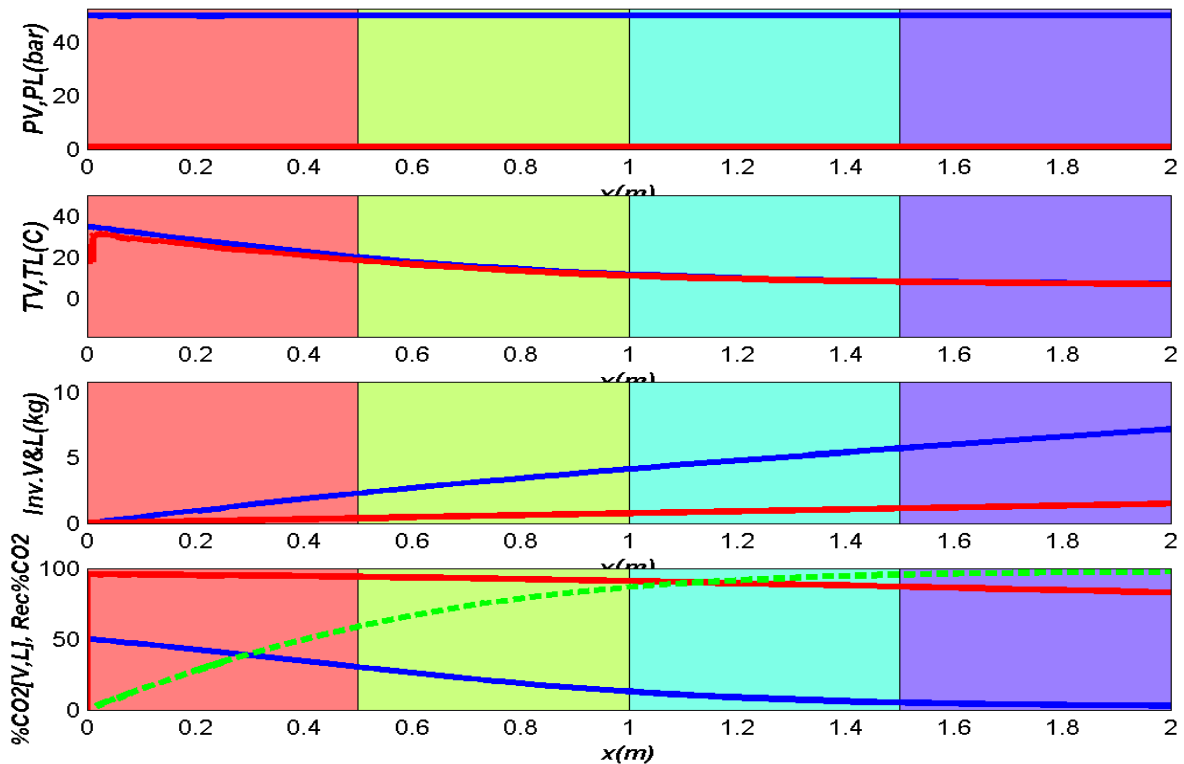


Figura 4.14 : Gráficos da Integração Estágio 2 com cL@GN3BRF1

(a) Pressões P_V, P_L ; (b) Temperaturas T_V, T_L ; (c) Inventários V, L ; (d) %CO₂ V, L ; *Rec%CO₂*

Seguem-se as Figs. 4.15, 4.16, 4.17, 4.18 com perfis T_V, T_L *versus* $x(m)$; perfis %molCH₄, %molCO₂ [Fase V] *versus* $x(m)$; perfis %molCH₄, %molCO₂ [Fase L] *versus* $x(m)$; perfis *Recuperação* % CO₂, CH₄ [Fase L] *versus* $x(m)$. Estas figuras foram geradas via botão *Resultados RMP* (na *TPC*).

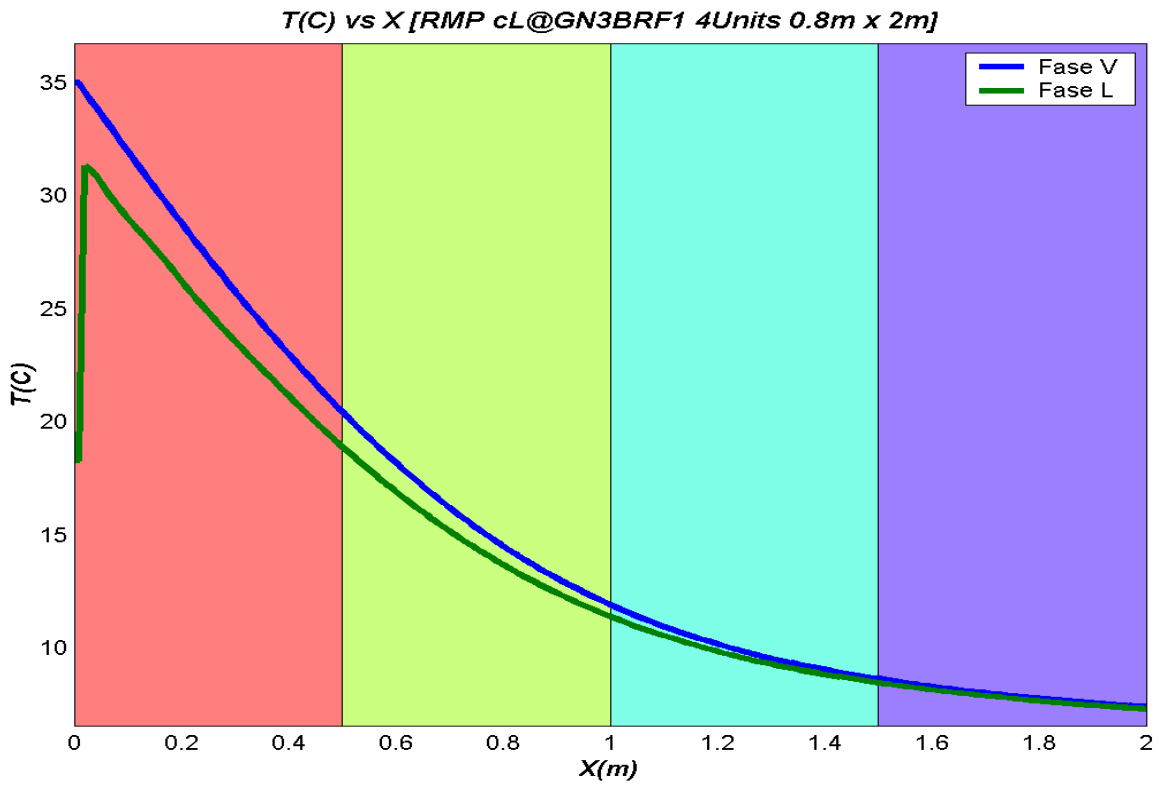


Figura 4.15 : Perfis T_V , T_L versus $x(m)$

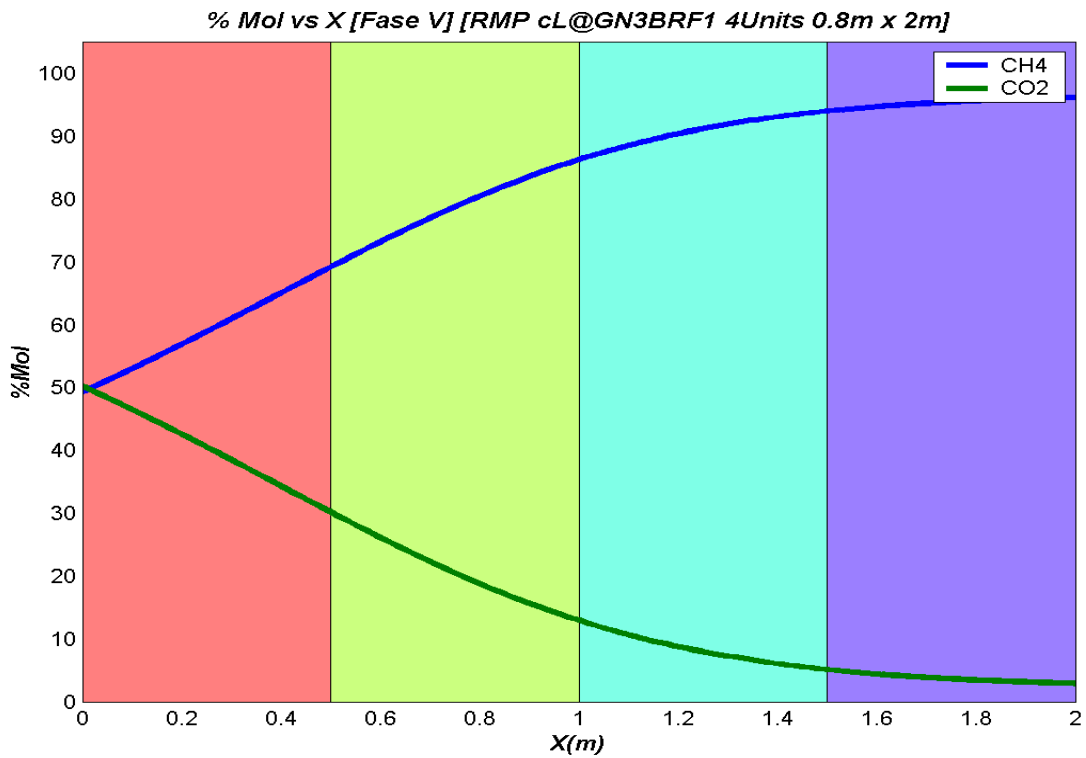


Figura 4.16 Perfis %mol CH_4 , %mol CO_2 [Fase V] versus $x(m)$

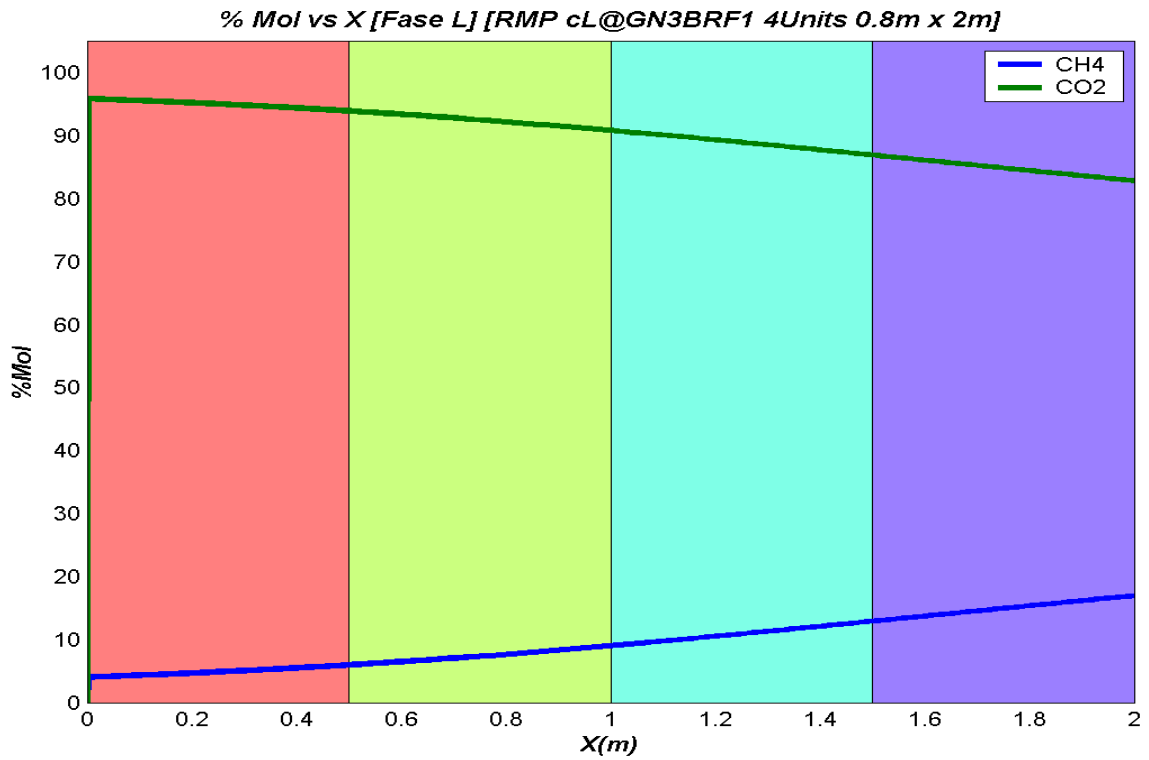


Figura 4.17 Perfis %molCH₄, %molCO₂ [Fase L] versus x(m)

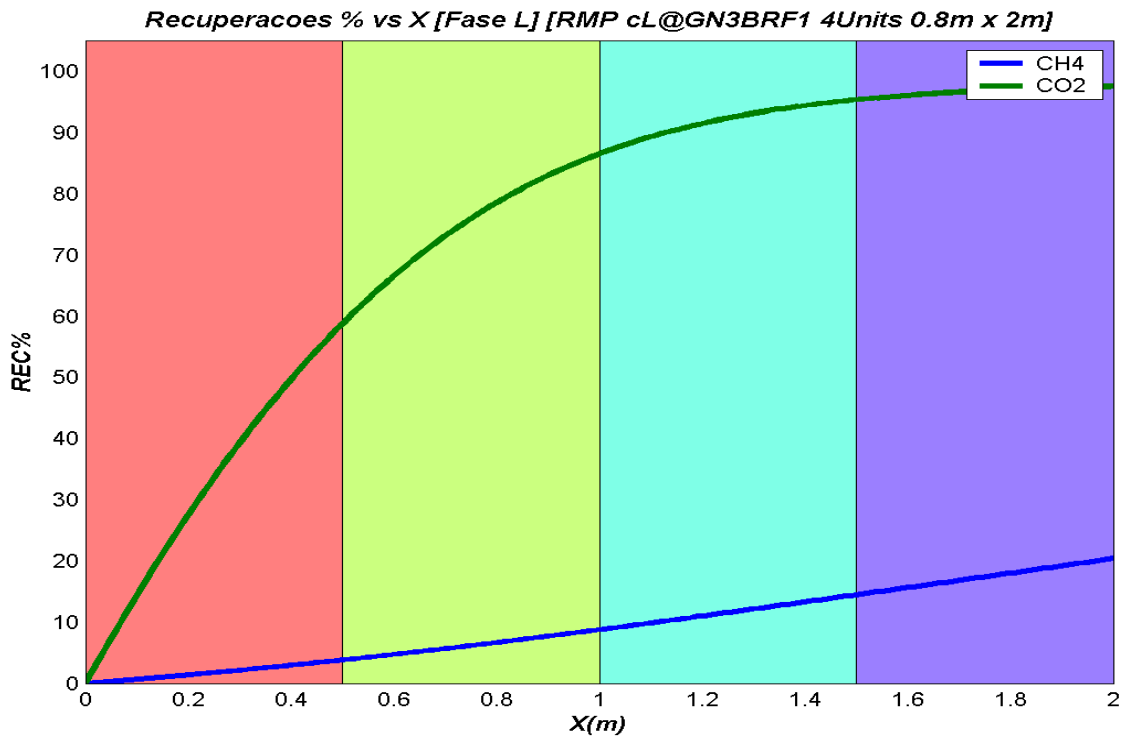


Figura 4.18 Perfis Recuperação% CH₄ e CO₂ [Fase L] versus x(m)

A Fig. 4.19 (obtida no botão *Carga do Processo*) apresenta as correntes existentes no Fluxograma após a resolução do Estágio 2 de Permeação com cL@GN3BRF1.

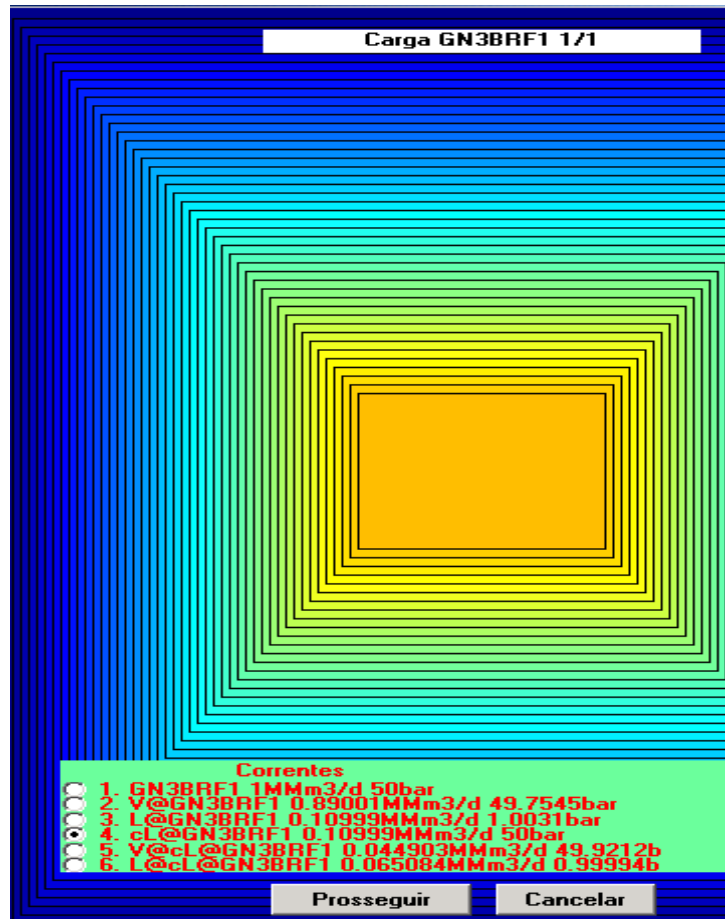


Figura 4.19 : Correntes Existentes após o Estágio 2 de Permeação

As propriedades das correntes geradas no Estágio 2 (L@cL@GN3BRF1, e V@cL@GN3BRF1) podem ser consultadas também com o botão *Carga do Processo* após devidamente selecionadas. As Figs. 4.20 e 4.21 apresentam os valores correspondentes de coordenadas destas correntes.

A Tabela 4.4 apresenta o quadro resumo de correntes do Fluxograma GN3BRF1 após a ação do Estágio 2 de Permeação. Os resultados finais do processo GN3BRF1 estão nas linhas inferiores desta tabela.

Carga Seleccionada [L@cL@GN3BRF1]			
Methyl-Nonanes [%mol]	8.4601781e-016	S(kJ/mol.K)	-0.0095997978
H2S [%mol]	0	CP(kJ/mol.K)	1.2015012
H2O [%mol]	0	Z	0.994177
CH4 [%mol]	16.974066	MI(Pa.s)	1.3612437e-005
C2H6 [%mol]	0	Vsom(m/s)	277.62542
C3H8 [%mol]	0	Gama	1.312379
C4H10 [%mol]	0	ROH(kg/m3)	1.6926704
iC4H10 [%mol]	0	Mol(kg/mol)	0.039239622
iC5H12 [%mol]	0		
C5H12 [%mol]	0		
C6H14 [%mol]	0		
C7H16 [%mol]	0		
N2 [%mol]	0.14505664		
CO2 [%mol]	82.880877		
C8H18 [%mol]	0		
C9H20 [%mol]	0		
kg/h	4747.9359		
MMm3/dia	0.065083524		
mol/s	33.610698		
T(K)	280.44897		
P(bar)	0.99994283		
H(kJ/mol)	-339.53914		
U(kJ/mol)	-341.85721		

Figura 4.20 : Produto L (Permeado) do Estágio 2 : L@cL@GN3BRF1

Carga Seleccionada [V@cL@GN3BRF1]			
Methyl-Nonanes [%mol]	7.1383253e-016	S(kJ/mol.K)	-0.11334366
H2S [%mol]	1.9109326e-016	CP(kJ/mol.K)	0.97216419
H2O [%mol]	8.495255e-016	Z	0.87079668
CH4 [%mol]	96.24921	MI(Pa.s)	1.2663977e-005
C2H6 [%mol]	0.057669633	Vsom(m/s)	405.21043
C3H8 [%mol]	0.028414718	Gama	1.5545049
C4H10 [%mol]	0.0029269504	ROH(kg/m3)	41.700661
iC4H10 [%mol]	0.0035787713	Mol(kg/mol)	0.016966529
iC5H12 [%mol]	0		
C5H12 [%mol]	0		
C6H14 [%mol]	0		
C7H16 [%mol]	0		
N2 [%mol]	0.74006949		
CO2 [%mol]	2.9181305		
C8H18 [%mol]	0		
C9H20 [%mol]	0		
kg/h	1416.3663		
MMm3/dia	0.04490282		
mol/s	23.188897		
T(K)	280.54865		
P(bar)	49.921187		
H(kJ/mol)	-85.333225		
U(kJ/mol)	-87.364342		

Figura 4.21 : Produto V (Retentado) do Estágio 2 : V@cL@GN3BRF1

Tabela 4.4 : Correntes após Estágio 2 de Permeação de GN3BRF1

Corrente	Carga 1	Permeado 1	Retentado 1	Carga 2
ID	GN3BRF1	L@GN3BRF1	V@GN3BRF1	cL@GN3BRF1
MMm³/dia	1.0	0.11	0.89	0.11
%CO₂ (mol)	8%	50.2%	2.78%	50.2%
%CH₄ (mol)	76.61%	49.34%	79.98%	49.34%
T(°C)	25	21.4	21.6	35
P(bar)	50	1.003	49.75	50
Corrente		Permeado 2	Retentado 2	
ID		L@cL@GN3BRF1	V@cL@GN3BRF1	
MMm³/dia		0.065	0.045	
%CO₂ (mol)		82.88%	2.92%	
%CH₄ (mol)		16.97%	96.25%	
T(°C)		7.3	7.4	
P(bar)		1.0	49.9	
Resultados Finais do Processo GN3BRF1				
Recuperação % de CO₂ em Permeado 2 : 67.3%				
Vazão de Gás Rico em CO₂ para Injeção : 0.065 MMm³/dia				
Vazão de G.N. Purificado = Retentado 1+2 : 0.935 MMm³/dia				
% CO₂ no G.N. Purificado : 2.79% (mol)				