

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: SISTEMAS DE PROCESSOS
QUÍMICOS E INFORMÁTICA

**Modelagem e Simulação de Processos de Separação
de Misturas Gasosas Multicomponentes
Utilizando Módulos de Membranas de Fibra-Oca**

Autor: Tatiana Pessetti Caramello

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Teresa Massako Kakuta Ravagnani

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Dezembro/ 2002

UNIDADE 30
 Nº CHAMADA C176m *UNICAMP*

V EX 55744
 TOMBO BCI 124103
 PROC. 10 D
 C PREÇO R\$ 11,00
 DATA 17/09/03
 Nº CPD

CM00189069-5

bib id 300919

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

C176m Caramello, Tatiana Pessetti
 Modelagem e simulação de processos de separação de misturas gasosas multicomponentes utilizando módulos de membranas de fibra-oca / Tatiana Pessetti Caramello --Campinas, SP: [s.n.], 2002.

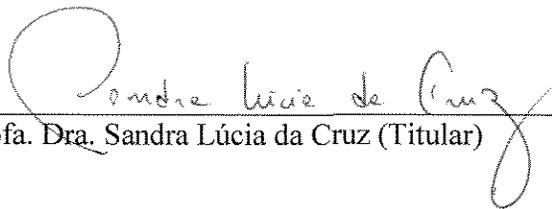
Orientador: Teresa Massako Kakuta Ravagnani.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Membranas (Tecnologia). 2. Modelagem de dados. 3. Simulação por computador. I. Ravagnani, Teresa Massako Kakuta. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Tatiana Pessetti Caramello e aprovada em 20 de dezembro de 2002 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani - Orientadora



Profa. Dra. Sandra Lúcia da Cruz (Titular)



Dra. Eliana Luci Ligero (Titular)

1970880164

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida por Tatiana Pessetti Caramello e aprovada pela banca examinadora em 20 de dezembro de 2002.

Teresa M K Ravagnani

Profa. Dra. Teresa Massako Kakuta Ravagnani - Orientadora

Agradecimentos

A Deus, por tudo.

Ao apoio de meus pais, Adail e Márcia, torcendo e incentivando em todos os momentos.

Ao meu marido Victor, que me deu muita força.

À Prof^a Dr^a Teresa Massako Kakuta Ravagnani pela orientação e dedicação oferecidos na elaboração deste trabalho.

À Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

Ao CNPQ pelo auxílio financeiro.

Aos amigos, Luciana, Martinha, Joseane, Andréia, Marcone, Lurdinha, Rodrigo, Candice, Sarah, Ticiane, André, Amarildo, Arnaldo, entre outros, pelo auxílio, sugestões e a amizade presente em todas as horas.

Resumo

O uso de separação de misturas gasosas utilizando membranas é uma operação unitária bastante conhecida, porém apenas recentemente está recebendo a devida atenção principalmente pelo grande desenvolvimento obtido na área de materiais poliméricos. Este processo é utilizado atualmente em escala industrial para produção de nitrogênio de alta pureza a partir do ar e na recuperação de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos em refinarias e processos petroquímicos.

O presente trabalho objetiva estudar a performance de unidades de separação de membranas de fibra-oca. Uma modelagem matemática para separação gasosa multicomponente foi implementada para diversos tipos de fluxo: concorrente, contracorrente e fluxo cruzado. Programas computacionais foram desenvolvidos para simular a operação de processos de separação gasosa multicomponente de importância industrial: a separação de N_2 do ar, recuperação de H_2 de uma mistura de hidrocarbonetos e separação de $i-C_4H_{10}$ de uma mistura de C_4 -olefinas/parafinas.

O efeito dos principais parâmetros que influenciam a separação tais como pressão transmembrana, vazão e área da membrana sobre a performance da unidade de membrana é analisado em termos da pureza e da recuperação do produto desejado.

Os resultados mostram que o modelo de fluxo contra-corrente apresenta a melhor performance de separação para os produtos desejados.

A importância do emprego da corrente de purga para a remoção de CO_2 presente no ar de sistemas fechados foi também analisada. Observou-se que o aumento da fração de purga aumenta a remoção de CO_2 do ar.

Verificou-se que a escolha da estratégia de separação é também muito importante. Para a separação de $i-C_4H_{10}$ com dois módulos de membrana, a área total requerida equivale quase a metade da área necessária para obter $i-C_4H_{10}$ nas mesmas condições utilizando apenas um módulo de membrana.

O efeito de Joule-Thomson foi também estudado. Os resultados mostram que este efeito não foi importante para a separação do binário $i-C_4H_{10}$ / $i-C_4H_8$.

Abstract

Separation of gaseous mixtures using membranes is a known operation. Even so, only recently is receiving enough attention, mainly due to the great development obtained in the polymeric material science. Nowadays, this process is applied in industrial scale for production of high purity nitrogen from air and for hydrogen recovery from hydrocarbon mixtures in the refinery and petrochemical processes.

In the present work the performance of hollow fiber membranes separation units has been studied. A mathematical model for separation of multicomponent gaseous was implemented for several flow types: co-current, countercurrent and cross flow. A computer program was developed to simulate the operation of several important industrial separation processes: the separation of N_2 from air, H_2 recovery from hydrocarbon mixtures and separation of $i-C_4H_{10}$ from olefin/paraffin C_4 mixtures.

The effect of parameters such as trans-membrane pressure, feed flow and membrane area on the membrane unit performance is analyzed in terms of the purity and of the desired product recovery.

The results show that the countercurrent flow presents the best separation performance for the desired products.

The effect of purge for CO_2 removal from the confined air systems was also analyzed. It was observed that the increase of purge fraction increases the removal of CO_2 from air.

It was verified that the choice of the separation strategy is also very important. For $i-C_4H_{10}$ separation, the requested total area using two membrane modules is almost equal the half of the necessary area using one membrane module.

The Joule-Thomson effect on membrane separation was also studied. The results show that this effect was not important for the separation of $i-C_4H_{10}$ / $i-C_4H_8$ binary.

Índice

Nomenclatura	i
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Introdução	3
2.2. Membranas	3
2.3. Módulos de Membrana	7
2.4. Tipos de Escoamento	9
2.5. Processos de Separação por Membrana	10
2.6. Processo de Permeação	12
2.7. Modelagem do Processo de Permeação	14
3. Modelagem Matemática	19
3.1. Introdução	19
3.2. Equacionamento dos Modelos de Escoamento	21
3.2.1. Sistema de equações para o modelo de fluxo contra-corrente	22
3.2.2. Sistema de equações para o modelo de fluxo co-corrente	26
3.2.3. Sistema de equações para o modelo de fluxo cruzado	28
3.3. Cálculo da Purga nos Modelos de Escoamento	30
3.4. Variação da Pressão no Módulo de Membrana	31
3.5. Efeito de Joule-Thomson	32
4. Simulação e Resultados	38
4.1. Introdução	38
4.2. Estudos de Casos de Separação	38
4.3. Estudo das Diferentes Formas de Escoamento	43

4.3.1. Análise dos perfis de composição	43
4.3.2. Análise dos perfis de pressão	45
4.3.3. Análise da recuperação	46
4.4. Estudo dos Efeitos dos Parâmetros de Operação	49
4.4.1. Influência da pressão de alimentação	49
4.4.2. Influência da pressão do permeado	51
4.4.3. Influência da vazão molar de alimentação	53
4.4.4. Influência da área de membrana	55
4.4.5. Influência da razão de pressão e da área da membrana para purezas fixas	58
4.5. Estudo do Efeito da Fração de Purga Permeada	63
4.6. Efeito da Escolha da Estratégia de Separação	66
4.7. Estudo do Efeito de Joule-Thomson	67
5. Conclusões e Sugestões	73
Referências Bibliográficas	78
Apêndice I	82
AI.1. Viscosidade da mistura para os sistemas estudados	82
AI.2. Propriedades utilizadas no estudo do Efeito de Joule-Thomson para o sistema binário $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ e $i\text{-C}_4\text{H}_8$	83

Nomenclatura

A_k	Área de transferência de calor	(m^2)
C_p	Calor específico	$(cal/gmol\ K)$
F	Vazão molar total da alimentação	$(kmol/s)$
h	Coefficiente de transferência de calor individual	$(J/m^2\ ^\circ C)$
H_L	Entalpia molar no lado da alimentação	(J/mol)
H_V	Entalpia molar no lado do permeado	(J/mol)
K_f	Condutividade térmica	$(cal/m\ s\ K)$
L	Comprimento ativo da fibra-oca no módulo	(m)
L_k	Vazão molar total da alimentação	$(kmol/s)$
$I_{j,k}$	Vazão molar do componente j partindo do lado da alimentação	$(kmol/s)$
$m_{j,k}$	Vazão molar de permeado	$(kmol/s)$
N	Número de estágios	$(-)$
N_f	Número de fibras no módulo	$(-)$
Nu	Número de Nusselt	$(-)$
P_F	Pressão de alimentação	(Pa)
P_{Lk}	Pressão do lado da alimentação no estágio k	(Pa)
P_p	Pressão do permeado	(Pa)
P_{Vk}	Pressão do lado do permeado no estágio k	(Pa)
Pr	Número de Prandt	$(-)$
Q_k	Fluxo de calor	(J/s)
Q_j	Permeabilidade	GPU
R	Número de componentes	$(-)$
R^*	Constante dos gases ideais	$(m^3Pa/kmol\ K)$
Re	Número de Reynolds	$(-)$
R_0	Raio externo da fibra-oca	(m)
R_i	Raio interno da fibra-oca	(m)
T	Temperatura	(K)
T_F	Temperatura de alimentação	(K)
T_L	Temperatura do lado da alimentação	(K)
T_P	Temperatura do permeado	(K)

T_V	Temperatura do lado do permeado	(K)
T_J	Temperatura de Joule	(K)
T_R	Temperatura de referência	(K)
U_k	Coefficiente de Transferencia de Calor Global	(J/m ² °C)
V_k	Vazão molar total do permeado	(kmol/s)
$v_{j,k}$	Vazão molar do componente j partindo do lado do permeado	(kmol/s)
$x_{j,k}$	Fração molar do componente j partindo da alimentação	(-)
x_{Fj}	Fração molar do componente j na alimentação	(-)
$y_{j,k}$	Fração molar do componente j partindo do lado do permeado	(-)
ΔA_k	Incremento de área de membrana sobre o estágio k	(m ²)
ΔL_1	Varição da vazão molar total de resíduo, de uma iteração para outra	(-)
ΔV_{N+1}	Varição da vazão molar total de permeado, de uma iteração para outra	(-)
Δx_{max}	Varição máxima na fração molar de cada componente	(-)
Δz	Comprimento da fibra-oca no estágio, $\Delta z = L/N_f$	(m)
μ	Coefficiente de Joule-Thomson	(K/Pa)
μ_{mix}	Viscosidade de mistura do gás	(Pa·s)
ρ_{mix}	Massa específica da mistura	(kg/m ³)

Subscrito:

j	Componente j arbitrário
k	Estágio k arbitrário

1 - Introdução

O uso de separação de misturas gasosas utilizando membranas é uma operação unitária bastante conhecida, porém apenas recentemente está recebendo a devida atenção principalmente pelo grande desenvolvimento obtido na área de materiais poliméricos (MACLEAN et al., 1980).

A separação por membranas utilizando tecnologia moderna iniciou-se na década de 60, quando Loeb e Sourirajan desenvolveram a primeira membrana assimétrica de acetato de celulose. Na década seguinte, muitas empresas tais como Envirogenics, Separex e Du Pont desenvolveram pesquisas sobre separação gasosa identificando-se processos com potencial aplicação de membranas (SPILLMAN, 1989).

Em 1979, Monsanto introduziu uma membrana de fibra-oca (PRISM) possível de ser empregada em uma variedade de processos de separação gasosa, e particular sucesso foi obtido em unidades de abastecimento para plantas de amônia para purgar gás reciclado. Monsanto ganhou um Prêmio de Engenharia Química Kirkpatrick em 1981 por este produto, e a partir daí o comércio de membranas para separação gasosa foi firmemente estabelecido (SPILLMAN, 1989).

Diversos fatores justificam o desenvolvimento dos processos com membranas, os quais competem com criogenia e uma variedade de processos de absorção e adsorção. Em primeiro lugar, trata-se de uma tecnologia de separação que, em geral, não envolve mudança de fase, o que significa uma economia no consumo de energia, principalmente, se comparado aos processos tradicionais como a destilação. Além do menor gasto de energia, outras vantagens econômicas podem ser obtidas. Os sistemas são, em geral, mais compactos que os tradicionais e sua estrutura modular lhes confere maior flexibilidade operacional e de projeto. Os custos operacionais e de manutenção podem ser menores porque os sistemas de membrana geralmente têm menos partes móveis e exigem pequena atenção dos operadores.

Em segundo lugar, a separação com membranas pode, em muitos casos, melhorar a qualidade do produto final. Na produção de sucos concentrados e no processamento de alimentos em geral, a utilização de membranas permite a obtenção de produtos de melhor sabor e aspecto, já que elimina o tradicional uso do calor que atinge fortemente as propriedades organolépticas dos alimentos.

Em terceiro lugar, para várias aplicações, estes processos permitem um efetivo controle do meio ambiente pela purificação de diferentes rejeitos. Cita-se, a título de exemplo, o tratamento de águas industriais residuais, a concentração de vinhoto, e mesmo, a concentração do soro obtido como subproduto na manufatura de queijos (MALDONADO, 1991).

Atualmente, a separação baseada em membranas é utilizada em escala industrial para produção de nitrogênio de alta pureza a partir do ar, tendo importante aplicação na inertização do ambiente para conservação de frutas e vegetais, assim como para segurança na operação com líquidos inflamáveis (SPILLMAN, 1989). É também uma aplicação industrial bastante importante, na recuperação de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos em refinarias e processos petroquímicos (BOLLINGER et al., 1984).

Tendo em vista as vantagens e a importância desses processos, o objetivo deste trabalho é desenvolver programas computacionais aplicando-se um modelo matemático para separação gasosa multicomponente usando membrana de fibra-oca para diversos tipos de fluxo. O método proposto permite rápida solução das equações permitindo analisar os efeitos dos principais parâmetros que influenciam a separação tais como, pressão transmembrana, seletividade e permeabilidade na performance do módulo de separação.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Introdução

O uso de separação de misturas gasosas utilizando membranas está recebendo a devida atenção impulsionada pelo desenvolvimento de novos tipos de membranas. Nos últimos 3 anos (2000 a 2002) foram publicados em torno de 400 artigos completos em revistas especializadas. Muitas destas publicações acerca de membranas dizem respeito aos mecanismos que melhoram a separação, quer pelo aumento da permeabilidade, quer da seletividade bem como da capacidade. Isto inclui desenvolvimento de suportes e descoberta de novos componentes que adicionados às membranas poliméricas conhecidas, aumentam a performance da membrana.

No presente capítulo faremos inicialmente uma breve apresentação dos tipos e módulos de membranas existentes e posteriormente, descrição das principais formas de modelagem da operação neste equipamento.

2.2 - Membranas

Membranas são barreiras finas que permitem passagem preferencial de determinadas substâncias e são utilizadas em processos de separação visando o fracionamento dos componentes de uma mistura, em função de suas diferentes taxas de permeação. A figura 2.1 mostra o esquema de separação. Elas são predominantemente baseadas de materiais poliméricos, mas algumas de cerâmica, vidro, e membranas metálicas também existem (SPILLMAN, 1989). Polímeros comumente empregados para separação gasosa usando membranas incluem derivados celulósicos, polissulfonas, poliamidas, e poliimididas.

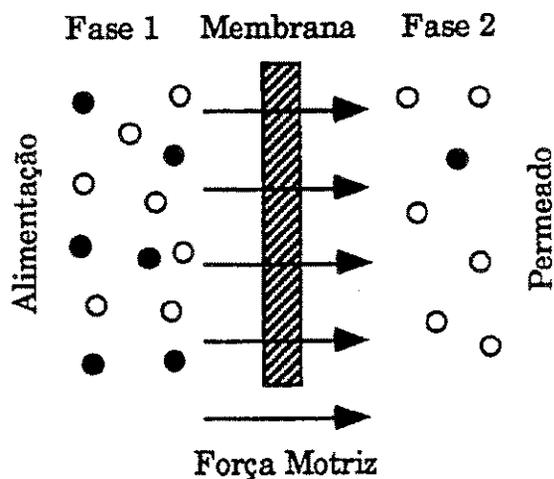


Figura 2.1 - Separação por permeação

A tabela 2.1 identifica as aplicações mais significantes comercialmente a partir de 1989. Muitas das aplicações anteriores foram direcionadas para indústrias petroquímicas e refinarias para a recuperação de hidrogênio de várias correntes gasosas.

Tabela 2.1 – Aplicações da permeação de gases

Separação de Gases	Aplicações
O ₂ /N ₂	Enriquecimento de O ₂ , geração de gás inerte
H ₂ /Hidrocarbonetos	Recuperação de H ₂ de refinarias
H ₂ /CO	Gás de síntese
H ₂ /N ₂	Gás efluente de síntese de amônia
CO ₂ /Hidrocarbonetos	Tratamento de gás ácido e de gás de aterro sanitário
H ₂ O/Hidrocarbonetos	Desidratação do gás natural
Gás sulfídrico/Hidrocarbonetos	Tratamento de gases sulfurados
He/Hidrocarbonetos	Separação de hélio
He/N ₂	Recuperação de hélio
Hidrocarbonetos/Ar	Recuperação de hidrocarbonetos, controle de poluição
H ₂ O/Ar	Desumidificação de ar

Ref.: SPILLMAN, 1989.

O uso de membranas microporosas e não porosas, como barreiras semipermeáveis para separações altamente seletivas, está rapidamente ganhando espaço nos processos de separação industriais, conforme mostra a figura 2.2. Para as membranas microporosas, a separação é afetada por diferentes razões de difusão através dos poros, enquanto para membranas não porosas, a separação ocorre devido às diferenças tanto de solubilidade na membrana como da taxa de difusão através da membrana (HENLEY e SEADER, 1998).

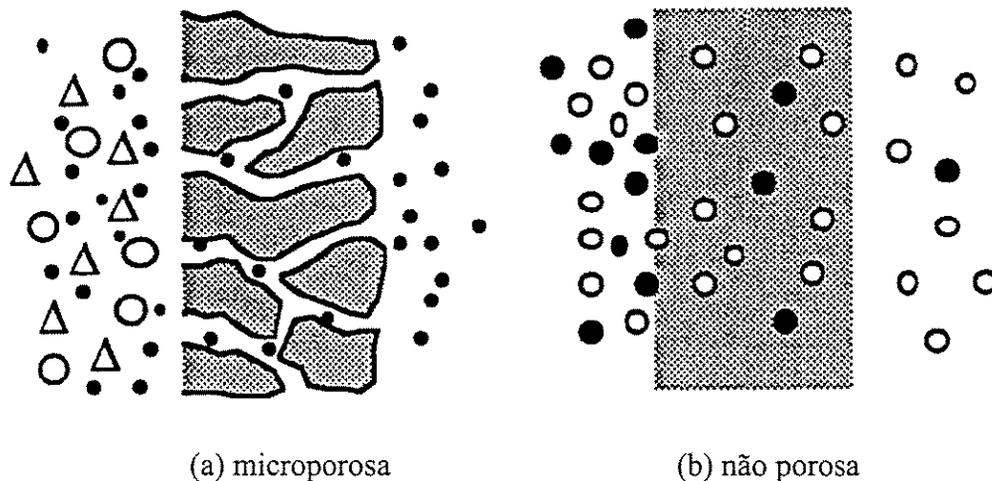


Figura 2.2 - Forma de permeação

Sob a influência de uma força motriz, que tanto pode ser por diferencial de pressão, diferencial de concentração, campo eletromagnético, etc, a membrana permite a passagem de alguns componentes e impede a passagem de outros.

As membranas têm três qualidades chave de performance que afetam sua utilidade econômica para uma determinada aplicação. A primeira é o fluxo de membrana ou permeabilidade, dada pela seguinte equação:

$$Q_j = \frac{m_{j,k}}{(P_L \cdot x_{j,k} - P_V \cdot y_{j,k}) \cdot \Delta A_K} \quad (2.1)$$

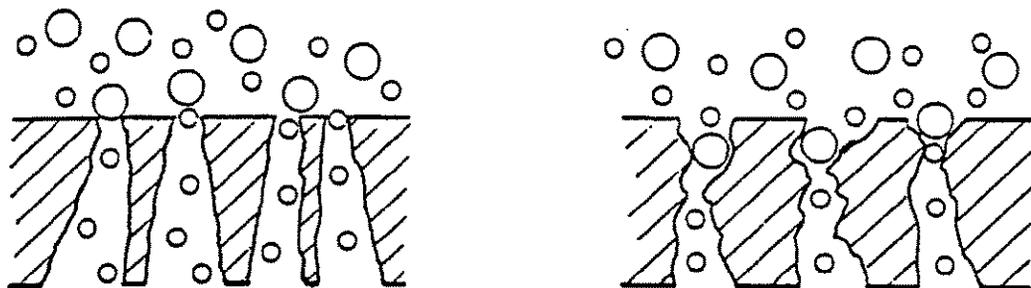
isto é, a relação entre o fluxo e a força motriz, a qual simplesmente dita a quantidade de membrana requerida.

A segunda é a seletividade em relação aos gases a serem separados, a qual é a relação entre as permeabilidades dos componentes, representada na equação a seguir. Seletividade diretamente afeta a recuperação do processo e indiretamente afeta a área da membrana e o fluxo gasoso de alimentação requerido.

$$\alpha = Q_i/Q_j \quad (2.2)$$

E a terceira é a vida da membrana (manutenção e custos de reposição) (SPILLMAN, 1989).

A performance do módulo para separação gasosa por membrana depende não somente da permeabilidade e da seletividade, mas também da estrutura da membrana. Para a convencional membrana simétrica (figura 2.3b), a qual tem uma estrutura homogênea com propriedades de permeação uniforme através de toda a sua espessura, a performance da separação é fortemente dependente do modelo de fluxo da alimentação e do permeado (aquela parte da alimentação que passa através da membrana). Para a membrana assimétrica (figura 2.3a), entretanto, a performance da separação gasosa é virtualmente independente do modelo de fluxo. Isto porque a camada suportada porosa previne a mistura dos fluxos de permeado local (ou ponto a ponto), dando origem ao modelo de fluxo cruzado com respeito ao casco da membrana, independentemente da direção de fluxo de massa da corrente de permeado na superfície da camada porosa (PAN, 1983).



(a) assimétrica

(b) simétrica

Figura 2.3 - Característica da membrana

2.3 – Módulos de Membrana

As primeiras pesquisas levaram ao desenvolvimento de módulos de membranas de películas planas, mas devido às suas reduzidas dimensões, suas aplicações se resumiram praticamente à escala laboratorial. Os desenvolvimentos de módulos que permitissem condições de escoamento adequadas e uma alta relação de área de membrana por volume de equipamento tornaram aptos para usos industriais. Atualmente, os principais módulos disponíveis no mercado são Módulo tubular (Figura 2.4), Módulo quadro e placas (Figura 2.5), Módulo em espiral (Figura 2.6) e Módulo de fibras-ocas (Figura 2.7) (MALDONADO, 1991).

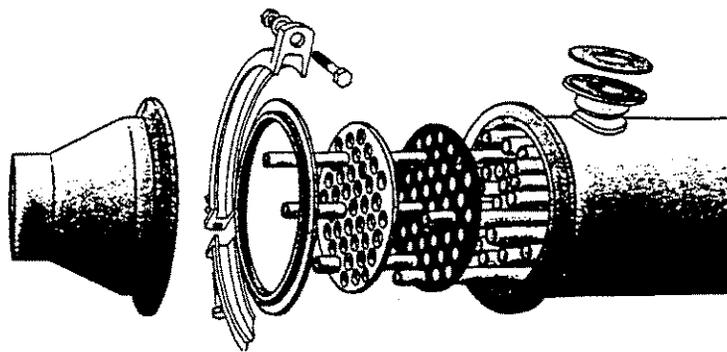


Figura 2.4 - Módulo Tubular

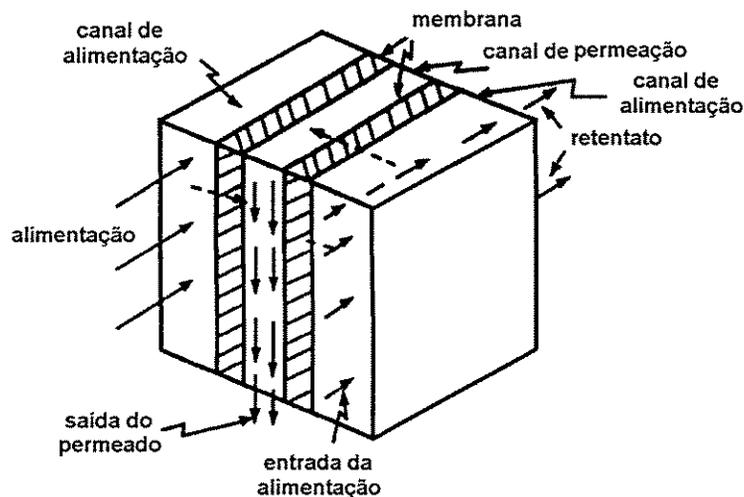


Figura 2.5 - Módulo quadro e placas

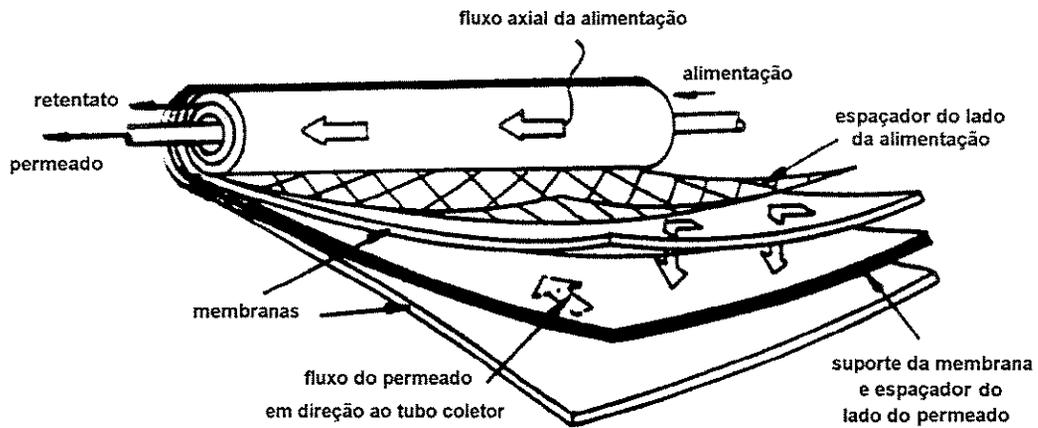


Figura 2.6 - Módulo em espiral

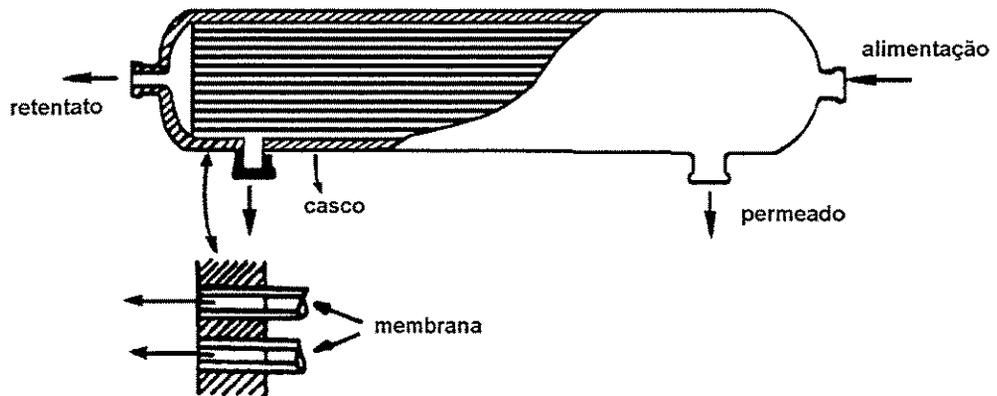


Figura 2.7 - Módulo de fibras-ocas

Comparativamente, os quatro módulos apresentam as seguintes características, quanto aos seguintes aspectos:

- Susceptibilidade à incrustação:
fibra-oca > espiral > quadro e placas > tubular;
- Custo de fabricação:
tubular > quadro e placas > fibra-oca e espiral;
- Área necessária para a instalação:
tubular > quadro e placas > espiral e fibra-oca.

A escolha de um módulo para uma determinada aplicação irá depender ainda de outros aspectos, como o tipo de separação, capacidade de processamento, flexibilidade requerida, facilidade de manutenção e operação. Atualmente, os módulos em espiral e o de fibras-ocas são os mais utilizados, por possuírem a melhor relação de área superficial do filme da membrana por unidade de volume ocupada pelo módulo. Estes módulos possuem custos de fabricação mais baixos, além de fluxo do permeado mais elevado (MALDONADO, 1991).

De acordo com as vantagens citadas acima, além de sua grande facilidade de manipulação, o que garantem seu comum uso industrial, os módulos de membrana de fibra-oca foram utilizados neste presente estudo.

Os módulos em fibra-oca, como o nome diz, são constituídos por um feixe de membranas poliméricas na forma de cilindros finos presos nas extremidades por placas e dispostos no interior de um casco tubular de modo semelhante a um trocador de calor casco e tubos. Os módulos podem ser operados de duas maneiras distintas: (i) alimentação é introduzida no interior das fibras, sendo o permeado recolhido no lado do casco; (ii) alimentação é introduzida no lado do casco e o permeado é recolhido pela extremidade aberta das fibras.

2.4 – Tipos de Escoamento

O escoamento nos módulos de membrana pode ocorrer de diversas formas, dependendo do sentido e do modelo de escoamento. A figura 2.8 mostra o esquema de cada tipo. Quanto ao modelo existem dois tipos idealizados: o de escoamento completamente misturado (a) e o empistonado (b, c e d). Neste último caso, o sentido dos fluxos torna-se importante. Assim temos o escoamento cruzado (b), contra-corrente (c) e finalmente co-corrente (d).

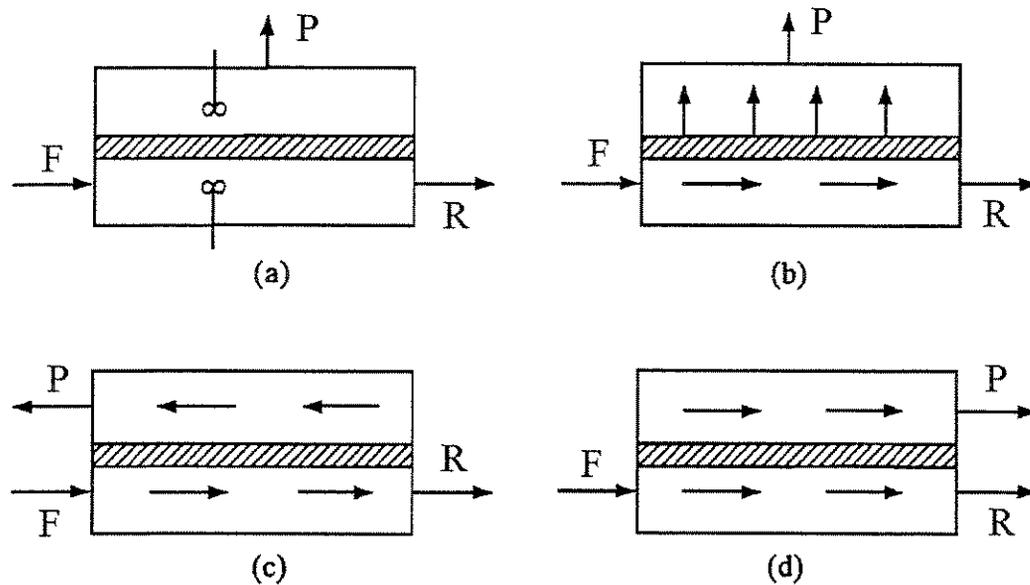


Figura 2.8 - Configurações dos módulos de membrana

2.5 – Processos de Separação por Membrana

A tecnologia de separação por membranas tem como base o princípio de que os componentes das misturas líquidas ou gasosas, de acordo com suas características moleculares, podem passar seletivamente através de uma determinada membrana, em certas condições operacionais.

Em um processo de separação por membrana, a alimentação consistente de uma mistura de dois ou mais componentes é particularmente separada por meio de uma barreira semipermeável, a membrana, através da qual uma ou mais espécies se movem mais rápido que outras espécies. O processo de membrana mais geral é apresentado na figura 2.9, onde a mistura de alimentação é separada em um retentado (aquela parte da alimentação que não passa através da membrana, isto é, o retido) e um permeado. A corrente de purga (fração da corrente de retentado) mostrada na figura 2.9 é opcional e pode ser um líquido ou um gás, usada para ajudar na remoção do permeado (HENLEY e SEADER, 1998).

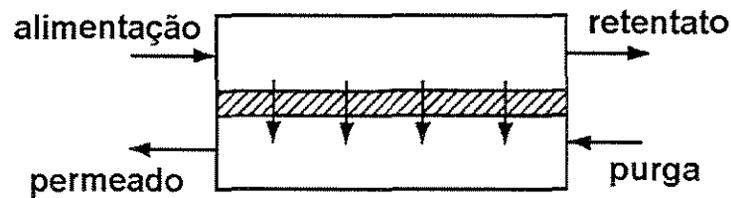


Figura 2.9 - Esquema geral do processo de separação por membranas

As separações com membranas que já atingiram nível de aplicação industrial são: Microfiltração, Ultrafiltração, Osmose Reversa, Eletrodialise, Diálise, Permeação Gasosa e Pervaporação (permeação de líquidos).

Nos processos de Microfiltração, os componentes da solução podem, ou não, passar através da membrana em função dos seus tamanhos. Geralmente, particulados suspensos, bactérias ou grandes colóides são rejeitados, enquanto macromoléculas e sólidos dissolvidos passam através da membrana. A força motriz da separação é a pressão aplicada à solução, da ordem de 1 a 5 atm (MALDONADO, 1991).

Ultrafiltração refere-se à membranas com menores tamanhos de poros comparado às membranas de microfiltração e elas são capazes de filtrar macromoléculas dissolvidas, tais como proteínas, da solução (TALU, 1995). Este processo é análogo à osmose reversa e a força motriz da separação é a pressão aplicada à solução, da ordem de 1 a 7 atm (MALDONADO, 1991). A Ultrafiltração oferece uma atrativa combinação de alta pureza e alto fluxo, com um diferencial de pressão relativamente baixo.

Membranas de Osmose Reversa tem o menor tamanho do diâmetro do poro, que os dois processos anteriores. Elas são usadas para separar microsolutos dissolvidos, assim como sal da água (TALU, 1995). Quando duas soluções, com significativas diferenças de concentração, são separadas fisicamente por uma membrana semipermeável, o fenômeno da osmose ocorre, ou seja, o solvente deixa o lado mais diluído e passa através da membrana para o lado mais concentrado. O fluxo cessa ao se atingir o equilíbrio termodinâmico. Nestas condições, a diferença de pressão entre os dois lados da membrana é denominada pressão osmótica. Se for aplicada uma pressão superior à osmótica do lado

mais concentrado, um fluxo de solvente no sentido inverso ocorrerá dando origem à osmose reversa. Este processo é, portanto guiado pela diferença de pressão e as pressões de operação variam de 7 a 60 atm (MALDONADO, 1991).

Eletrodialise é um processo que se baseia na difusão seletiva de íons de soluções aquosas acelerados devido à aplicação de um diferencial de potencial elétrico, através de uma membrana semipermeável. Esta tecnologia é usada na dessalinização de água salobra, indústria alimentícia e em aplicação de controle de poluição (TALU, 1995).

O processo no qual uma substância gasosa passa através de uma membrana é conhecido como permeação e pode ser descrito em termos da solução (do permeante) permeada no material da membrana e da difusão dentro da membrana. A força motriz para permeação é a diferença na pressão parcial através da membrana, isto é, membrana usada na separação gasosa é um processo de pressão dirigida.

2.6 – Processo de Permeação

A separação de misturas gasosas é efetuada com o objetivo de obter um ou mais dos constituintes na forma pura. A separação pode ser acentuada por vários métodos baseados nas diferentes propriedades físicas e químicas das espécies. Existem quatro métodos principais aplicados para a separação de gases, absorção, adsorção, destilação criogênica e membranas. A economia do processo determinará qual desses métodos é usado para alguma aplicação particular (SCOTT, 1995).

Separação por membrana baseada na permeação gasosa seletiva compete diretamente, em muitas aplicações, com os três outros métodos de separação mencionados. Membranas oferecem versatilidade e simplicidade em comparação com os outros métodos, as quais devem ser balanceadas contra limitações de média pureza e necessidade de recompressão (SCOTT, 1995). O principal objetivo de um processo de membrana é separar um ou mais constituintes de dois ou mais componentes do sistema pela ajuda de uma força motriz potencial através da membrana (TALU, 1995).

O impacto que essas membranas tem realizado é a prova de suas vantagens. Entre elas inclui-se baixo capital de investimento, facilidade operacional, de manutenção e de controle, baixo consumo de energia, custo eficaz até mesmo em baixos volumes gasosos, bom peso e espaço eficiente (são mais compactas). Outro benefício dos sistemas de membrana é que eles podem ser facilmente modificados para manusear variações inesperadas nas condições do processo, as quais como um aumento no fluxo ou uma variação na composição. Membranas podem facilmente ser adicionadas ou removidas, e até mesmo a adição de um reciclo não é um incremento de investimento muito importante. Estes tipos de mudanças podem ser muito mais difíceis e caros com processos tradicionais (SPILLMAN, 1989).

WANG et al. (1992) estudaram o ótimo desenho e operação dos módulos de membrana de fibra-oca para a separação gasosa de vapor de água e ar, explorando a extensão para a qual secagem de ar em sistemas de membranas possa ser predita com sucesso usando as correlações de transferência de massa na literatura e investigando esquemas específicos para a operação do módulo. Isto inclui a seletividade escolhida para otimizar a produtividade. Para a membrana mais seletiva não dará necessariamente a melhor performance.

Esta separação é comumente perfeita por adsorção de leito fixo. Um processo de leito fixo opera em estado estacionário, e então deve ser periodicamente parado para regeneração e regeneração é caro se compressores ou leitos forem necessários. Refrigeração e condensação são algumas vezes eficazes, mas freqüentemente podem não secar o ar para alcançar o ponto de orvalho desejado. Em contraste, a separação de água e ar com uma membrana permeável à água, oferece um processo contínuo altamente eficiente o qual é largamente livre de manutenção e o qual pode alcançar um ponto de orvalho muito baixo.

Os resultados mostraram como o desenvolvimento das separações deve ir além da preocupação com os materiais da membrana, particularmente como as membranas altamente permeáveis são desenvolvidas. Observou-se também que a performance do módulo pode ser melhorada pela cuidadosa escolha de uma seletividade ótima ou pela reciclagem de uma parte do resíduo dentro do permeado.

Atualmente, a separação baseada em permeação por membranas é utilizada em escala industrial para produção de nitrogênio de alta pureza a partir do ar e na recuperação de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos em refinarias e processos petroquímicos (BOLLINGER et al., 1984).

2.7 – Modelagem do Processo de Permeação

A magnitude dos benefícios esperados das separações gasosas usando membranas é altamente dependente da natureza exata do problema de separação. É impossível desenvolver um simples conjunto de guias que podem ser usados para generalizar preço/performance da membrana assim como outras tecnologias. A função das membranas é bem diferente de outros processos de separação, e a performance não é facilmente extrapolada para condições diferentes. Daí a necessidade de modelar a operação de separação para que os projetos sejam realizados com mais segurança.

WELLER e STEINER (1950) foram os primeiros a propor soluções analíticas para o caso relativamente trivial de mistura completa em ambos os lados da membrana e para a situação de fluxo cruzado, e em 1955, NAYLOR e BACKER apresentaram um método para cálculos de enriquecimento onde o fator de separação é consideravelmente maior que um.

As equações diferenciais ordinárias não lineares que governam a performance dos módulos de membrana para separações gasosas são bem conhecidas. Estas equações foram resolvidas numericamente por muitos investigadores e diferem entre si pela complexidade (exata ou aproximada), pela seletividade (alta ou baixa), pela configuração de fluxo (cruzado ou contracorrente), etc...

As primeiras descrições destas equações gerais da operação de membranas foram feitas por OISHI et al. (1961), para os modelos de fluxo co-corrente e contra-corrente e os três tipos de modelos de fluxo foram comparados para casos de seletividades relativamente baixas, tais como em separação de isótopos. WALAWENDER e STERN (1972) incluíram uma derivação detalhada das equações de OISHI et al. (1961), e relataram alguns estudos paramétricos para a separação de oxigênio-nitrogênio no ar assim como BLAISDELL e

KAMMERMEYER (1973) apresentaram uma aproximação matemática diferente para os problemas estudados por OISHI et al. (1961). PAN e HABGOOD (1974) apresentaram um método de cálculo geral para várias configurações de fluxo.

A difícil resolução deste sistema de equações diferenciais para todos os tipos de misturas gasosas, resultou em muitos trabalhos (HWANG e KAMMERMEYER, 1975, ANTONSON et al., 1977, CHERN et al., 1985 e PAN, 1986, etc), cada qual para solucionar problemas particulares. Pode-se dizer que não existe um único método que possa resolver todas as peculiaridades das misturas gasosas.

Em 1983, PAN apresentou um método de cálculo para prever a performance da separação gasosa de uma mistura binária através de uma membrana assimétrica com uma significativa queda de pressão de permeado (isto é com alto fluxo) para os modelos de fluxo co-corrente, contra-corrente e cruzado. Módulos do tipo espiral e fibra-oca foram considerados. Efeito do modelo de fluxo sobre a performance da membrana assimétrica é considerado significativamente diferente daquele da membrana simétrica. Para membrana simétrica (tem uma estrutura homogênea com propriedades de permeação uniformes através de toda a sua espessura) a performance da separação é fortemente dependente do modelo de fluxo da alimentação e do permeado (fluxo cruzado, contra-corrente, ou co-corrente). Para a membrana assimétrica, entretanto, a performance da separação gasosa é virtualmente dependente do modelo de fluxo. Isto porque a camada suportada porosa previne a mistura dos fluxos de permeado local (ou ponto a ponto), dando origem ao modelo de fluxo cruzado com respeito ao casco da membrana, independentemente da direção de fluxo da massa da corrente de permeado na superfície da camada porosa.

Este mesmo autor, em 1986 (PAN, 1986) utilizando uma simples solução analítica para o cálculo da área da membrana de um módulo de placa plana de mistura perfeita (que elimina o passo de integração numérica requerida nos métodos existentes) mostrou, analiticamente, a vantagem da inclusão de um gás de purga no permeado (para diminuir a pressão parcial de componentes gasosos condensáveis) em alguns processos. LI et al (1990) obtiveram excelentes concordâncias entre os dados experimentais e preditos analiticamente para módulo de placa plana.

BOUCIF et al. (1984, 1986) obtiveram soluções aproximadas para as equações que governam em termos de séries de potência da área de membrana adimensional. Esta metodologia reduz o conjunto original de equações diferenciais em uma ou mais equações algébricas não lineares que devem ser resolvidas numericamente.

A literatura também apresenta, embora pouco discutida, uma análise por métodos assintóticos que fornece um discernimento de valor dentro da performance dos módulos de membrana em certos regimes limitados de operação. O ponto de partida desta análise é identificar um parâmetro nas equações que fosse ou pequeno ou grande. Expansões de perturbação foram então formadas em termos de um ou de outro parâmetro. BASARAN e AUVIL (1988) resolveram as equações que governam a performance dos módulos de membrana por métodos assintóticos para o caso de uma mistura gasosa binária em um modelo de fluxo cruzado. As análises conduzidas foram similares em princípio, às conhecidas análises das equações de Navier-Stokes em baixos e altos números de Reynolds. As expressões assintóticas para as frações molares (como função da área) podem ser usadas para rápidas estimativas da área da membrana e do custo da membrana requerida para afetar uma separação desejada.

Métodos de aproximação para prever a composição de saída e a área requerida em permeadores gasosos são úteis no desenho e na comparação dos processos. Para a separação de misturas binárias em um permeador sem a corrente de purga para os modelos cocorrente e contra-corrente, aproximações analíticas foram propostas por KOVVALI et al. (1992) e KROVVIDI et al (1992). Nestes trabalhos, aspectos de modelagem abrangendo misturas binárias e multicomponentes, com e sem efeitos de queda de pressão são esclarecidos. As condições sob as quais não idealidades nos modelos de fluxo tais como, existência de mistura longitudinal, camada limite e efeitos de mistura radial são identificados e seus efeitos sobre a validade dos modelos são discutidos.

Modelagem de permeadores produz um essencial e integral aspecto dos processos de separação gasosa no entendimento dos efeitos dos vários parâmetros do processo e dos modelos de fluxo sobre a performance do permeador. Entretanto, uma revisão detalhada da modelagem e dos aspectos de simulação das equações de transporte nos permeadores parece estar faltando. Esta revisão apresenta as características salientes dos vários modelos

e também tenta estudar os efeitos dos processos e parâmetros de membrana para um desenho de unidades de separação gasosa bem sucedido.

A maioria dos estudos que apareceram na literatura considerou principalmente as condições de fluxo idealizado: misturado, empistonado e cruzado. Em algumas condições, desvios destes casos idealizados ocorrem e eles não podem ser ignorados. Por esta razão, estudos de procedimento com mistura longitudinal, camada limite e efeitos de mistura radial são também discutidos.

Excelentes revisões dos modelos existentes de permeação com membranas gasosas são apresentados por KOVVALI et al. (1992) e por LIPSCOMB (1996).

Um conjunto de equações lineares são resolvidas para determinar as frações molares de cada componente na alimentação e no permeado, a pressão na fibra e no casco do módulo e a razão de fluxo da alimentação e do permeado como uma função da posição axial ao longo do comprimento do módulo de fibra-oca. O conjunto resultante de $2(R-1) + 4$ equações diferenciais (onde R é o número de componentes na alimentação) junto com a razão de fluxo especificada, a pressão de alimentação, a composição de alimentação, e a pressão de saída do permeado formam um problema de valor de pontos de contorno. Muitos exemplos na literatura descrevem as chamadas técnicas de tentativas para resolver este problema iterativamente (KOVVALI et al., 1992). Entretanto, esta metodologia torna-se embaraçosa quando existem mais de dois componentes, quando os coeficientes de permeabilidade são funções da pressão e composição, e quando os efeitos de temperatura são incluídos. Esta técnica pode ser instável quando cálculos são formulados em recuperações de permeado muito alto de um ou mais componentes. Por estas razões, nós temos adotado uma estratégia alternativa a qual não é baseada no modelo de técnicas de tentativas.

COKER et al. (1998) apresentou uma modelagem desenvolvida para separação multicomponente de gases, transformando as equações diferenciais em sistemas de equações algébricas não lineares. Esta modelagem é simples e flexível, permite uma rápida implementação de efeitos tais como a variação do coeficiente de permeabilidade com a temperatura, pressão e composição.

Todas as modelagens até então apresentadas baseiam-se apenas no processo difusivo de transferência de massa. Em 2001, as modelagens que incluem a resistência difusiva de Knudsen (FERNÁNDEZ-PINEDA et al., 2001) e a convectiva baseada na teoria dos filmes (YEOM et al., 2002, STAUDACHER et al., 2002) já estão presentes na literatura. No entanto estes estudos ainda estão em desenvolvimento e poucos são os dados de transferência de massa disponíveis.

Desta forma, o presente trabalho será desenvolvido baseando-se na modelagem de COKER et al.(1998) considerando-se apenas o processo difusivo ordinário.

3 - Modelagem Matemática

3.1 - Introdução

Para os processos nos quais sistemas de membranas são aplicados, modelos são requeridos para prever a performance dos módulos de separação gasosa para otimização e desenho do processo. Para este estudo, módulos de membrana de fibra-oca são usados por serem o tipo mais comumente utilizado nas indústrias para separação gasosa baseada em membranas.

O cálculo desta performance requer a determinação das frações molares de cada componente, da pressão transmembrana e das temperaturas no lado da alimentação e do permeado, assim como a taxa de fluxo na alimentação e no permeado como uma função da posição axial ao longo do comprimento do módulo de fibra-oca. Isso pode ser determinado através da solução de equações diferenciais de balanço de massa e equações de distribuição de pressão.

COKER E FREEMAN (1998) propuseram um método flexível e simples para modelar a separação de misturas gasosas multicomponente, e que permite rápida implementação de efeitos tais como, expansão dirigida pelo aquecimento ou resfriamento da mistura gasosa e pressão, composição e dependência dos coeficientes de permeabilidade com a temperatura. Neste método, a fibra-oca é dividida em uma série de N estágios na direção axial e balanços de massa são feitos em cada seção. O conjunto de equações resultantes apresenta a estrutura de uma matriz tridiagonal, permitindo a solução do sistema de forma simples.

O modelo é desenvolvido para os fluxos contra-corrente, co-corrente e cruzado com ou sem permeado purgando. Além das vantagens mencionadas, pode-se também citar a rápida resolução das equações diferenciais de massa e de distribuição de pressão até mesmo em cortes de estágio muito elevados para misturas contendo múltiplos componentes e largas variações nas permeabilidades dos componentes.

As principais hipóteses do modelo são:

- A variação da pressão do lado da alimentação é negligenciada para o modelo de fluxo cruzado;
- A variação da pressão do lado da alimentação e do permeado é calculada pela equação de Hagen-Poiseuille;
- As fibras-ocas consistem de uma camada de separação de membrana muito fina sobre um suporte poroso. Toda resistência de transferência de massa é restringida para a membrana de separação;
- A mistura é completa em cada um dos N compartimentos do módulo, tanto no lado da alimentação como no lado do permeado;
- A performance de uma fibra-oca individual não interfere na permeação de uma outra fibra-oca;
- A deformação da fibra-oca sob pressão é negligenciada;
- Todas as fibras têm raio interno e externo uniforme;
- O módulo de membrana é operado em regime permanente.

Tendo em vista as vantagens oferecidas pelo método de COKER e FREEMAN (1998), foi desenvolvido neste trabalho, um programa computacional para simular a separação gasosa multicomponente e analisar o efeito dos principais parâmetros que influenciam a separação, tais como pressão transmembrana, área da membrana, seletividade e permeabilidade na performance do módulo de separação.

Este programa requer a especificação de alguns parâmetros:

- Vazão, pressão, composição e temperatura de alimentação;
- pressão de saída do permeado;
- permeabilidade dos componentes;
- raio interno e externo, comprimento e número de fibras;
- raio interno do casco do módulo de fibra-oca.

A seguir são apresentados os sistemas de equações para os modelos de fluxo contra-corrente, co-corrente e cruzado, com e sem permeado purgando.

3.2 – Equacionamento dos Modelos de Escoamento

A figura 3.1 mostra a configuração de fluxo e estrutura interna de um típico módulo de separação gasosa de fibra-oca e a estrutura interna de cada fibra-oca é representada na figura 3.2. O módulo de fibra-oca é fechado em ambos os lados por uma camada de tubos e contém internamente uma elevada pressão. O gás de alimentação pode ser introduzido tanto pelo furo da fibra-oca (como mostra a figura 3.1) como pelo lado do casco do módulo.

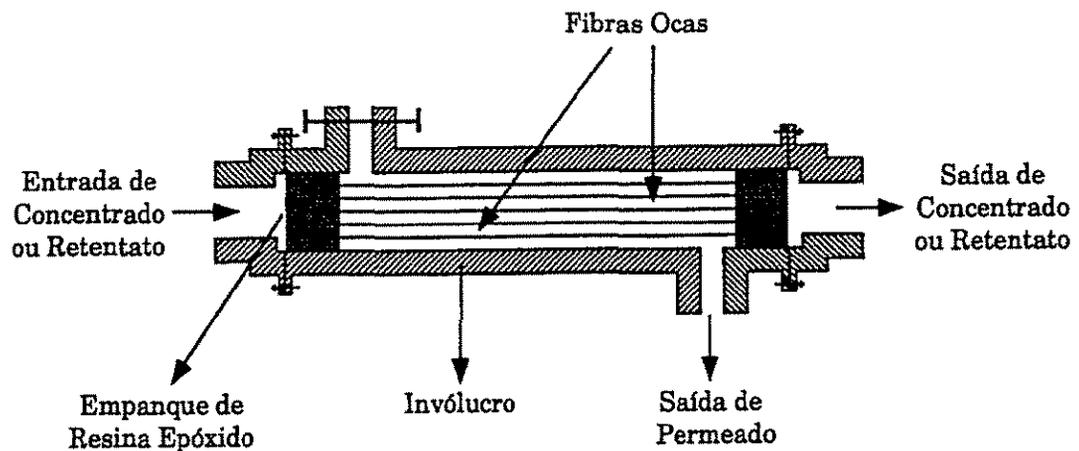


Figura 3.1 - Módulo de fibra-oca

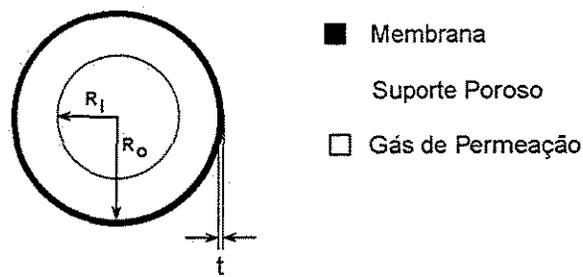


Figura 3.2 - Estrutura interna de cada fibra-oca

Um conjunto de equações lineares é resolvido para determinar o perfil das frações molares e das vazões de cada componente do lado da alimentação e do permeado, bem como o perfil de pressão ao longo do comprimento do módulo de fibra-oca.

3.2.1 - Sistema de equações para o modelo de fluxo contra-corrente

A figura 3.3 mostra o módulo de membrana dividido em uma série de N estágios perfeitamente misturado escoando em fluxo contra-corrente.

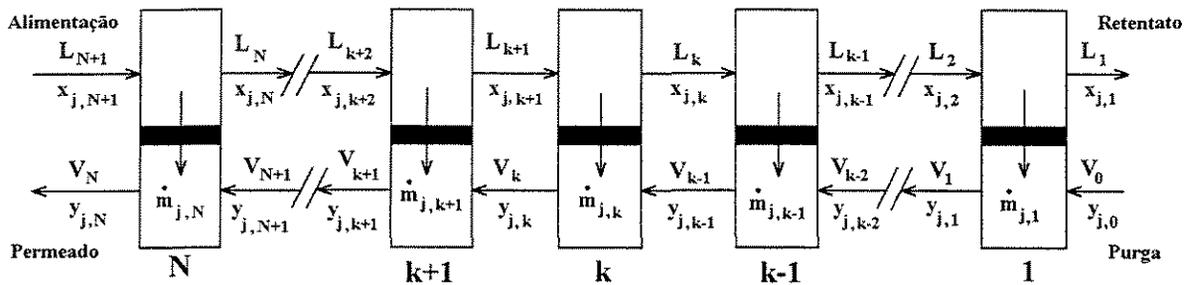


Figura 3.3 - Módulo de fibra-oca operando em fluxo contra-corrente

Nesta figura L é a vazão no lado de alta pressão (alimentação) e V é a vazão no lado de baixa pressão (permeado) da membrana.

Neste esquema, a área da membrana é dividida em N incrementos de área iguais:

$$\Delta A_k = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_0 \cdot L \cdot N_f}{N} \quad (3.1)$$

As vazões ($l_{j,k}$ e $v_{j,k}$) e as frações molares ($x_{j,k}$ e $y_{j,k}$) do componente j são relacionadas com as vazões totais (L_k e V_k) como segue:

$$l_{j,k} = x_{j,k} L_k \quad (3.2)$$

$$v_{j,k} = y_{j,k} V_k \quad (3.3)$$

ou seja :

$$L_k = \sum_{j=1}^R l_{j,k} \quad (3.4)$$

$$V_k = \sum_{j=1}^R v_{j,k} \quad (3.5)$$

Um balanço de massa do componente j no estágio k produz:

$$l_{j,k+1} - l_{j,k} + v_{j,k-1} - v_{j,k} = 0 \quad (3.6)$$

O transporte do componente j da alimentação à corrente de permeado como um resultado da permeação através da membrana sobre o estágio k é:

$$m_{j,k} = l_{j,k+1} - l_{j,k} \quad (3.7)$$

A vazão através da membrana ($m_{j,k}$) (COKER et al., 1998) é dada por:

$$m_{j,k} = Q_j \Delta A_k (P_{Lk} x_{j,k} - P_{Vk} y_{j,k}) \quad (3.8)$$

As equações 3.2 e 3.3 podem ser usadas para eliminar as frações molares dos componentes ($x_{j,k}$ e $y_{j,k}$) da equação 3.8, a qual quando combinada com a equação 3.7 para eliminar a vazão ($m_{j,k}$), pode ser rearranjada como segue para dar uma expressão para a vazão do componente no lado do permeado ($v_{j,k}$):

$$v_{j,k} = -\frac{V_k}{P_{Vk} \cdot \Delta A_k \cdot Q_j} \left[l_{j,k+1} - \left(1 + \frac{Q_j \cdot \Delta A_k \cdot P_{Lk}}{L_k} \right) \cdot l_{j,k} \right] \quad (3.9)$$

A equação 3.9 pode ser introduzida dentro da equação 3.6 para eliminar $v_{j,k}$ e $v_{j,k-1}$, para produzir a seguinte expressão:

$$B_{j,k} l_{j,k-1} + C_{j,k} l_{j,k} + D_{j,k} l_{j,k+1} = 0 \quad (3.10)$$

em que os coeficientes $B_{j,k}$, $C_{j,k}$, e $D_{j,k}$ são:

Uma vez que a vazão dos componentes ($l_{j,k}$) é calculada para cada estágio no lado da alimentação, a vazão total do lado da alimentação é calculada pela equação 3.4. A vazão total do lado do permeado em cada estágio é calculada a partir do balanço de massa no estágio K , como segue:

$$V_k = V_{k-1} + L_{k+1} - L_k \quad (3.16)$$

A partir da solução da matriz tridiagonal para cada componente, estimativas melhoradas para a vazão dos componentes em cada estágio são obtidas. Estes valores são usados para recomputar valores dos coeficientes nas equações 3.11-3.13, e as matrizes tridiagonais são resolvidas para fornecer melhores estimativas da vazão dos componentes ($l_{j,k}$). Este sucessivo procedimento é repetido até o seguinte critério ser encontrado:

$$\left| \frac{\Delta L_1}{L_1} \right| < 10^{-8} \quad e \quad (3.17)$$

$$\left| \frac{\Delta V_{N+1}}{V_{N+1}} \right| < 10^{-8} \quad (3.18)$$

Para usar o modelo proposto, deve ser fornecida uma estimativa inicial para a vazão dos componentes em cada estágio, uma vez que os coeficientes nas equações 3.11-3.13 dependem das vazões totais (V_k e L_k) em cada estágio. Desta forma as estimativas iniciais da vazão dos componentes e das pressões em cada estágio, são provenientes do modelo de fluxo cruzado, o qual é apresentado na seção 3.2.3.

O número de estágios N é estimado utilizando-se as equações 3.1, 3.7 e 3.8, baseado em uma estimativa conservativa do número de estágios necessários para representar com precisão o perfil de composição de cada componente. Se a pressão do permeado é zero na equação 3.8 (uma vez que uma grande quantidade de massa transferida ocorrerá se a pressão parcial da corrente abaixo for zero) e a pressão da corrente acima é igual a pressão de alimentação P_F (uma vez que esta dê uma alta força direcionada para a transferência de massa), a área assim calculada em um único estágio do separador permitirá uma variação máxima na fração molar de cada componente Δx_{\max} , longe do seu valor na

alimentação x_F . Com estas condições, igualou-se a equação 3.7 com a equação 3.8 e através da equação 3.1 obtemos:

$$N = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_0 \cdot L \cdot N_f \cdot (1 - x_{Fj} + \Delta x_{\max}) \cdot Q_j \cdot P_F \cdot x_{Fj}}{F \cdot \Delta x_{\max}} \quad (3.19)$$

Nas simulações apresentadas neste estudo, o valor de Δx_{\max} foi considerado como 0,005. A redução deste valor não resultou em variações significativas das composições, das vazões ou pressões. A equação 3.19 é usada para calcular o valor de N para cada componente e usar o número máximo em cálculos subsequentes.

3.2.2 - Sistema de equações para o modelo de fluxo co-corrente

A figura 3.4 mostra o módulo de membrana dividido em uma série de N estágios perfeitamente misturados escoando em fluxo co-corrente.

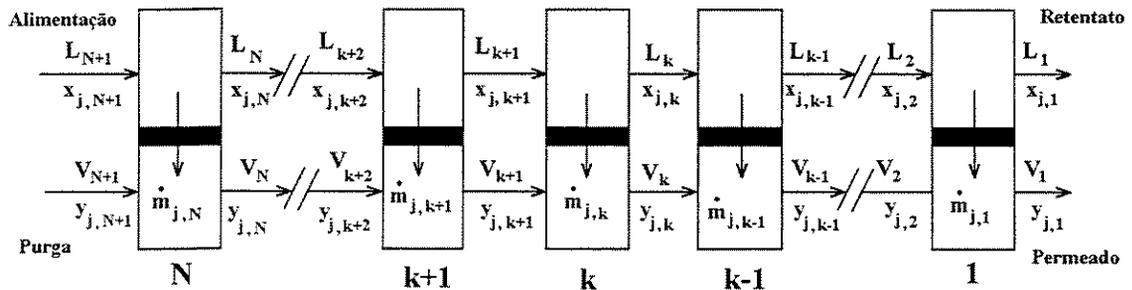


Figura 3.4 - Módulo de fibra-oca operando em fluxo co-corrente

A vazão dos componentes e a vazão total no lado da alimentação e do permeado são calculadas a partir das equações 3.2, 3.3, 3.4, e 3.5, assim como no modelo de fluxo contra-corrente.

Para um escoamento co-corrente ideal, o balanço de massa de um componente j no estágio k é dado por:

$$l_{j,k} + v_{j,k} - l_{j,k+1} - v_{j,k+1} = 0 \quad (3.20)$$

e a vazão através da membrana do componente j partindo do estágio k devido a permeação é:

$$m_{j,k} = l_{j,k+1} - l_{j,k} = Q_j \cdot \Delta A_k \cdot \left(P_{Lk} \cdot \frac{l_{j,k}}{L_k} - P_{Vk} \cdot \frac{v_{j,k}}{V_k} \right) \quad (3.21)$$

A equação 3.21 é re-escrita para dar a seguinte expressão para a vazão de permeado do componente j partindo do estágio k :

$$v_{j,k} = \left(\frac{P_{Lk} \cdot V_k}{P_{Vk} \cdot L_k} + \frac{V_k}{Q_j \cdot \Delta A_x \cdot P_{Vk}} \right) \cdot l_{j,k} - \frac{V_k}{Q_j \cdot \Delta A_x \cdot P_{Vk}} \cdot l_{j,k+1} \quad (3.22)$$

Combinando as equações 3.22 e 3.20 para dar uma expressão para a vazão de resíduo partindo do estágio k :

$$l_{j,k} = \frac{v_{j,k+1} + \left(1 + \frac{V_k}{Q_j \cdot \Delta A_x \cdot P_{Vk}} \right) \cdot l_{j,k+1}}{1 + \left(\frac{P_{Lk} \cdot V_k}{P_{Vk} \cdot L_k} + \frac{V_k}{Q_j \cdot \Delta A_x \cdot P_{Vk}} \right)} \quad (3.23)$$

Aplicando estes coeficientes para o estágio $k = N$, V_N é a vazão de permeado. Para o componente j , a equação 3.23 é resolvida começando no estágio $k = N$, onde $l_{j,k+1}$ e $v_{j,k+1}$ são conhecidos. O processo de cálculo de estágio para estágio até o fim do resíduo do permeador é alcançado. O caso co-corrente não requer a solução da matriz tridiagonal usada para o modelo contra-corrente. Estimativas iniciais para a vazão global e pressões em cada estágio são providas do modelo de fluxo cruzado. O cálculo da vazão de cada componente em cada estágio a partir da equação 3.23 provê estimativas melhoradas para a vazão total e pressão, e o cálculo é repetido até que a variação na vazão do componente esteja dentro de um limite de tolerância definido. Este sucessivo procedimento de aproximação é repetido até que:

$$\left| \frac{\Delta V_1}{V_1} \right| < 10^{-8} \tag{3.24}$$

3.2.3 - Sistema de equações para o modelo de fluxo cruzado

Um simulador de fluxo cruzado provê estimativas iniciais para a vazão dos componentes em cada estágio, tanto para o modelo de fluxo contra-corrente como para o co-corrente. No modelo de fluxo cruzado, a composição do gás produzido no estágio depende somente da composição na corrente acima, das permeâncias, e da pressão nas correntes abaixo e acima. Isto é, a composição do permeado no estágio é independente da composição do gás produzido na corrente abaixo por permeação nos outros estágios. Por esta razão, o modelo de fluxo cruzado é rápido para resolver.

Entretanto, tratando-se o módulo como uma série de N estágios de fluxo cruzado, como mostra a figura 3.5, a variação na concentração do gás no lado do resíduo com a posição no módulo é introduzida provendo uma estimativa inicial muito mais aproximada que os modelos simples, assim como o modelo de mistura perfeita de estágio único.

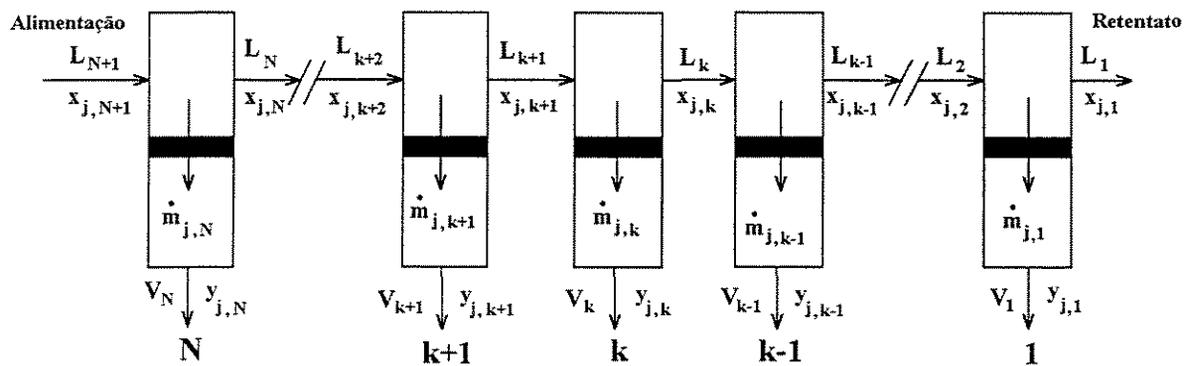


Figura 3.5 - Módulo de fibra-oca operando em fluxo cruzado

No modelo fluxo cruzado, a fração molar do componente j produzida no estágio k é dada por (SHINDO et al., 1985):

$$y_{j,k} - \frac{Q_j \cdot (P_{Lk} \cdot x_{j,k} - P_{Vk} \cdot y_{j,k})}{\sum_{m=1}^R Q_m \cdot (P_{Lk} \cdot x_{m,k} - P_{Vk} \cdot y_{m,k})} = 0 \quad (3.25)$$

Da equação 3.25, um conjunto de R-1 equações independentes algébricas podem ser escritas para as composições em cada estágio. Começando da alimentação para o fim do módulo, estas equações são resolvidas simultaneamente usando o método de Newton Raphson para dar a composição do gás permeado produzido em cada estágio.

Para todos os estágios, exceto o estágio N (o estágio de alimentação), as estimativas iniciais da composição do permeado requeridas pelo método de Newton são dadas pela composição do gás permeado produzido no estágio anterior.

Para o estágio N, as estimativas iniciais de $y_{j,N}$ são providas por (GEANKOPLIS, 1993):

$$y_{j,N} = \frac{Q_j \cdot x_{j,N+1}}{\sum_{m=1}^R Q_m \cdot x_{m,N+1}} \quad (3.26)$$

a qual representa a solução para a equação 3.25 no limite quando a razão entre a pressão de alimentação e de permeado é muito maior que a seletividade da membrana (isto é, separação limitada pela seletividade). Se a equação 3.26 prediz que a pressão parcial de algum componente no permeado é maior que a pressão parcial na alimentação, então a composição daquele componente é estimada por (GEANKOPLIS, 1993):

$$y_{j,N} = x_{j,N} \cdot \frac{P_{LN}}{P_{VN}} \quad (3.27)$$

a qual é a pureza máxima de permeado possível quando seletividade é muito maior que a razão entre a pressão de alimentação e de permeado (isto é, separação limitada pela razão de pressão).

Este limite corresponde ao caso quando a pressão parcial de cada componente é igual no permeado e na alimentação e, entretanto, a força motriz para a transferência de massa mais distante é zero (GEANKOPLIS, 1993). Se a soma das frações molares de todos

os componentes permeados no estágio N é diferente de 1, as composições de permeado determinadas são re-normalizadas para 1.

Da equação 3.8, a quantidade de gás permeada no estágio pode ser calculada. Destes resultados, a variação na vazão de resíduo de estágio para estágio é calculada usando a equação 3.7. A composição total de gás permeado e a vazão são computadas das composições e vazões sobre cada estágio.

3.3 - Cálculo da Purga nos Modelos de Escoamento

Os sistemas de equações apresentados anteriormente para os modelos de fluxo contra-corrente e co-corrente são utilizados para as duas situações, com e sem permeado purgando. A finalidade da purga na simulação é ajudar a remoção de baixas concentrações de impurezas altamente permeáveis na mistura gasosa de alimentação e reduzir a área da membrana requerida, através do aumento da força motriz para a transferência de massa. A corrente de purga é também utilizada para diminuir a pressão parcial de certos componentes (como a água) para evitar a condensação do mesmo no interior do módulo.

A corrente de purga (V_0) normalmente é originada da corrente de retentato, que para o caso do modelo de fluxo contra-corrente, a purga é uma corrente desviada da corrente principal (L_1) no estágio $K = 1$:

$$V_0 = \text{fração de purga desviada} * L_1$$

$$y_{j,0} = x_{j,1}$$

$$v_{j,0} = \text{fração de purga desviada} * l_{j,1}$$

Se a corrente de purga não existe então tem-se:

$$V_0 = 0$$

$$y_{j,0} = 0$$

$$v_{j,0} = 0$$

Já para o modelo de fluxo co-corrente a corrente de purga (V_{N+1}) é originada da corrente de resíduo (L_{N+1}), no estágio $K = N$, e é calculada da seguinte forma:

$$V_{N+1} = \text{fração de purga desviada} * L_{N+1}$$

$$y_{j,N+1} = x_{j,N+1}$$

$$v_{j,N+1} = \text{fração de purga desviada} * l_{j,N+1}$$

Se a corrente de purga não existe então tem-se:

$$V_{N+1} = 0$$

$$y_{j,N+1} = 0$$

$$v_{j,N+1} = 0$$

3.4 – Variação da Pressão no Módulo de Membrana

A pressão no lado do casco do módulo de fibra-oca é geralmente dada para ser constante e igual a pressão de alimentação. Como é de costume para os modelos de separador de membrana de fibra-oca (KOVVALI et al.,1992; LIPSCOMB, 1996), a variação de pressão do lado do tubo (que é permeado) de estágio para estágio é calculada usando a relação de Hagen-Poiseuille para fluxo laminar em um tubo impermeável (BIRD et al., 1960):

$$P_{V_{k-1}} - P_{V_k} = \frac{8 \cdot \mu_{\text{mix}}}{\pi \cdot R_i^4} \cdot V_k \cdot \frac{R^* \cdot T}{P_{V_k}} \cdot \Delta z \quad (3.28)$$

na qual a viscosidade de mistura do gás μ_{mix} pode ser calculada usando a equação de Wilke (BIRD et al., 1960).

Depois de calculada e atualizada a vazão, o perfil de pressão do lado do furo é re-computado usando a equação 3.28 e a vazão é atualizada em cada estágio. Para o caso em que a alimentação é feita no lado do furo V_k é substituído por L_k , P_{V_k} à direita é substituído por P_{L_k} , e $(P_{V_{k-1}} - P_{V_k})$ é substituído por $(P_{L_{k+1}} - P_{L_k})$.

3.5 – Efeito de Joule-Thomson

O Efeito Joule-Thomson expressa o efeito da diminuição da temperatura de um gás causado pela sua expansão, ou seja, é o processo de "transformação de trabalho em calor". O aproveitamento dessa propriedade foi uma importante base para o desenvolvimento de máquinas de refrigeração.

Um dos mecanismos envolvidos na permeação é a passagem de um gás através dos poros existentes na membrana, tendo a diferença de pressão como força motriz. Assim quando um gás com maior pressão permeia pelo orifício para o outro lado de menor pressão, ocorre um processo de expansão. Assim, devido ao efeito de Joule-Thomson o gás permeado apresenta uma queda na temperatura. O coeficiente que expressa esta variação de temperatura sofrida pelo gás quando submetida a uma expansão é:

$$\mu = \frac{T_f - T_p}{P_f - P_p} \quad (3.29)$$

em que o índice f é a alimentação e p o permeado.

Esta redução da temperatura tem as seguintes conseqüências:

- Surgimento de diferença de temperatura entre o gás na alimentação e no permeado, resultando um processo de transferência de calor;
- Variação da permeabilidade do gás com a temperatura;
- Variação das propriedades físicas do gás com a temperatura.

Nos itens anteriores, o projeto da membrana foi realizado considerando-se como processo isotérmico. Isto é, apenas os balanços de massa e de momento foram aplicados para o projeto da unidade de membrana. Com o aparecimento de processos de transferência de calor, torna-se necessário acrescentar o balanço de energia. A figura 3.6, apresenta o esquema deste balanço de energia:

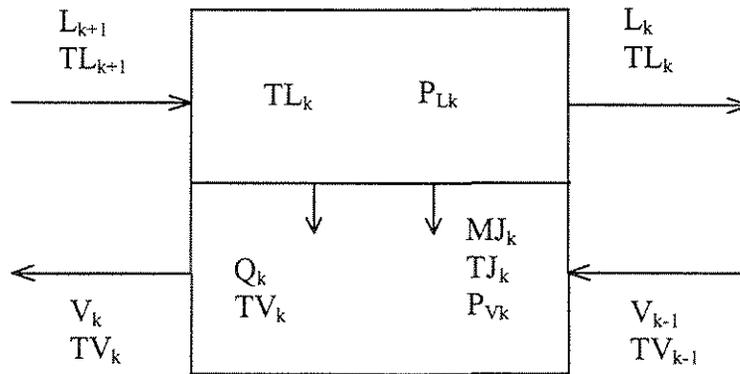


Figura 3.6 – Esquema do balanço de energia no estágio k

em que:

Q_k é o fluxo de calor causado pela diferença de temperatura entre o lado da alimentação TL_k e do permeado TV_k , MJ_k é o fluxo de massa que permeia e devido a expansão sofrida de P_{Lk} para P_{Vk} a sua temperatura é diminuída de TL_k para TJ_k .

Assim, podemos escrever as seguintes equações de balanço de energia:

- Balanço de entalpia global :

$$H_L(TL_{k+1}) \cdot L_{k+1} + H_V(TV_{k-1}) \cdot V_{k-1} - H_L(TL_k) \cdot L_k - H_V(TV_k) \cdot V_k = 0 \quad (3.30)$$

- Balanço de entalpia do lado do permeado:

$$H_V(TV_{k-1}) \cdot V_{k-1} + H_V(TJ_k) \cdot MJ_k + Q_k - H_V(TV_k) \cdot V_k = 0 \quad (3.31)$$

em que:

$$H_L(TL) = A_L + B_L \cdot TL \quad (3.32)$$

$$H_V(TV) = A_V + B_V \cdot TV \quad (3.33)$$

$$H_v(TJ) = A_j + B_j \cdot TJ \quad (3.34)$$

$$Q_k = U_k \cdot A_k \cdot (TL_k - TV_k) \quad (3.35)$$

e:

$$A_L = -C_{PL} T_R \quad (3.36)$$

$$B_L = C_{PL} \quad (3.37)$$

$$A_V = -C_{PV} T_R \quad (3.38)$$

$$B_V = C_{PV} \quad (3.39)$$

$$A_J = -C_{PJ} T_R \quad (3.40)$$

$$B_J = C_{PJ} \quad (3.41)$$

sendo que U_k é o coeficiente global de transferência de calor convectivo e A_k é a área de transferência de calor do estágio k , que é a mesma área da superfície que ocorre a permeação.

$$\frac{1}{U_k} = \frac{1}{h_{ok}} + \frac{1}{h_{iok}} \quad (3.42)$$

Os coeficientes individuais de transferência de calor h_{ok} e h_{iok} são determinados através das equações convencionais de transferência de calor convectivo em feixes tubulares:

$$Nu = 0,023 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3} \quad \text{para } Re > 2000 \quad (3.43)$$

$$Nu = 1,86 \cdot (Re \cdot Pr)^{1/3} \quad \text{para } Re \leq 2000 \quad (3.44)$$

Escrevendo-se as equações (3.30) e (3.31) para todos os estágios obtêm-se um sistema de $2N$ equações lineares do tipo :

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & \dots & & & & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & \dots & & & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & - & \dots & & 0 \\ & & & \vdots & & & & \vdots \\ & & 0 & A_n & B_n & C_n & 0 & \vdots \\ & & & \vdots & \vdots & & \vdots & 0 \\ & & & & 0 & A_{N-1} & B_{N-1} & C_{N-1} \\ & & & & & 0 & A_N & B_N \end{bmatrix} \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ \vdots \\ T_n \\ \vdots \\ T_{N-1} \\ T_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \\ \vdots \\ D_n \\ \vdots \\ D_{N-1} \\ D_N \end{bmatrix} \tag{3.45}$$

em que:

$$A_K = \begin{bmatrix} 0 & a_{12} \\ 0 & a_{22} \end{bmatrix} \quad \text{sendo} \quad a_{12} = a_{22} = V_{k-1} \cdot B_V$$

$$B_K = \begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \\ b_{21} & b_{22} \end{bmatrix} \quad \text{sendo} \quad \begin{matrix} b_{11} = -L_k \cdot B_L & b_{12} = -V_k \cdot B_V \\ b_{21} = U_k \cdot A_k & b_{22} = -U_k \cdot A_k - V_k \cdot B_V \end{matrix}$$

$$C_K = \begin{bmatrix} c_{11} & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{sendo} \quad c_{11} = L_{k+1} \cdot B_L$$

$$T_K = \begin{bmatrix} TL_K \\ TV_K \end{bmatrix}$$

$$D_K = \begin{bmatrix} d_1 \\ d_2 \end{bmatrix}$$

sendo:

$$\begin{matrix} d_1 = -L_{k+1} \cdot A_L + L_k \cdot A_L + V_k \cdot A_V \\ d_2 = -MJ_k \cdot (A_J + B_J \cdot TJ_k) + V_k \cdot A_V \end{matrix} \quad \text{para } k=1$$

$$\begin{aligned} d_1 &= -L_{k+1} \cdot A_L + L_k \cdot A_L + V_k \cdot A_V - V_{k-1} \cdot A_V \\ d_2 &= -MJ_k \cdot (A_J + B_J \cdot TJ_k) + V_k \cdot A_V - V_{k-1} \cdot A_V \end{aligned} \quad \text{para } N > k > 1$$

$$\begin{aligned} d_1 &= -L_{k+1} \cdot A_L + L_k \cdot A_L + V_k \cdot A_V - V_{k-1} \cdot A_V - L_{k+1} \cdot B_L \cdot TL_{k+1} \\ d_2 &= -MJ_k \cdot (A_J + B_J \cdot TJ_k) + V_k \cdot A_V - V_{k-1} \cdot A_V \end{aligned} \quad \text{para } k=N$$

O sistema algébrico pode ser resolvido pelo método de eliminação de Gauss.

O Diagrama de blocos do programa está apresentado na figura 3.7.

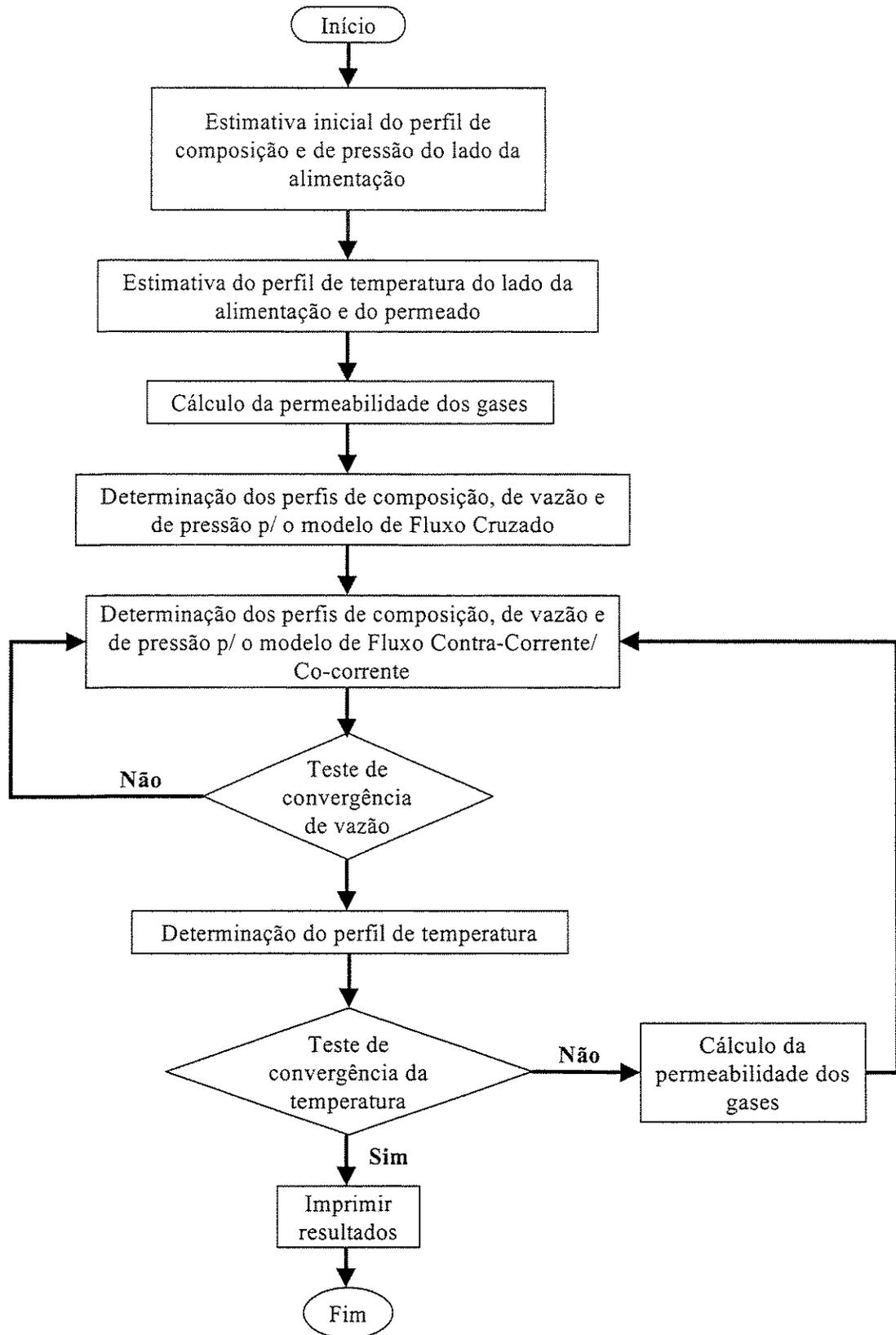


Figura 3.7 – Diagrama de blocos do programa

4 - Simulação e Resultados

4.1 – Introdução

A simulação computacional das separações gasosas multicomponentes usando módulos de membrana de fibra-oca, foi realizada conforme o procedimento descrito no capítulo anterior para diferentes configurações de fluxo.

Os resultados de perfis de pressão, temperatura, vazão e composição ao longo do comprimento do módulo de fibra-oca, bem como da performance do equipamento serão discutidos neste capítulo e estratégias de estudos realizadas nos módulos de separação gasosas serão apresentadas.

Através desses resultados será possível analisar o comportamento dos módulos de membrana, assim como definir estratégias de estudos no que diz respeito a otimização e ao desenho do processo. A simulação dos processos permite definir as melhores condições para a elaboração do projeto.

4.2 – Estudos de Casos de Separação

A análise objetiva dos módulos de membrana de fibra-oca é realizada através dos perfis de pressão, temperatura, vazão e composição encontrados na simulação desses processos. Para isto, foram definidos três exemplos de processos de separação gasosa multicomponente de importância industrial:

- a separação de ar como uma mistura de quatro componentes: O_2 , N_2 , CO_2 e H_2O ;
- a separação de H_2 em uma corrente de refinaria contendo cinco componentes: H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 e C_3H_8 ;
- a separação de $i-C_4H_{10}$ em uma mistura de C_4 -olefinas/parafinas contendo seis componentes: $i-C_4H_8$, $i-C_4H_{10}$, $1-C_4H_8$, $cis-C_4H_8$, $trans-C_4H_8$ e $n-C_4H_{10}$.

A separação de nitrogênio é uma das aplicações mais conhecidas do processo de permeação de gases e é usada em muitas indústrias como um gás inerte para purga de equipamento e para a selagem de processos potencialmente perigosos (SCOTT, 1995). O nitrogênio purificado é muito empregado na indústria alimentícia e separação de ar baseada em membrana é usada para produzir nitrogênio de alta pureza (COKER e FREEMAN, 1998).

Nesta separação o N_2 é o resíduo, sendo o O_2 , o CO_2 e a H_2O o permeado. A seletividade da típica separação de N_2/O_2 é de 5,6 e este caso será considerado o sistema de referência. As permeabilidades dos componentes e a composição do ar especificadas são apresentadas na tabela 4.1 (COKER e FREEMAN, 1998). Nesta tabela, os valores de permeabilidade apresentados são dados em GPU, sendo que as permeabilidades dos componentes do ar são selecionadas para serem similares àquelas que podem ser observadas com uma membrana de polissulfona, com uma espessura efetiva de camada de separação de aproximadamente 0,1 μm .

Tabela 4.1 - Permeabilidade e composição de alimentação para as simulações da separação de ar.

Separação de Ar			
Componente	Fração Molar de Alimentação	Permeabilidade (GPU)*	Seletividade Q_i/Q_{N_2}
N_2	0,7841	3,57	1,0
O_2	0,2084	20	5,6
CO_2	0,0003	60	16,8
H_2O	0,0072	1000	280,1

* 1 GPU = $3,346 \cdot 10^{-13}$ kmol/(m² s Pa).

Referência: Coker e Freeman, 1998.

Hoje em dia o aquecimento global causado pelos gases do efeito estufa tem tornado-se um problema de muito respeito, e o dióxido de carbono tem sido largamente reconhecido como um dos gases que mais afetam o efeito estufa. A Indústria é uma das principais fontes de CO_2 . Como a emissão de CO_2 aumentará com o consumo de energia, intensivos esforços devem ser feitos para contribuir com a conservação de energia e

promoção da eficiência de energia. Além disso, o processo de remoção, recuperação e fixação de CO₂ emitidos de fontes estacionárias são de grande importância.

O uso da tecnologia de membrana para separações gasosas industriais tem mostrado ser prático e econômico. Entre muitos tipos de membranas poliméricas, a membrana triacetato celulose é conhecida por sua alta permeabilidade para o CO₂.

SADA et al., em 1992 investigou a possibilidade de separação de CO₂ e mistura de ar com um módulo de membrana de fibra-oca assimétrica de triacetato celulose. Resultados de simulação para as misturas baseadas no modelo de fluxo contínuo contra-corrente, usando dados de permeação de gases puros foram comparados com sucesso com os resultados experimentais.

Um significativo e prático uso de membranas para a separação gasosa, está na recuperação e purificação do gás hidrogênio do gás de síntese obtido nas operações de refinaria. Hidrogênio é um caro insumo químico nestes processos e a sua máxima recuperação é claramente desejável (SCOTT, 1995).

Nesta separação o produto de interesse é o permeado. O resíduo apresenta a mesma ordem de grandeza de permeabilidade da separação anterior (nitrogênio/ar), porém neste sistema a seletividade é bem maior do que na separação de nitrogênio, quase 6 vezes maior.

Como o hidrogênio produzido por membranas está no permeado, o hidrogênio purificado é avaliado em uma pressão menor que a de alimentação. Logo a pressão do permeado é uma importante variável de processo, desde que a utilidade do hidrogênio produzido pelos processos de membrana depende, em parte, da pressão na qual o hidrogênio é produzido. Geralmente, o hidrogênio produzido na corrente de permeado é mais valioso ou mais usado, se ele é produzido em alta pressão de permeado para minimizar ou evitar custos de recompressão (COKER e FREEMAN, 1998).

A composição de uma típica corrente de alimentação de um processo de hidrotratamento para purificação de hidrogênio usando membranas, é dada na tabela 4.2. Os valores de permeabilidade são aproximadamente aqueles esperados para uma membrana de polissulfona, com uma espessura efetiva de camada de separação de 0,1 µm (COKER e FREEMAN, 1998).

Tabela 4.2 - Permeabilidade e composição de alimentação para as simulações da separação de hidrogênio.

Separação de Hidrogênio			
Componente	Fração Molar de Alimentação	Permeabilidade (GPU)*	Seletividade Q_{H_2}/Q_i
H ₂	0,650	100	1,0
C ₂ H ₄	0,025	3,03	33,0
CH ₄	0,210	2,86	35,0
C ₂ H ₆	0,080	2,00	50,0
C ₃ H ₈	0,035	1,89	52,9

Referência: Coker e Freeman, 1998.

A recuperação de altas purezas das olefinas gasosas C₂-C₅ a partir de parafinas em uma corrente petroquímica é muito importante, visto que os hidrocarbonetos insaturados alifáticos geralmente servem como reagentes intermediários para sínteses químicas industriais (YANG e HSIUE, 1995).

Na separação de iso-butano, analogamente à separação de nitrogênio, o produto de interesse está no resíduo. Os valores de permeabilidade citados na tabela 4.3 são observados na membrana PTMSP-AgClO₄ (YANG e HSIUE, 1996), enquanto que a composição da corrente de alimentação apresentada é usada em operações de planta piloto de adsorção (BROUGHTON e GEMBICKI, 1970).

Tabela 4.3 - Permeabilidade e composição de alimentação para as simulações da separação de iso-butano.

Separação de iso-Butano			
Componente	Fração Molar de Alimentação	Permeabilidade (GPU)*	Seletividade $Q_i/Q_{i-C_4H_{10}}$
i-C ₄ H ₁₀	0,353	0,056	1,0
i-C ₄ H ₈	0,248	0,311	5,6
l-C ₄ H ₈	0,145	2,010	35,9
n-C ₄ H ₁₀	0,130	2,050	36,6
cis-C ₄ H ₈	0,057	2,680	47,9
trans-C ₄ H ₈	0,067	4,050	72,3

Referência: Yang e Hsiue, 1996.

Pela tabela 4.3 observam-se dois grandes grupos:

- hidrocarbonetos com cadeia ramificada (i-C₄H₁₀ e i-C₄H₈);
- hidrocarbonetos com cadeia linear (1-C₄H₈, n-C₄H₁₀, cis-C₄H₈ e trans-C₄H₈).

Após a separação dos hidrocarbonetos ramificados dos lineares é possível proceder a separação de olefina (i-C₄H₈) e parafina (i-C₄H₁₀). A princípio será estudada apenas a separação de iso-butano, que tem seletividade idêntica a do sistema de nitrogênio/ar, porém permeabilidade bem menor, cerca de 65 vezes menor que a do oxigênio. No sistema i-C₄H₁₀ / i-C₄H₈, será estudado também o efeito da temperatura na permeabilidade, incluindo o efeito de Joule-Thomson.

As propriedades físicas e termodinâmicas dos componentes envolvidos nas separações citadas anteriormente são apresentadas no Apêndice I. Definidos os casos de separação para serem estudados, o próximo passo consiste na especificação das condições operacionais. As condições usadas para o módulo de membrana para a simulação das três separações são apresentadas na tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Condições operacionais do módulo para a simulação dos processos.

	Separação de Ar	Separação de H ₂	Separação de i-C ₄ H ₁₀
Local de Alimentação	Tubo	Tubo	Tubo
Pressão de Alimentação (bar)	10	12	10
Pressão do Permeado (bar)	1	6	1
Temperatura de Alimentação (°C)	40	40	77
R _i da Fibra (μm)	75	75	2369
R _o da Fibra (μm)	150	150	4738
Comprimento Efetivo da Fibra (m)	0,8	0,8	0,8
Nº. de Fibras	300000	300000	300000
Área Ativa da Membrana (m ²)	226	226	7145
Vazão Molar de Alimentação (kmol/h)	12,636	12,636	12,636
(m ³ /h)	32,77	27,35	29,87

Nesta tabela as características da fibra para as separações de ar e de hidrogênio, são as apresentadas por um cartucho comercial e a vazão molar de alimentação especificada é baseada na vazão ótima por fibra (COKER e FREEMAN, 1998).

Inicialmente serão estudadas as diferentes configurações de operação, contra-corrente e co-corrente, para depois analisar os demais parâmetros de operação tais como, vazão, área, pressão, composição e temperatura. Resultados para a configuração de fluxo cruzado também serão mostrados, visto que este caso representa uma separação ideal e portanto é usado como estimativa inicial para as duas configurações citadas acima. A performance da unidade de membrana será analisada em termos da pureza e da recuperação do produto desejado, definidas como:

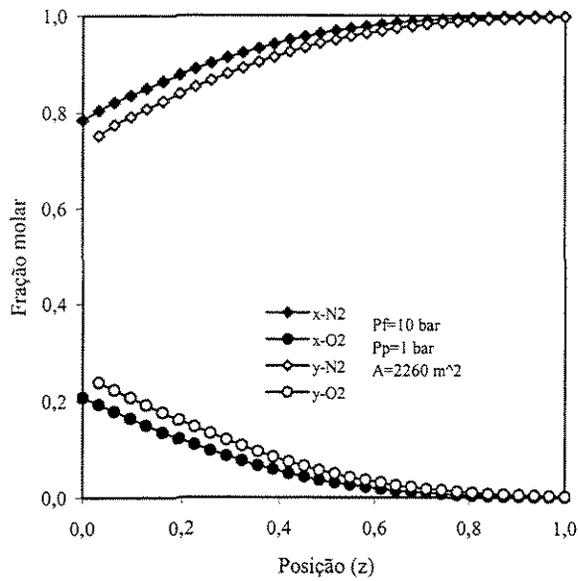
$$\text{Pureza (\%)} = \text{composição molar do produto desejado na saída do módulo} \times 100$$

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{quantidade do produto desejado na saída do módulo}}{\text{quantidade do produto desejado na entrada do módulo}} \times 100$$

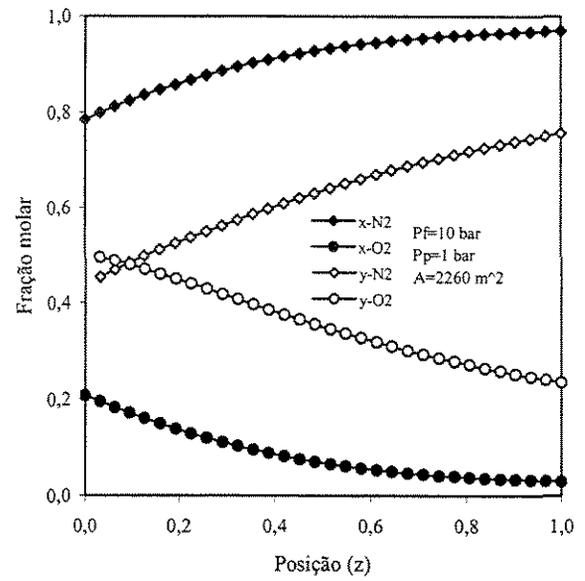
4.3 – Estudo das Diferentes Formas de escoamento

4.3.1 – Análise dos perfis de composição

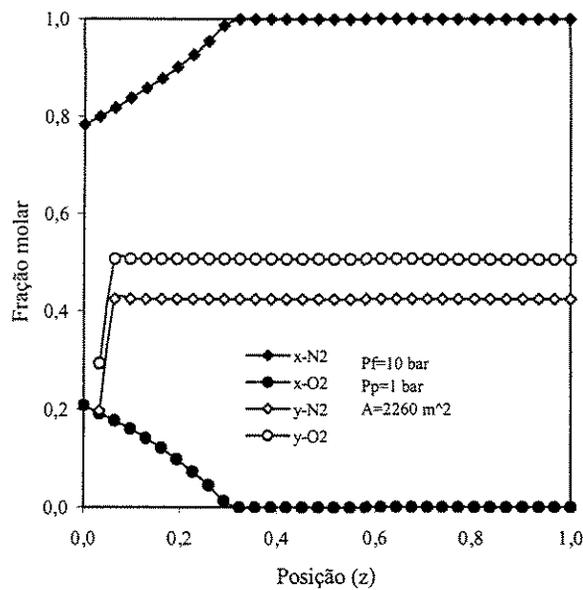
Para o estudo das diferentes formas de escoamento, escolheu-se o sistema de separação de nitrogênio. Desta forma, os perfis de composição são avaliados nas condições operacionais apresentadas na tabela 4.4, com exceção da área da membrana que foi aumentada 10 vezes, a fim de se obter melhor eficiência de separação. Nestas condições os perfis de composição de nitrogênio e oxigênio para as configurações de fluxo contra-corrente, co-corrente e cruzado são apresentados nas figuras 4.1a, b e c como função da posição axial no módulo de membrana, para o caso o qual exhibe alta pureza de nitrogênio (100%). Nestas figuras, z é a coordenada axial no módulo sendo que $z=0$ corresponde a alimentação e a saída do permeado do módulo, e $z=1$ equivale a saída do resíduo do módulo.



(a) contra-corrente



(b) co-corrente



(c) cruzado

Figura 4.1 - Perfis de composição de N₂ e O₂ para diferentes tipos de escoamento

As figuras 4.1a e 4.1b representam as configurações de fluxo contra-corrente e co-corrente, respectivamente. Analisando estas figuras, nota-se que a pureza de nitrogênio atinge o valor máximo de 100% para o modelo de fluxo contra-corrente, devido ao efeito da

força motriz ser mais pronunciado para este caso. Entretanto, para o modelo de fluxo contra-corrente a pureza de oxigênio no permeado é 23,9%, enquanto que para o modelo de fluxo co-corrente a pureza de oxigênio no permeado chega a 49,47%. No modelo de fluxo cruzado, somente 30% da área da membrana no módulo é eficientemente usada para a purificação de nitrogênio, como mostra a figura 4.1c.

4.3.2 – Análise dos perfis de pressão

Considerando as mesmas condições operacionais utilizadas no estudo dos perfis de composição, para todas as separações estudadas anteriormente, verificou-se que a queda de pressão tanto no lado da alimentação como no lado do permeado em função da posição axial no módulo de membrana de fibra-oca é muito pequena e praticamente igual para os três modelos estudados na separação de nitrogênio.

Para melhor representar a queda de pressão, escolheu-se o caso no qual a área da membrana é aumentada pelo comprimento das fibras-ocas, resultando portanto em uma maior queda de pressão, como ilustram as figuras 4.2a e 4.2b para a separação de ar. Nestas figuras, a área da membrana e o comprimento das fibras-ocas são 13 vezes maiores que os valores dessas variáveis dados na tabela 4.4.

Com o aumento do comprimento das fibras-ocas, uma maior queda de pressão em ambos os lados é mostrada nestas figuras, como esperado. De acordo com a figura 4.2a, uma pequena diferenciação entre os perfis dos três tipos de modelo é observada com o distanciamento da alimentação no módulo. Esse comportamento é obtido devido ao efeito provocado pela força motriz que resulta em um melhor aproveitamento da área efetiva da membrana, o qual é mais pronunciado para o modelo de fluxo contra-corrente do que para o co-corrente, portanto a queda de pressão para este modelo é menor. No lado do permeado, nota-se que a queda de pressão para as configurações de fluxo contra-corrente e co-corrente ocorre em direções contrárias, enquanto que para o fluxo cruzado as pressões pouco variam, como mostra a figura 4.2b. As variações da pressão no lado do permeado também são menores para o modelo de fluxo contra-corrente, como explicado anteriormente.

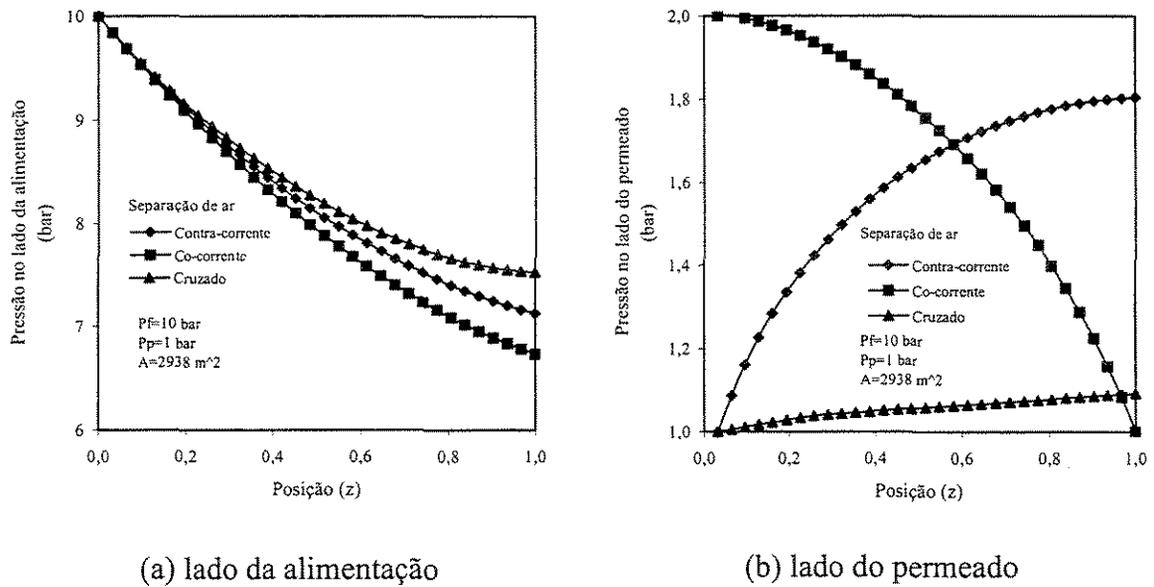


Figura 4.2 - Perfil de pressão para diferentes configurações de fluxo para a separação de N_2

4.3.3 – Análise da recuperação

A recuperação de nitrogênio é analisada mediante ao efeito da razão de pressão (razão entre pressão de alimentação por pressão de permeado) para os três modelos de operação, como é mostrado nas figuras 4.3a e 4.3b para uma pureza de nitrogênio de 95% e de 99%, respectivamente. Os perfis apresentados nestas figuras foram obtidos variando-se a razão de pressão e a vazão molar de alimentação, sendo que a vazão é representada em função da razão de pressão (P_f/P_p) na figura 4.4 para 99% de pureza de nitrogênio.

As figuras 4.3a e 4.3b mostram que para um valor fixo de pureza, a recuperação de nitrogênio aumenta lentamente com o aumento da razão de pressão para os três modelos de operação, devido ao aumento simultâneo da vazão molar de alimentação. Como a área da membrana é melhor aproveitada no caso da configuração de fluxo contra-corrente, os valores de recuperação de nitrogênio obtidos para este caso são maiores do que para a configuração de fluxo co-corrente. Pode-se perceber nitidamente a observação acima comparando-se essas figuras, pois quanto maior é a pureza de nitrogênio requerida (figura 4.3b), maior é a diferença entre as configurações de fluxo e conseqüentemente menor é a recuperação de nitrogênio obtida.

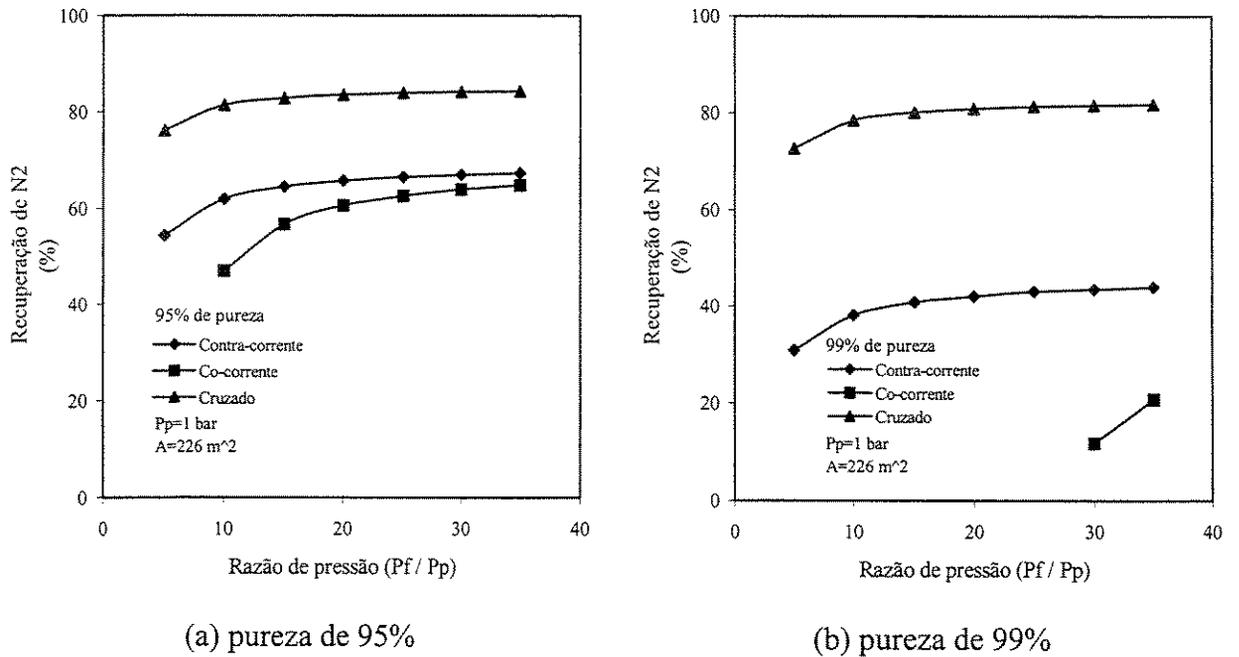


Figura 4.3 - Efeito da razão de pressão na recuperação de N_2 para diferentes configurações de fluxo

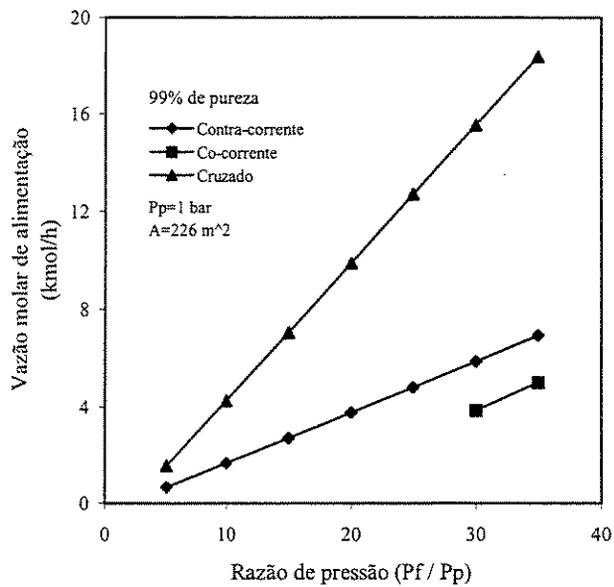


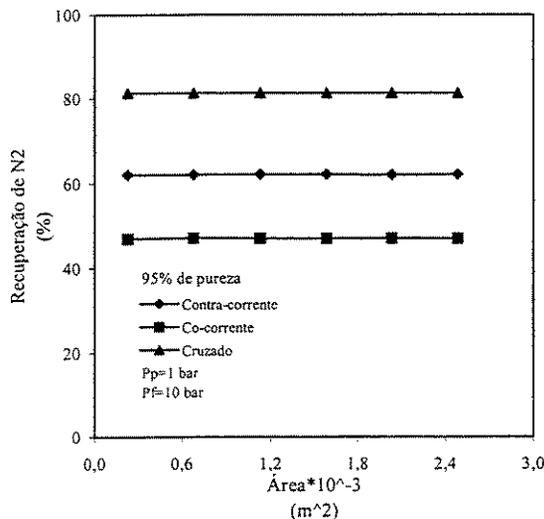
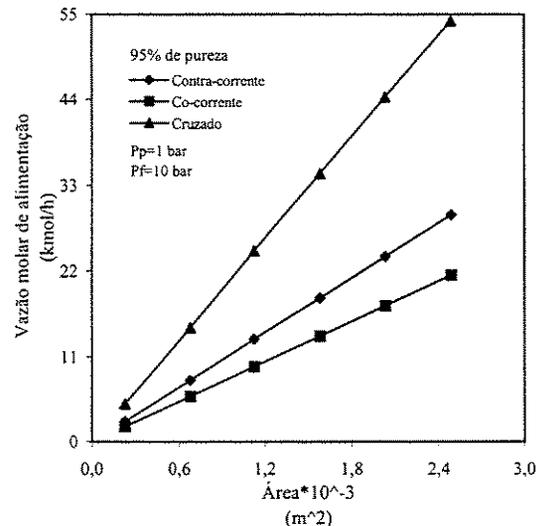
Figura 4.4 – Efeito da razão de pressão na vazão molar de alimentação a uma pureza de N_2 de 99%, para diferentes configurações de fluxo

Como ilustrado nas figuras 4.3 e 4.4, para 99% de pureza no modelo co-corrente, quando a razão de pressão é menor que 30 não há recuperação nem vazão, isso porque neste caso a área da membrana disponível não é suficiente.

Analisando a figura 4.4, nota-se também que a uma pureza de nitrogênio fixa o aumento provocado na razão de pressão possibilita um aumento na vazão molar de alimentação para os três modelos de operação, ou seja, maior quantidade de nitrogênio é obtida.

A recuperação de nitrogênio é novamente analisada para as três configurações de fluxo, mas agora em função da área da membrana como ilustra a figura 4.5a. Para este estudo, além da área da membrana a vazão molar de alimentação também é variada mantendo a pureza de nitrogênio fixa em 95%.

Como pode ser visto na figura 4.5a, a configuração de fluxo contra-corrente apresenta maiores valores de recuperação de nitrogênio em relação a configuração de fluxo co-corrente, como esperado já que para este modelo de fluxo a área efetiva da membrana é melhor aproveitada.

(a) recuperação de N₂

(b) vazão molar de alimentação

Figura 4.5 - Efeito da área da membrana sobre a recuperação de N₂ e vazão molar de alimentação, a uma pureza de 95% para diferentes configurações de fluxo

Nota-se também, que com o aumento da área da membrana a recuperação de nitrogênio não é melhorada para nenhuma das configurações de fluxo, porém como a vazão molar de alimentação é aumentada simultaneamente com a área da membrana, como mostra a figura 4.5b, maior quantidade de produto é obtida.

O modelo de fluxo cruzado é usado como estimativa inicial para os demais modelos, pois neste modelo a composição do gás produzido em um estágio depende somente das composições e permeabilidades da corrente do lado da alimentação, e da pressão da corrente de ambos os lados. Isto é, a composição do gás permeado em um estágio é independente da composição do gás produzido por permeação em outros estágios, sendo assim a resolução para este modelo torna-se rápida.

Desta forma, os melhores resultados exibidos no estudo das diferentes formas de escoamento foram obtidos para o modelo contra-corrente e esta observação é atribuída a mais efetiva utilização da área da membrana disponível neste caso, a qual pode ser explicada baseada na força motriz através da superfície da membrana. Segundo SRIDHAR (1999), a força motriz, isto é, a diferença de pressão parcial em cada ponto através da superfície da membrana, é máxima no caso do modelo contra-corrente porque a corrente de permeado é retratada na direção oposta da corrente de alimentação resultando em melhor uso da área da membrana disponível. A força motriz é menor em magnitude no caso do modelo co-corrente, uma vez que a corrente do permeado é retratada na mesma direção que a corrente de alimentação (SRIDHAR, 1999).

Portanto para os estudos seguintes, o modelo de fluxo contra-corrente é que será considerado.

4.4 – Estudo dos Efeitos dos Parâmetros de Operação

4.4.1 – Influência da pressão de alimentação

A partir das condições operacionais preestabelecidas, torna-se necessário um estudo que determine como as variáveis de processo podem melhorar a qualidade do

produto desejado. As variáveis de processo envolvidas são: a pressão de alimentação, a pressão do permeado, a vazão molar de alimentação e a área da membrana.

Este estudo é feito para os três sistemas, ar, hidrogênio e iso-butano, com a configuração de fluxo contra-corrente. No que diz respeito a pressão de alimentação, para altas pressões a viscosidade da mistura é baseada nos gases reais e segundo RAUTENBACH e ALBRECHT (1931), as membranas suportam uma pressão transmembrana de até 70 bar. A influência da pressão de alimentação é apresentada na figura 4.6a para os sistemas de ar e iso-butano e na figura 4.6b para o sistema de hidrogênio.

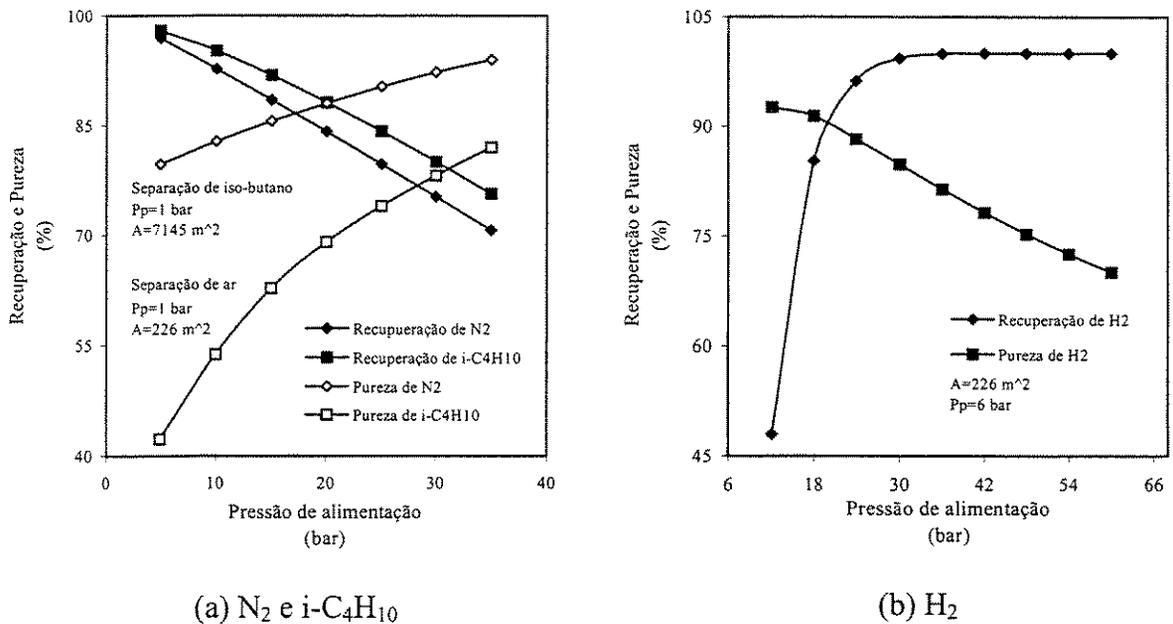


Figura 4.6 - Influência da pressão de alimentação na recuperação e pureza

Analisando-se para os três processos de separação anteriormente definidos, a influência que a pressão de alimentação, isto é, o efeito que a diferença de pressão transmembrana exerce sobre os sistemas, percebe-se que a pureza e a recuperação de produto variam inversamente e que um aumento provocado na pressão de alimentação melhora a pureza do produto se o produto desejado é o resíduo (figura 4.6a), e piora se o produto é o permeado (figura 4.6b) devido ao aumento da força motriz para a transferência

de massa, conforme mostra a figura 4.6a para a recuperação de nitrogênio e de iso-butano (resíduo) e a figura 4.6b para a recuperação de hidrogênio (permeado).

Para as separações de nitrogênio e iso-butano o intervalo de pressão foi de 5 a 35 bar e nestas condições a pureza de nitrogênio atingiu o maior valor, enquanto que a pureza de iso-butano sofreu a maior inclinação. Este resultado foi obtido porque os componentes do sistema de nitrogênio apresentam maiores valores de permeabilidade, apesar das seletividades serem iguais em ambos sistemas. Nota-se que na recuperação de nitrogênio e iso-butano ocorreu o inverso.

Como os gases envolvidos na separação de hidrogênio possuem baixas temperaturas de orvalho e conforme mencionado, é desejável uma pressão do permeado maior, $P_p = 6$ bar, a pressão de alimentação foi mais explorada do que para as demais separações, variando de 12 a 60 bar. Pôde-se observar na figura 4.6b que a pureza de hidrogênio caiu devido ao aumento da força motriz para a transferência de massa, como era de se esperar já que o produto é o permeado. De acordo com esta figura, a recuperação de hidrogênio aumentou bruscamente quando a pressão variou de 12 para 18 bar, e o progresso da recuperação de hidrogênio foi tornando-se cada vez menor com o aumento da pressão de alimentação chegando a 100%. O comportamento observado é resultado de uma separação com a seletividade elevada.

4.4.2 – Influência da pressão do permeado

Assim como a pressão de alimentação anteriormente estudada, é feita uma análise dos três sistemas perante diferentes pressões do permeado, ou seja, diferentes pressões transmembrana, e este comportamento é mostrado nas figuras 4.7a e 4.7b. Nestas figuras, a pressão de alimentação é mantida constante e a pressão do permeado é variada, gerando uma variação da diferença de pressão transmembrana equivalente a obtida no estudo da pressão de alimentação, para cada uma das separações.

Para fins comparativos, duas pressões de alimentação foram definidas e para esses dois casos a diferença de pressão transmembrana é a mesma, como pode ser visto na figura 4.7a para a separação de ar. De acordo com esta figura, a pureza aumenta e a recuperação

diminui com o aumento da diferença de pressão transmembrana, ou seja, com a diminuição da pressão do permeado, o que aumenta a força motriz para a transferência de massa.

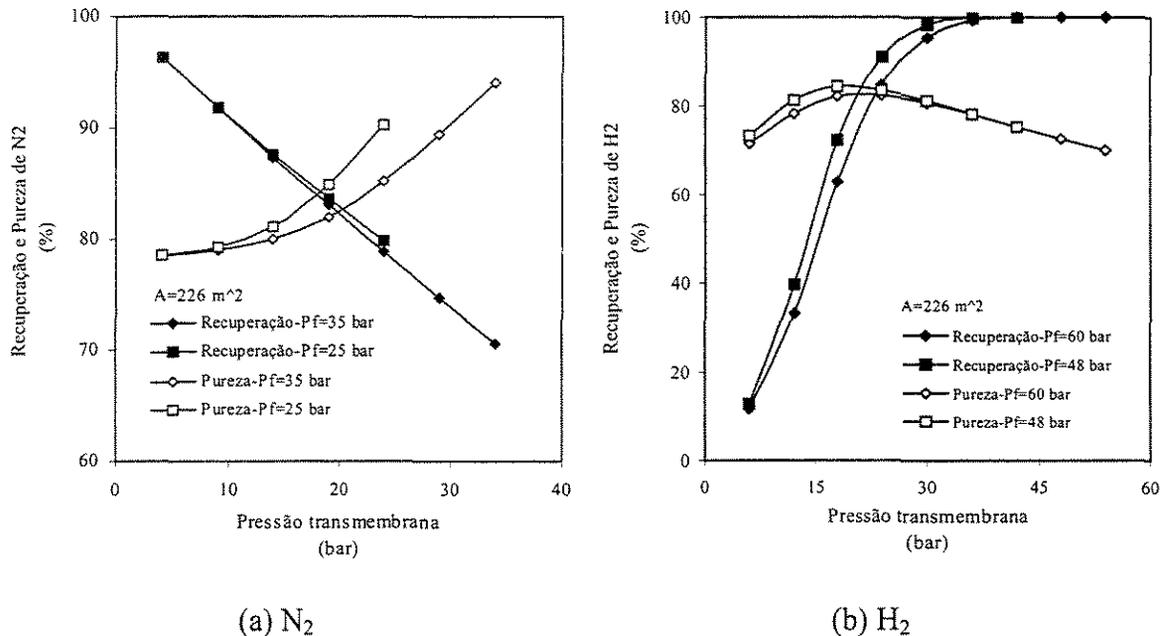


Figura 4.7 - Influência da pressão transmembrana na recuperação e pureza

Apesar da pressão transmembrana ser a mesma para os dois casos estudados nesta figura, quando a pressão de alimentação é menor, $P_f=25$ bar, tanto a pureza como a recuperação alcançam valores um pouco maiores. Isso acontece porque quanto menor for a pressão de alimentação, menor será a pressão do permeado necessária para manter a mesma pressão transmembrana, isto significa que a força motriz é maior quanto menor for a pressão do permeado, considerando uma pressão transmembrana fixa.

Para a separação de ar onde o produto é o resíduo, é portanto mais eficiente manter a pressão do permeado constante e baixa, como mostra a figura 4.6a, e aumentar a pressão de alimentação, obtendo-se uma maior pressão transmembrana e assim maior será a força motriz e melhores serão os resultados.

Comportamento semelhante foi obtido para a separação de iso-butano, em que o produto também é o resíduo. Para a separação de hidrogênio a pressão transmembrana também é avaliada para duas pressões de alimentação e como ilustra a figura 4.7b, quanto

menor a pressão de alimentação melhores são os resultados, como observado para as outras separações. Entretanto, neste caso o hidrogênio é o permeado e ele pode ser requerido a uma pressão elevada dependendo de qual será a sua utilização.

Percebe-se nesta figura, que com o aumento da pressão transmembrana, isto é, com a diminuição da pressão do permeado a recuperação de hidrogênio sempre aumenta, como esperado já que a força motriz para a transferência de massa é também aumentada e o produto neste caso é o permeado. Com relação a pureza de hidrogênio, primeiramente ela é aumentada até a pressão transmembrana de 18 bar e depois como previsto ela é diminuída.

O aumento na pureza de hidrogênio é observado nesta parte do gráfico, porque tanto a pressão de alimentação como a do permeado são elevadas, logo elas contribuem bastante para o processo de separação, porém essa contribuição é inversa. Enquanto a pressão de alimentação diminui a pureza de hidrogênio, como estudado anteriormente na figura 4.6b, a pressão do permeado favorece a pureza de hidrogênio e a soma desses efeitos gera um aumento na pureza de hidrogênio para uma pressão transmembrana de até 18 bar. Nesta figura, o aumento na pureza de hidrogênio não foi observado neste intervalo de pressão transmembrana, porque a pressão do permeado usada foi de 6 bar apenas, porém se ela for aumentada mantendo a mesma pressão transmembrana, com certeza ocorrerá um pequeno aumento na pureza seguido pela diminuição.

4.4.3 – Influência da vazão molar de alimentação

Outra variável de processo de muita importância é a vazão molar de alimentação, pois está diretamente relacionada com a demanda de produto. As relações entre pureza e recuperação são exibidas na figura 4.8a para o sistema de ar e de iso-butano, e na figura 4.8b para o sistema de hidrogênio. Nota-se na figura 4.8a que o aumento da vazão molar de alimentação, o qual diminui o tempo de contato do gás com as fibras, provoca portanto o aumento nas recuperações e a diminuição nas purezas de nitrogênio e de iso-butano.

Para as duas separações mostradas na figura 4.8a as seletividades são iguais, entretanto como a permeabilidade é bem menor para os componentes do sistema de iso-butano, a quantidade permeada é menor para este sistema, portanto neste caso a

recuperação é maior e conseqüentemente os valores de pureza são menores quando comparados com o sistema de ar.

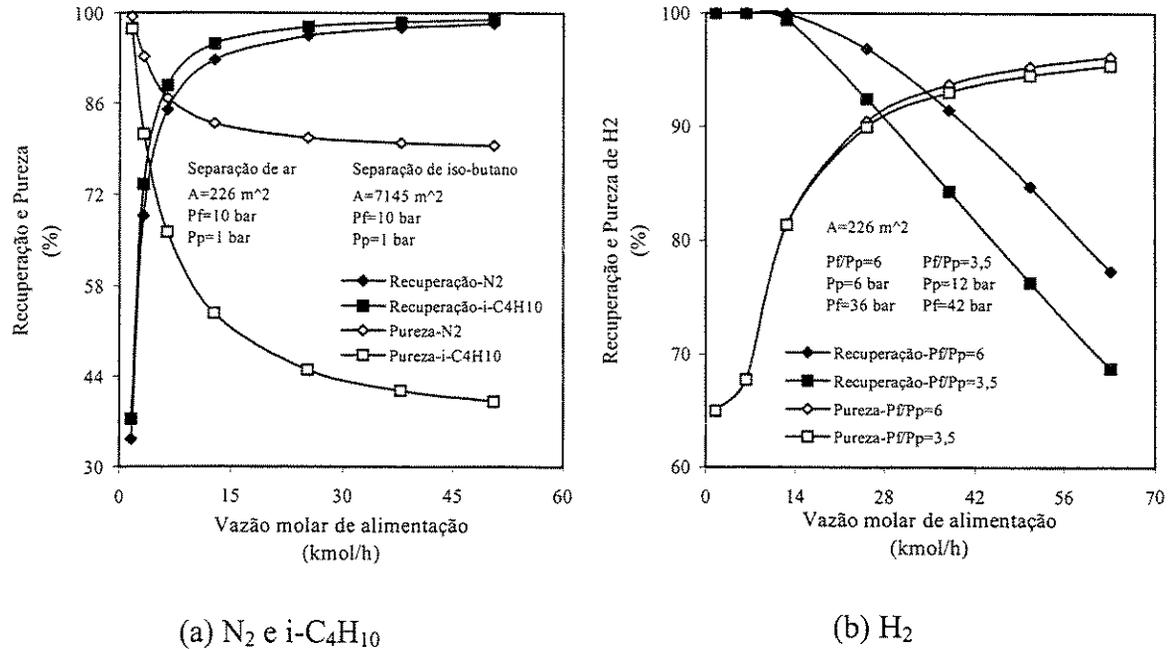


Figura 4.8 - Influência da vazão molar de alimentação na recuperação e pureza

Para ilustrar o efeito da vazão molar de alimentação sobre a recuperação e a pureza de hidrogênio, dois casos são apresentados na figura 4.8b. A vazão molar de alimentação é variada e em ambos os casos a diferença de pressão transmembrana é mantida constante em 30 bar. Entretanto, a razão de pressão (P_f/P_p) é diferente para os dois casos, 6 quando a pressão de alimentação é 36 bar e 3,5 quando a pressão de alimentação é 42 bar.

Como esperado, a recuperação de hidrogênio diminui e a pureza aumenta com o aumento da vazão molar de alimentação para os dois casos apresentados, já que o tempo de contato do gás com as fibras diminui e o hidrogênio é o permeado. Quando a razão de pressão é maior, a recuperação e a pureza de hidrogênio também são maiores, entretanto esta melhora na performance da separação vem com uma penalidade, visto que a pressão do permeado é menor no caso da maior razão de pressão e poderia, portanto, resultar em mais custos de recompressão se o hidrogênio for necessitado para abastecer um processo na pressão de alimentação.

Esses resultados sugerem uma complexa relação econômica entre custos de recompressão, recuperação de hidrogênio e pureza de hidrogênio, que é provavelmente único para cada aplicação.

4.4.4 – Influência da área da membrana

A área da membrana no módulo de separação gasosa também é variada, e sua influência sobre a pureza e a recuperação de nitrogênio, hidrogênio e iso-butano é analisada para diferentes pressões de alimentação.

As modificações na área da membrana podem ser feitas variando-se o raio, o comprimento e o número das fibras no módulo. As duas primeiras alternativas são estudadas e comparadas para os três sistemas nas figuras 4.9 e 4.10. Quanto ao número de fibras, o resultado equivale à variação da vazão molar de alimentação realizada anteriormente.

Quando a variação da área da membrana é baseada no raio, ambos os raios interno e externo são modificados mantendo-se sempre a razão 2 entre eles, isto é, R_o/R_i igual a 2. Observa-se que a espessura da membrana é mantida constante em $0,1 \mu\text{m}$ e portanto a permeabilidade é constante e que o suporte é que foi aumentado nesta proporção para manter a resistência mecânica. Com a variação de R_o , o casco externo também é variado para poder acomodar o mesmo número de fibras e este aumento do casco corresponde a um valor de modo a obter diâmetro hidráulico igual a diâmetro externo. Por outro lado quando a variação da área é baseada no comprimento da fibra, apenas L_f é modificado.

Nas figuras 4.9a e 4.9b, os resultados apresentados são para a separação de nitrogênio. No que diz respeito a pureza de nitrogênio (figura 4.9a), aumentando a área da membrana tanto pelo raio como pelo comprimento das fibras a pureza de nitrogênio é também aumentada, pois o tempo de contato do gás com as fibras aumenta e mais gás é permeado, melhorando a eficiência da separação em relação a pureza. Entretanto, quando o aumento da área é provocado pelo comprimento da fibra, para uma dada pressão da corrente de alimentação e a uma dada pureza, a área requerida da membrana é um pouco maior devido a uma maior queda de pressão.

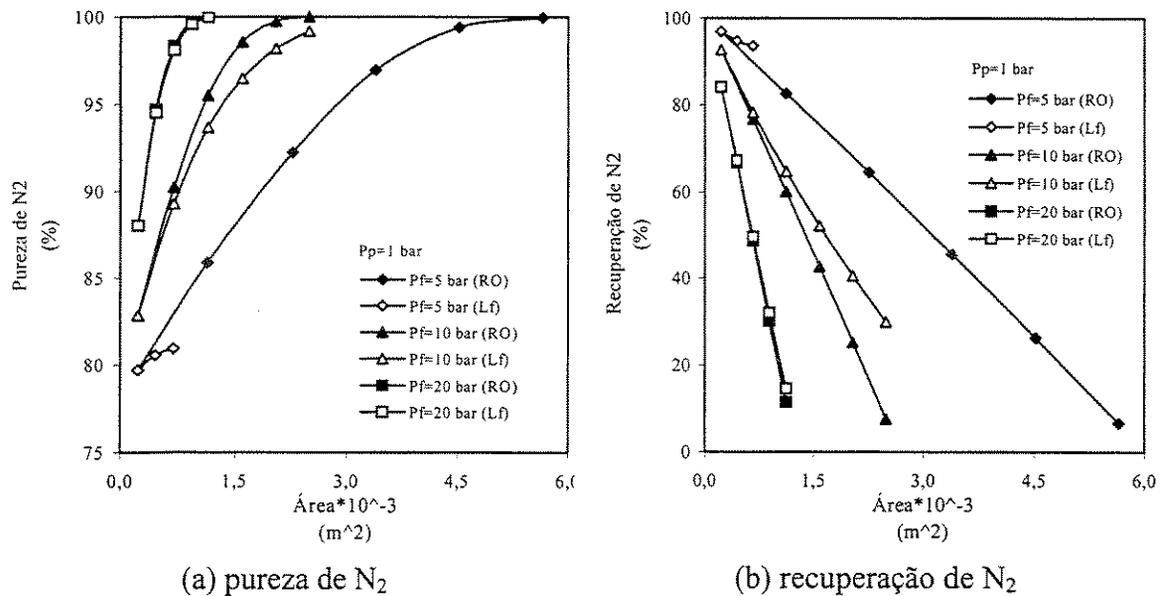


Figura 4.9 - Influência da área da membrana alterada pelo raio e pelo comprimento, sobre a pureza e recuperação para diferentes pressões de alimentação.

Para a pressão de alimentação de 5 bar, valores de pureza de nitrogênio acima de 81% não são obtidos para o caso em que a área é aumentada pelo comprimento da fibra, como mostra a figura 4.9a. Isso ocorre porque com o aumento do comprimento da fibra, a queda de pressão no módulo também é aumentada e para valores da área da membrana maiores que 678 m² a pressão de alimentação de 5 bar não é suficiente. Verifica-se também que para as duas formas de aumento da área, quanto maior a pressão de alimentação menor a diferença entre as curvas de pureza, maior a força motriz para a transferência de massa e portanto maior a influência da área sobre a pureza do produto.

Para a recuperação de nitrogênio ilustrada na figura 4.9b, o aumento da área da membrana provoca uma diminuição na recuperação de nitrogênio para todos os casos de pressão estudados, sendo originada tanto pelo aumento do raio como do comprimento da fibra, pois como dito anteriormente o aumento da área aumenta a permeação do gás e neste caso como o produto é o resíduo conseqüentemente a recuperação é diminuída. A diminuição na recuperação de nitrogênio (figura 4.9b) é maior quanto maior a pressão de alimentação, devido ao aumento da força motriz e para o caso no qual a área da membrana é aumentada pelo raio, já que neste caso a queda de pressão é menor.

Os resultados gerados nas figuras 4.10a,b representam a influência da área da membrana na pureza e recuperação de hidrogênio.

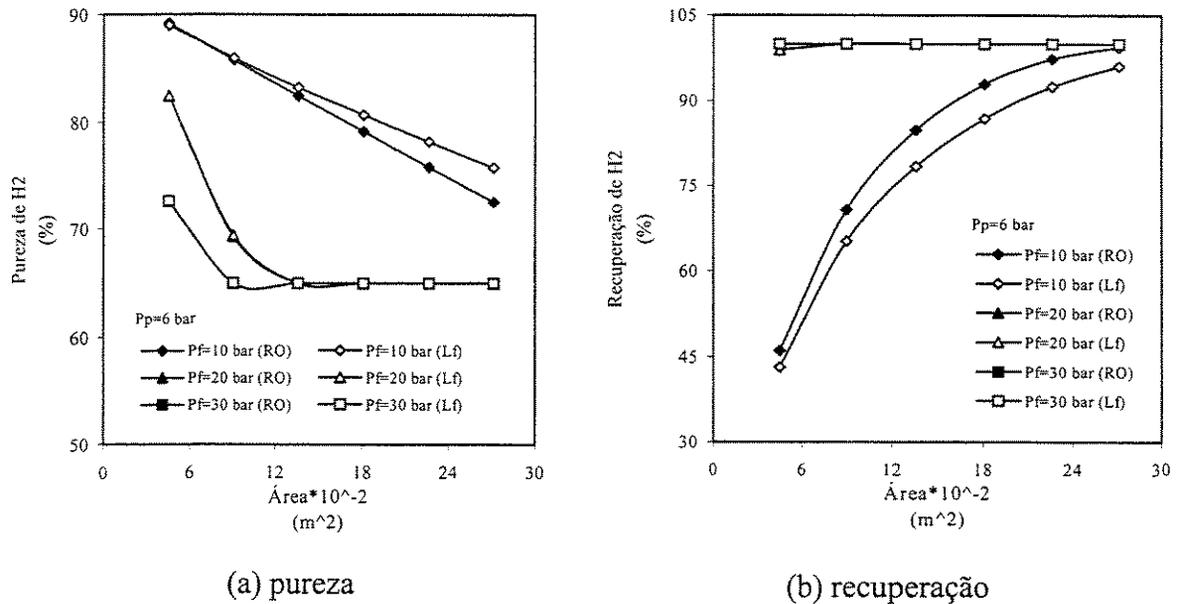


Figura 4.10 - Influência da área da membrana alterada pelo raio e pelo comprimento, para diferentes pressões de alimentação.

A figura 4.10a exibe a pureza de hidrogênio quando a área é alterada pelo raio e pelo comprimento da fibra. Nesta figura, as curvas obtidas para as duas formas de aumento diferem muito pouco quando a pressão de alimentação é 10 bar, sendo que a pureza é maior para o caso no qual a área é aumentada pelo comprimento, pois neste caso a permeação é menor devido a maior queda de pressão. Para as demais pressões (20 e 30 bar) essas curvas são iguais e estão sobrepostas, isto é, com o aumento da pressão de alimentação os efeitos causados pelas duas formas de modificação da área aproximam-se cada vez mais, isto acontece porque como a seletividade é alta, o seu efeito sobre a eficiência da separação é mais pronunciado do que as diferenças de queda de pressão ocasionadas por estas duas formas de modificação apresentadas.

Como esperado, com o aumento da área da membrana a pureza de hidrogênio diminui para as três pressões abordadas, pois a permeação de gás aumenta devido ao aumento do tempo de contato do gás com as fibras e o produto é o permeado. Para a

pressão de alimentação de 10 bar a diminuição é constante e à medida que a pressão é aumentada a permeação aumenta muito devido a alta seletividade, logo a pureza diminui mais rapidamente alcançando a condição de alimentação, isto é, todo o gás foi permeado a partir de uma certa área para as pressões de alimentação de 20 e 30 bar.

Assim como a pureza, as curvas de recuperação também diferenciam muito pouco para a pressão de 10 bar, quando a área da membrana é alterada pelo raio ou pelo comprimento da fibra e para as demais pressões elas são iguais, como mostra a figura 4.10b. Quando a pressão da corrente de alimentação é 30 ou 20 bar, o aumento na área da membrana não provoca nenhuma melhora na recuperação de hidrogênio, pois nestes casos todo gás é permeado devido a alta seletividade, isto é, a recuperação é 100%. Por outro lado quando a pressão de alimentação é 10 bar, a recuperação de hidrogênio aumenta com o aumento da área da membrana, sendo que este efeito é um pouco menor quando a área da membrana é modificada pelo comprimento devido a maior queda de pressão apresentada.

Para a separação de iso-butano os resultados são análogos aos do sistema de nitrogênio, porém a área da membrana requerida é maior devido aos baixos valores de permeabilidade dos componentes envolvidos.

De acordo com os resultados obtidos, daqui em diante a área da membrana será explorada a partir da variação do raio da membrana, visto que o aumento provocado pelo comprimento da fibra, além de aumentar a queda de pressão no módulo, o seu uso pode ser restringido para casos de baixas pressões de alimentação.

4.4.5 – Influência da razão de pressão e da área da membrana para purezas fixas

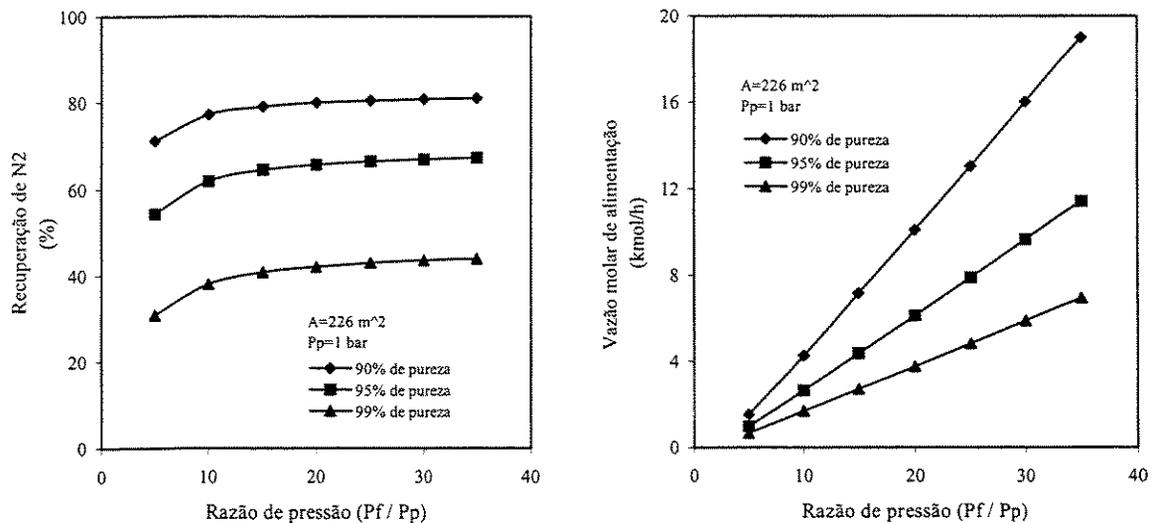
Tendo em vista os estudos dos parâmetros de operação, efeitos da pressão de alimentação ou pressão do permeado podem ser discutidos em termos da razão de pressão, da mesma forma que a estudada para as diferentes formas de escoamento, pois a pressão de um dos lados da membrana foi mantida constante.

Para os três casos de separação estudados, as condições operacionais mais vantajosas são aquelas as quais produzem pureza e recuperação, ambos elevados. Diante

dos resultados apresentados, nota-se que existe uma relação desfavorável entre pureza e recuperação, onde para as variáveis de processo consideradas pureza e recuperação são inversamente proporcionais.

Considerando as observações acima, nesta etapa serão estudados para os três sistemas, os efeitos da razão de pressão e da área da membrana em relação a recuperação para valores fixos de pureza, buscando-se atingir as melhores condições de recuperação.

O estudo da razão de pressão para purezas fixas é feito variando-se a vazão molar de alimentação e a razão de pressão simultaneamente, nas condições operacionais da tabela 4.1. Para a separação de nitrogênio, a figura 4.11a ilustra o efeito da razão de pressão e a figura 4.11b ilustra a variação da vazão molar de alimentação feita para a obtenção dos resultados apresentados na figura 4.11a.



(a) recuperação de N_2 a uma pureza fixa

(b) vazão molar de alimentação a uma pureza fixa

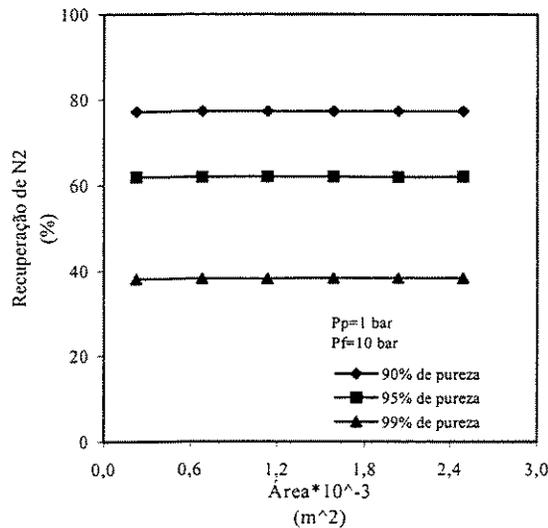
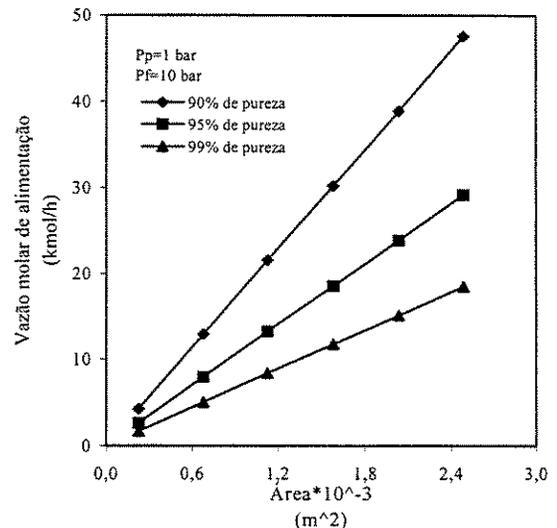
Figura 4.11 - Efeito da razão de pressão para o sistema de N_2

É importante ressaltar que existe uma vazão molar de alimentação ótima para operar uma dada separação com base no aspecto econômico, o qual inclui custo de bombeamento e custo de material, porém o presente trabalho não abrange este estudo.

Como discutido anteriormente, o aumento da razão de pressão a uma pureza fixa favorece a recuperação de nitrogênio e possibilita um aumento na vazão molar de alimentação, porém de acordo com a figura 4.11a nota-se que à medida que a pureza de nitrogênio aumenta a recuperação diminui e este comportamento pode ser explicado observando a figura 4.11b.

De acordo com esta figura, quanto maior a pureza requerida menor a vazão molar de alimentação obtida, o que resulta em um maior tempo de contato do gás com as fibras, aumentando a quantidade de gás permeada e dessa forma a recuperação é diminuída.

Para purezas fixas, o efeito da área da membrana em relação a recuperação é obtido variando-se a vazão molar de alimentação e a área da membrana simultaneamente, nas condições operacionais da tabela 4.1. Este efeito para a separação de nitrogênio é representado na figura 4.12a, e na figura 4.12b é ilustrado o efeito da área na vazão molar de alimentação a uma pureza fixa.

(a) recuperação de N₂

(b) vazão molar de alimentação

Figura 4.12 - Efeito da área da membrana a uma pureza fixa para o sistema de N₂

Com o aumento da área da membrana, de acordo com discussões anteriores, a recuperação de nitrogênio é constante quando a pureza é fixa, porém a vazão molar de

alimentação também é aumentada. Como pode ser visto nas figuras 4.12a e b, o aumento da pureza requerida faz com que a vazão molar de alimentação diminua da mesma forma que no caso da razão de pressão e conseqüentemente devido ao maior tempo de contato do gás com as fibras a recuperação é diminuída.

Os efeitos da razão de pressão e da área da membrana para valores fixos de pureza, foram também avaliados para os outros dois sistemas. Resultados similares ao do sistema de nitrogênio foram obtidos para o caso de iso – butano, entretanto como neste sistema as permeabilidades dos componentes são baixas, os valores de recuperação e de vazão molar são menores.

No caso do hidrogênio, como mostra a figura 4.13, as curvas que representam igual pureza comparadas ao sistema de nitrogênio, possuem valores de recuperação maiores quando a pureza é 90% e 95%, mas quando a pureza é 98% a recuperação dessas curvas é menor. O distanciamento da recuperação observado entre as curvas de 95% e 98% de pureza, é resultado de um brusco aumento na vazão molar de alimentação, como pode ser visto na figura 4.14a, necessário para atingir a pureza desejada, o qual é responsável pela baixa recuperação.

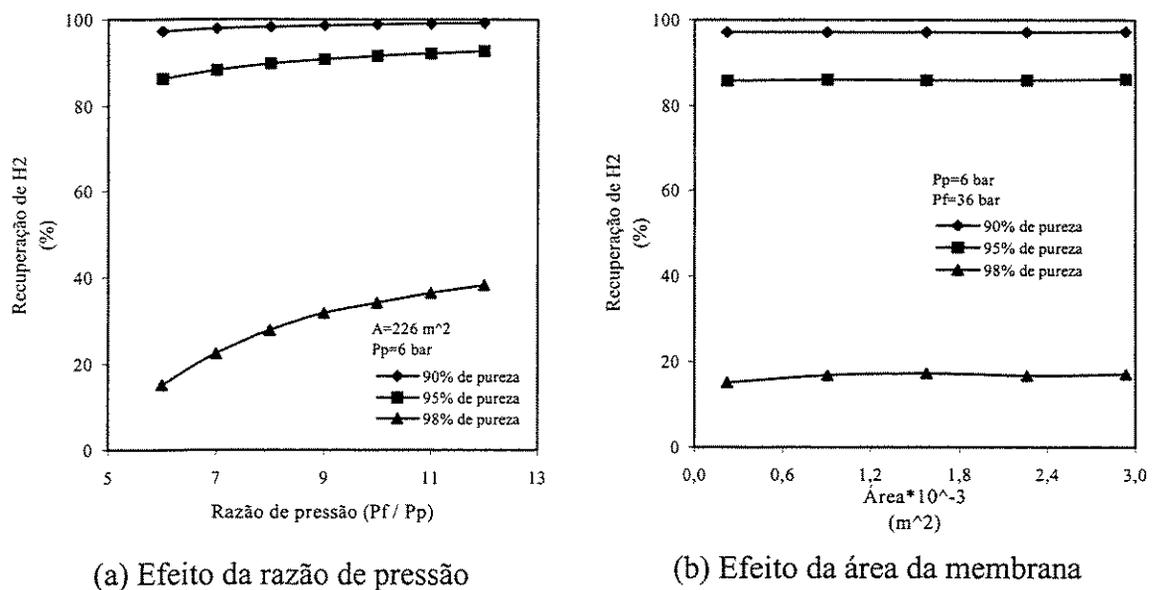


Figura 4.13 - Efeito da razão de pressão e da área da membrana na recuperação de H₂ a uma pureza fixa.

Como o hidrogênio é o permeado, o aumento da razão de pressão assim como da área da membrana diminui a pureza de hidrogênio, devido ao aumento da permeação, sendo que a partir de uma certa área ou razão de pressão todo o gás é permeado, saindo portanto do módulo de membrana nas mesmas condições de alimentação e esse efeito é mais pronunciado no caso da área. Dessa forma para elevar a pureza de hidrogênio, a vazão dessas curvas é aumentada e quanto maior a pureza requerida maior a vazão principalmente para o caso no qual a área é responsável pela permeação, como pode ser visto na figura 4.14.

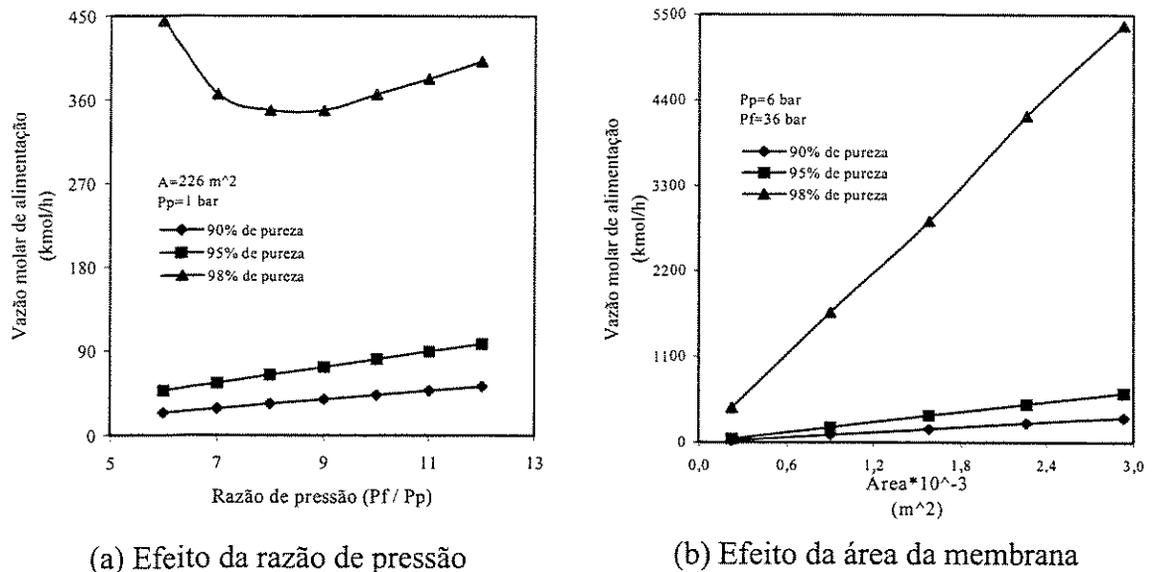


Figura 4.14 - Efeito da razão de pressão e da área da membrana na vazão molar de alimentação a uma pureza fixa para o sistema de H_2

Comparando os resultados obtidos para os sistemas de nitrogênio e de iso-butano, nota-se que a uma pureza fixa o efeito da área da membrana possibilita uma vazão molar de alimentação maior do que o efeito provocado pela razão de pressão e esse efeito torna-se menor com a diminuição da permeabilidade.

Diante dos resultados obtidos até aqui, pode-se perceber que é difícil definir as melhores condições operacionais para o módulo de membrana de fibra-oça, a fim de se obter a melhor eficiência de separação. Esta dificuldade existe porque a melhora da

eficiência de separação gera custos operacionais e ou custos capitais, apesar dos processos de membrana apresentarem baixos custos comparados com outros processos de separação.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

4.5 - Estudo do Efeito da Fração de Purga Permeada

Para o presente estudo decidiu-se analisar o efeito da purga na remoção de CO₂ presente no ar de sistemas fechados. Segundo MARTINDALE (1989), a concentração limite máxima para exposição recomendada de CO₂ durante longo tempo é de 5000 ppm e diante deste valor novas composições da corrente de alimentação são usadas e apresentadas na tabela 4.5.

Para tal considerou-se que o aumento de concentração de CO₂ foi gerado pela respiração, isto é, para cada mol de oxigênio consumido produz-se 1 mol de dióxido de carbono e 1 mol de água, de acordo com a equação abaixo.

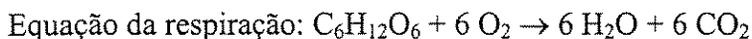


Tabela 4.5 - Composições da corrente de alimentação para o estudo da purga.

Separação de Ar		
Componente	Fração Molar de Alimentação I	Fração Molar de Alimentação II
N ₂	0,7794	0,7744
O ₂	0,2037	0,1987
CO ₂	0,0050	0,0100
H ₂ O	0,0119	0,0169

As demais condições operacionais e permeabilidades são aquelas especificadas nas tabelas 4.1 e 4.4, com exceção da temperatura de alimentação a qual é alterada para 50°C e 60°C para os casos das composições I e II, respectivamente. Com as modificações da composição de alimentação um novo ponto de orvalho é obtido, desta forma as temperaturas de alimentação devem ser modificadas para garantir que a alimentação esteja no estado gasoso.

O efeito da purga na pureza de CO_2 é analisado para as duas composições de alimentação especificadas e os resultados são apresentados na figura 4.15a. De acordo com esta figura, um aumento da quantidade de purga permeada provoca uma diminuição na pureza de CO_2 para as duas composições, porém para o caso em que a composição de CO_2 é maior a diminuição é mais acentuada, porque a permeação de CO_2 neste caso também é maior. Como esperado, a remoção de CO_2 do ar é observada devido ao aumento da força motriz para a transferência de massa provocada pelo aumento da fração de purga.

Para as demais simulações, usou-se a composição de alimentação I da tabela 4.5 e a figura 4.15b mostra a influência da purga permeada sobre a pureza de CO_2 e recuperação de resíduo para duas pressões de alimentação em pontos equivalentes. Recuperação de resíduo é a fração do fluxo de alimentação que sai do módulo na corrente de resíduo, e para o caso com purga ela é baseada no fluxo de resíduo depois do gás de purga ter sido removido da corrente de resíduo.

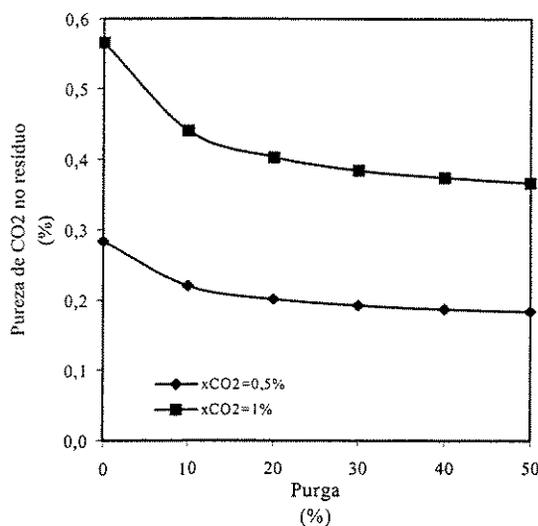
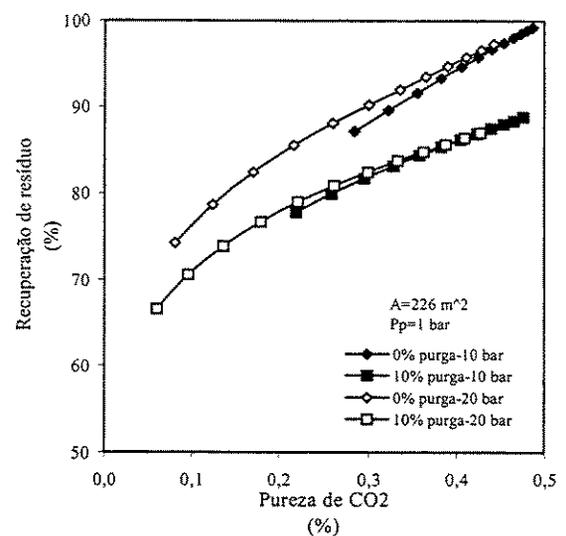
(a) remoção de CO_2 (b) pureza de CO_2 e recuperação de resíduo para diferentes pressões de alimentação

Figura 4.15 - Influência da purga permeada na pureza de CO_2 e na recuperação de resíduo

A vazão molar de alimentação é variada para gerar as curvas de pureza/recuperação apresentadas na figura 4.15b e esta variação é mostrada na figura 4.16a

em função da pureza de CO_2 . Em todos os casos, assim que a vazão molar de alimentação é aumentada, a qual diminui o tempo de contato do gás com as fibras-ocas no módulo, a recuperação de resíduo e a pureza de CO_2 aumentam. A fim de diminuir a pureza de CO_2 , nota-se nestas figuras que mantendo a pressão de alimentação constante e aumentando a purga permeada, a pureza de CO_2 diminui como visto anteriormente, porém observa-se também uma diminuição na recuperação de resíduo. Se a quantidade de purga for mantida constante ao invés da pressão de alimentação, a pureza de CO_2 e a recuperação de resíduo ambos diminuem mais acentuadamente. Para o caso em que a pressão de alimentação é maior, apesar da pureza de CO_2 alcançar os mais baixos valores, esta melhoria é acompanhada de uma menor recuperação de resíduo.

A pureza de CO_2 é analisada em função da razão de pressão para diferentes quantidades de purga, na figura 4.16b.

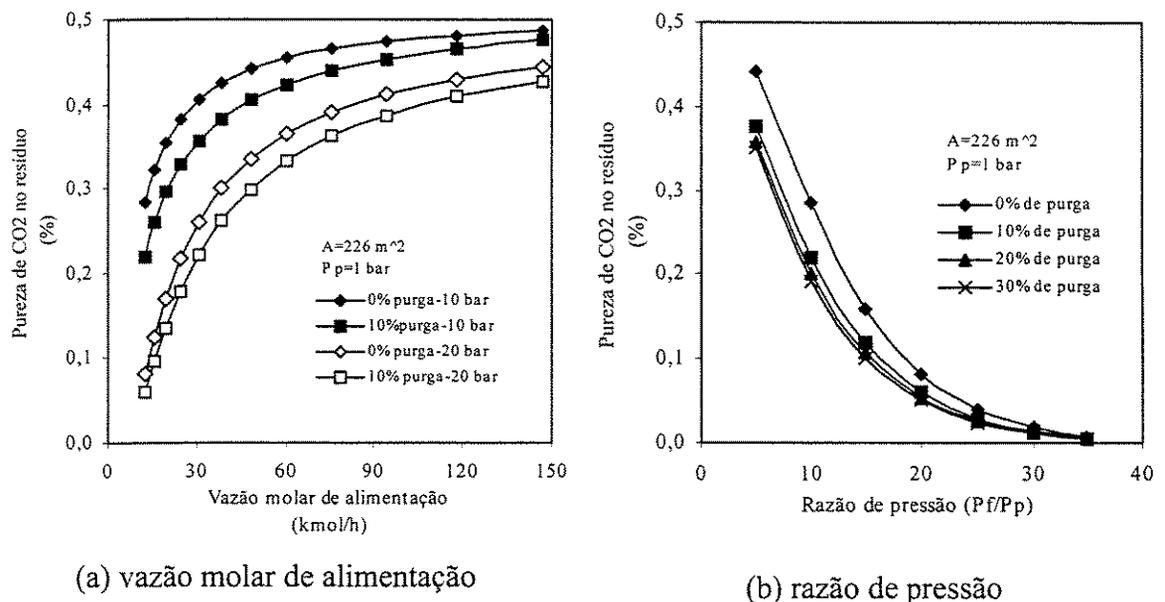


Figura 4.16 - Influência da vazão molar de alimentação e da razão de pressão na pureza de CO_2 para diferentes frações de purga

Como ilustrado nesta figura, para todos os casos abordados o aumento da razão de pressão diminui a pureza de CO_2 , devido ao aumento da força motriz para a transferência de massa. Percebe-se também que o aumento da fração de purga diminui a pureza de CO_2 , e

este efeito vai se tornando cada vez menos pronunciado com o aumento da purga principalmente para maiores razões de pressão, isto significa que o aumento da força motriz é mais influenciado pelo aumento da razão de pressão do que pelo aumento da fração de purga permeada.

De forma análoga, a pureza de CO₂ é estudada para diferentes frações de purga permeada em função da área da membrana. Os resultados obtidos foram semelhantes aos do caso da razão de pressão, pois com o aumento da área da membrana e à medida que a fração de purga permeada aumenta a pureza de CO₂ também diminui.

4.6 – Efeito da Escolha da Estratégia de Separação

Com a finalidade de otimizar a área da membrana requerida, dois casos são estudados para a separação de iso-butano mantendo-se em ambos os casos as mesmas condições de pureza e recuperação, assim como a mesma pressão de alimentação e de permeado.

No primeiro caso apenas um módulo de membrana é utilizado. Para o segundo caso propõe-se primeiramente a separação das espécies ramificadas das lineares, entre as C₄ olefinas/parafinas e depois a separação de iso-butano, de acordo com a figura 4.17.

São utilizados dois módulos de separação, e em ambos a pressão de alimentação é 10 bar já que neste caso a queda de pressão é muito pequena, enquanto que a pressão do permeado é 1 bar. No primeiro módulo ocorre a separação das espécies ramificadas com uma área de membrana de 8.567 m² e no segundo módulo iso-butano é separado de isobuteno com uma área de 26.413 m². A área total usada foi de 34.980 m², o que equivale quase a metade da área usada para obter iso-butano nas mesmas condições usando apenas um módulo de membrana.

Esse comportamento é explicado baseado no fator de separação, pois no primeiro módulo o fator de separação das espécies ramificadas é $1-C_4H_8/i-C_4H_{10} = 35,9$ e $1-C_4H_8/i-C_4H_8 = 6,5$ e no segundo módulo $i-C_4H_8/i-C_4H_{10} = 5,6$, enquanto que quando um único módulo é usado para a separação de iso-butano o fator de separação é $i-C_4H_8/i-C_4H_{10} = 5,6$.

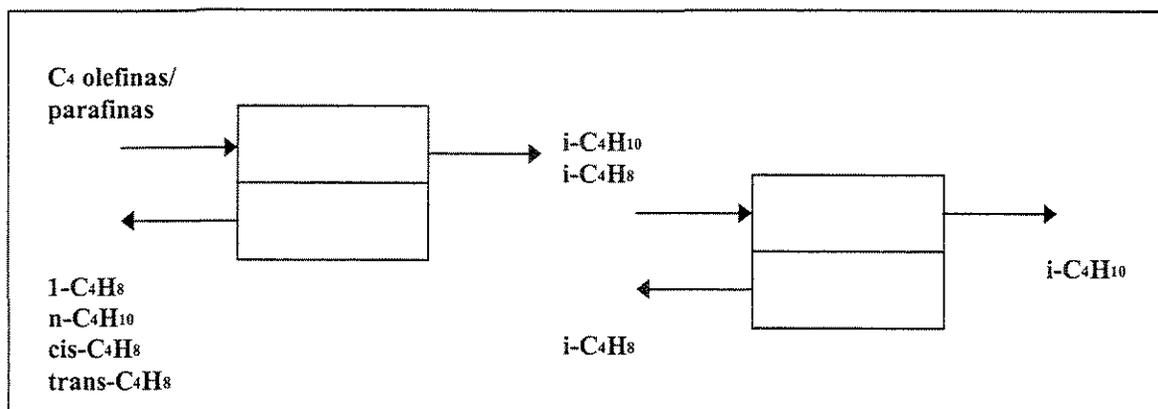


Figura 4.17 - Separação de iso-butano visando a otimização da área da membrana.

4.7 – Estudo do Efeito de Joule-Thomson

Para estudar a importância do efeito Joule-Thomson, procurou-se na literatura sistemas binários com alto valor da constante de Joule-Thomson. Acrescido a este fato, é necessário termos dados de variação da permeabilidade com a temperatura. No caso de sistemas em que a permeabilidade não é influenciada pela temperatura, os resultados da separação (por ex. rendimento, pureza) não apresentarão variações significativas, e neste caso deve-se tomar cuidado apenas na influência da temperatura sobre o estado físico do fluido (liquefação do gás/vapor no lado do permeado).

No caso da separação de olefinas/parafinas (iso-buteno e iso-butano) temos disponíveis estes dados. A constante de Joule-Thomson destes gases para temperatura entre 300-350 K e pressão de 10 atm gira em torno de 2,5 K/atm. A figura 4.18 mostra o esquema de separação de $i\text{-C}_4\text{H}_8$ e $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ com efeito de Joule-Thomson.

No entanto, as permeabilidades destes gases são muito baixas e portanto o fluxo de gás que permeia (MJ) é também muito pequeno, requisitando grandes áreas de separação. Assim sendo, mesmo que o efeito de Joule-Thomson seja grande, ou seja, a temperatura T_J muito menor que T_L , a temperatura da corrente V não seria significativamente alterada devido a transferência de calor Q recebida do gás do lado da alimentação. Decidiu-se então propor um estudo de separação em uma "membrana hipotética", de forma que o binário iso-buteno e iso-butano apresentem respectivamente 10.000 e 100 vezes a permeabilidade

obtida na membrana PTMSP (Poli 1-Tri Metil Sili-1 Propino) e possuem o mesmo efeito da permeabilidade com a temperatura.

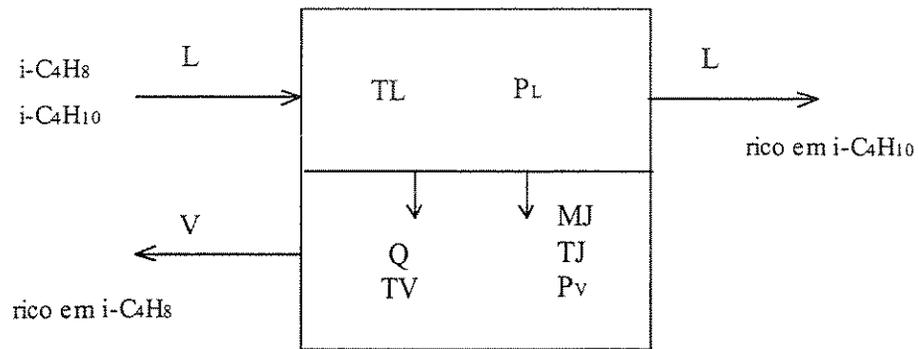


Figura 4.18 - Esquema de separação de $i\text{-C}_4\text{H}_8$ e $i\text{-C}_4\text{H}_{10}$ com efeito de Joule-Thomson

O efeito da permeabilidade com a temperatura dos dois componentes na membrana hipotética está apresentado na figura 4.19.

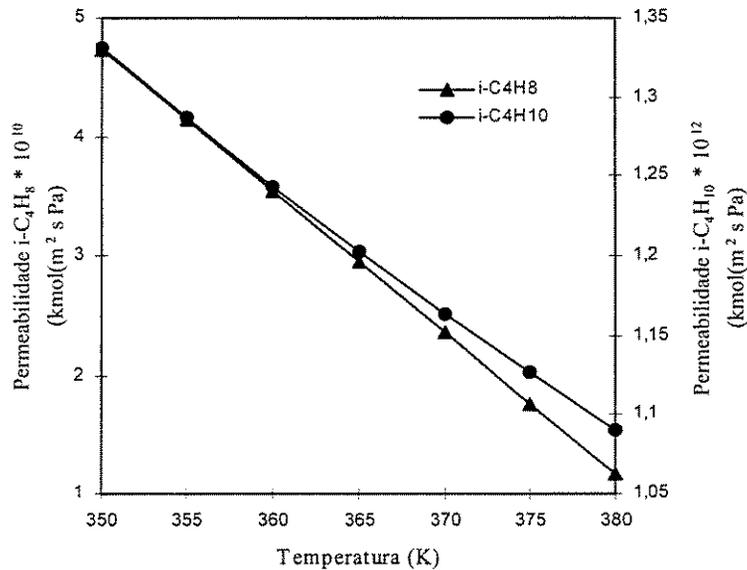


Figura 4.19 – Efeito da permeabilidade com a temperatura

Por serem hidrocarbonetos bastante similares considerou-se a mistura como sendo solução ideal. O efeito de Joule-Thomson foi testado para a separação do binário iso-

butano/ iso-buteno, nas condições apresentadas nas tabelas 4.6 e 4.7 a seguir. As propriedades físicas e termodinâmicas dos dois hidrocarbonetos utilizadas neste estudo, são apresentadas no Apêndice I.

Tabela 4.6 – Composição e vazão molar de alimentação para o estudo do Efeito de Joule-Thomson

Sistema Binário isso-butano/ iso-buteno		
Componente	Fração Molar de Alimentação	Vazão Molar de Alimentação (gmol/s)
i-C ₄ H ₁₀	0,6	33,336
i-C ₄ H ₈	0,4	22,224

Tabela 4.7 – Condições operacionais do módulo para o estudo do Efeito de Joule-Thomson

Sistema Binário isso-butano/ iso-buteno	
Pressão de Alimentação (bar)	10
Pressão do Permeado (bar)	1
Temperatura de Alimentação (K)	370
R _i da Fibra (μm)	75
R _o da Fibra (μm)	150
Comprimento Efetivo da Fibra (m)	8
Nº de Fibras	300000
Área Ativa da Membrana (m ²)	2260
Nº de Estágios	31
Vazão Molar de Alimentação (gmol/s)	55,56
Tipo de Escoamento	Contra-corrente

Os resultados obtidos para o caso estudado serão apresentados a seguir.

A figura 4.20 mostra o perfil de temperatura do lado da alimentação e a temperatura (TJ) que o permeado sai devido ao efeito Joule-Thomson.

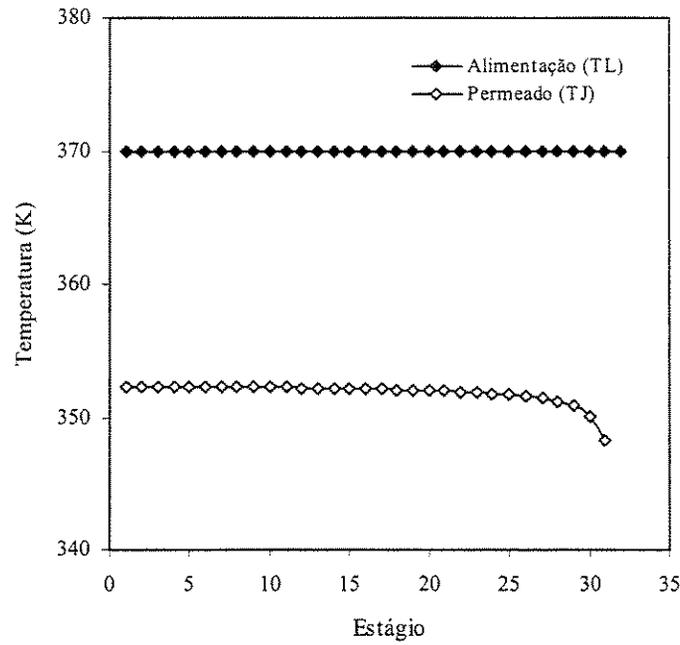


Figura 4.20 - Temperatura do lado da alimentação (TL) e do permeado (TJ)

Apesar da temperatura do permeado ser bem menor que a da alimentação, isto não resultou na diminuição da temperatura do gás do lado do produto, ou seja, a temperatura entre a entrada (N=32) e saída (N=1) mantiveram-se constantes de ambos os lados da membrana. Mesmo com o aumento da permeabilidade real dos componentes utilizando membranas hipotéticas, a quantidade permeada (MJ) continua sendo baixa em comparação com a vazão de alimentação (L).

A figura 4.21 mostra a vazão do lado da alimentação (L), do lado do produto (V) e a vazão permeada em cada estágio (MJ). A corrente permeada MJ é facilmente aquecida pela corrente de alimentação, de forma que o efeito Joule-Thomson não é observado para este sistema.

As figuras 4.22 e 4.23 mostram respectivamente o perfil de composição e pressão do lado da alimentação (L) e do lado do produto (V).

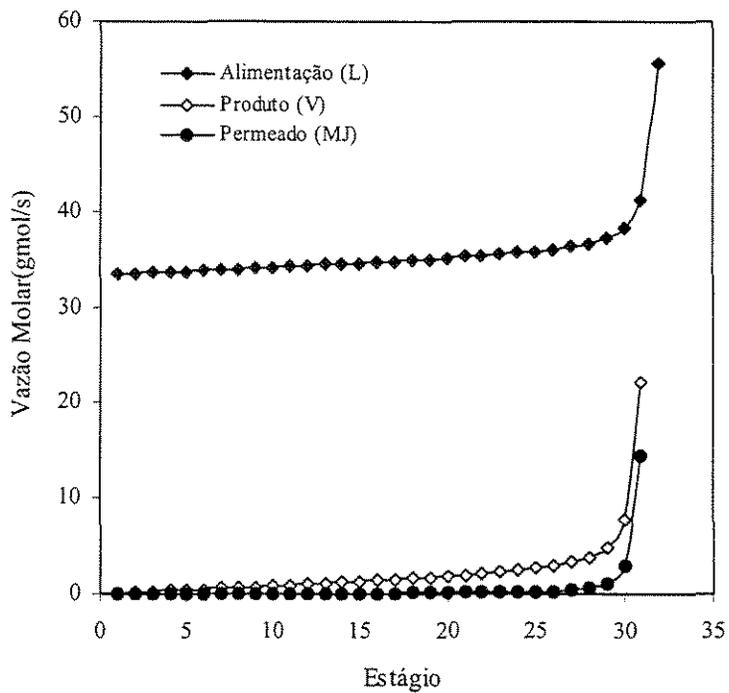


Figura 4.21 - Perfil de vazão molar

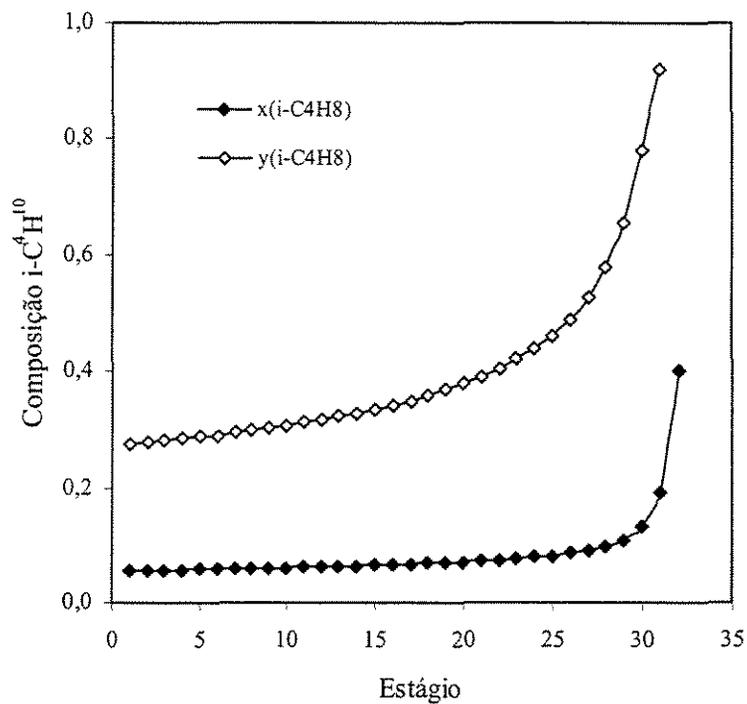


Figura 4.22 - Perfil de composição ao longo da membrana

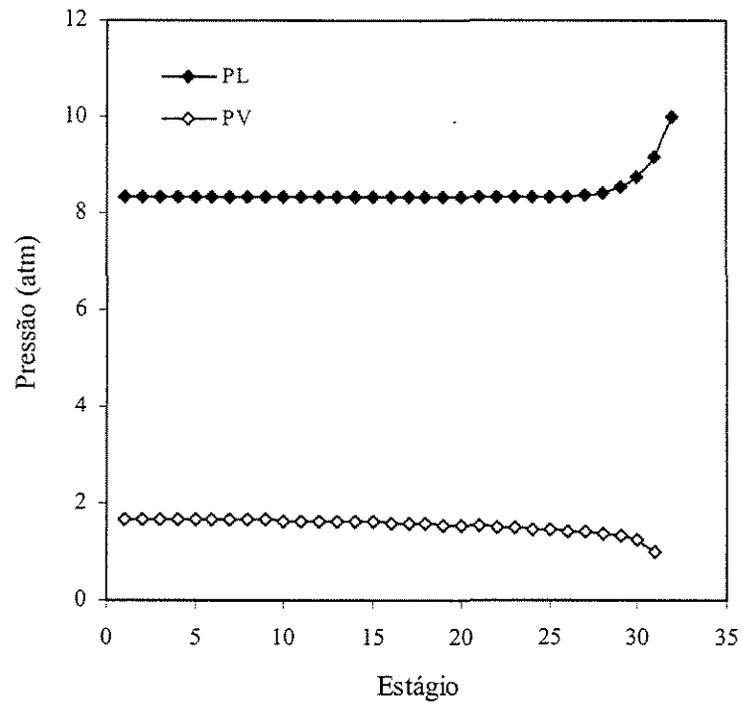


Figura 4.23 - Perfil de pressão ao longo da membrana

5 – Conclusões e Sugestões

Neste trabalho, foi apresentada a simulação da performance de um módulo de separação gasosa utilizando membrana de fibra-oca. Com o objetivo de avaliar os efeitos dos principais parâmetros que influenciam a separação, desenvolveu-se programa computacional aplicando-se um modelo matemático para separação gasosa multicomponente para diversos tipos de escoamento.

Para isto, foram escolhidos três sistemas gasosos multicomponente (Nitrogênio, Hidrogênio e Iso-butano), dois deles (Nitrogênio e Iso-butano) apresentando o mesmo fator de separação, porém permeabilidade do primeiro cerca de 65 vezes a do outro. O outro sistema (Hidrogênio) com fator de separação aproximadamente 6 vezes maior que os outros dois e permeabilidade do resíduo com a mesma ordem de grandeza do primeiro sistema. Definiram-se as principais características operacionais tais como pressão de alimentação, pressão do permeado, temperatura de alimentação, características da membrana, composição e vazão molar de alimentação.

O cálculo das equações de balanço material, distribuição de pressão e balanço de entalpia permitiram obter os perfis de composição, perfis de vazão molar, perfis de pressão e perfis de temperatura ao longo do comprimento do módulo de membrana de fibra-oca.

A primeira constatação importante observada é que para as mesmas condições operacionais, a pureza de nitrogênio atinge o maior valor (100%) para o modelo de fluxo contra-corrente. Para o modelo de fluxo cruzado somente 30% da área da membrana no módulo é eficientemente usada para a purificação de nitrogênio.

Uma pequena diferenciação entre os perfis de pressão para os três tipos de modelo foi observada para a separação de nitrogênio, sendo que para o escoamento contra-corrente a queda de pressão é menor, de 10 bar para 7,14 bar na pressão de alimentação, enquanto que para o escoamento co-corrente a queda de pressão foi de 10 bar para 6,53%.

Considerando um valor fixo de pureza de nitrogênio, 95% e 99%, e aumentando-se razão de pressão e vazão molar de alimentação simultaneamente, a recuperação de

nitrogênio aumentou lentamente e este efeito foi maior para o escoamento contra-corrente, chegando a 66,7% e 45% respectivamente. Para o escoamento co-corrente, os respectivos valores de recuperação obtidos foram de 63,33% e 21,67%. Analogamente para um valor fixo de pureza de nitrogênio, 95%, área da membrana e vazão molar de alimentação foram aumentadas simultaneamente, e para os três tipos de escoamento a recuperação de nitrogênio manteve-se constante, porém maior, 60,55%, para o escoamento contra-corrente, sendo de 47,27% para o escoamento co-corrente.

Conforme citado acima, os melhores resultados exibidos no estudo das diferentes formas de escoamento foram obtidos para o modelo contra-corrente e esta observação é atribuída a mais efetiva utilização da área da membrana disponível neste caso, a qual pode ser explicada baseada na força motriz através da superfície da membrana. A força motriz, isto é, a diferença de pressão parcial em cada ponto através da superfície da membrana, é máxima no caso do modelo contra-corrente porque a corrente de permeado é retratada na direção oposta da corrente de alimentação resultando em melhor uso da área da membrana disponível. A força motriz é menor em magnitude no caso do modelo co-corrente, uma vez que a corrente do permeado é retratada na mesma direção que a corrente de alimentação.

Uma vez estabelecido o tipo de escoamento para o módulo de membrana, a próxima etapa foi o estudo dos efeitos dos parâmetros de operação para os três sistemas anteriormente definidos. Desta forma estudou-se a influência da pressão de alimentação e pode-se perceber que pureza e recuperação variam inversamente e que um aumento provocado na pressão de alimentação melhora a pureza do produto se o produto desejado é o resíduo, e piora se o produto é o permeado. Este comportamento é observado devido ao aumento da força motriz para a transferência de massa. O intervalo de pressão usado para o sistema de nitrogênio e iso-butano (sistemas que apresentam a mesma seletividade) foi de 5 a 35 bar, e nestas condições a pureza de nitrogênio atingiu 94% e a pureza de iso-butano chegou a 81%. Isto pode ser explicado a partir da permeabilidade, a qual apresenta maior valor para o sistema de nitrogênio.

Também foi verificada a influência da pressão do permeado e pode-se concluir que para as separações em que o produto desejado é o retentado, (nitrogênio e iso-butano) é mais eficiente manter a pressão do permeado constante e baixa, e aumentar a pressão de

alimentação para se obter uma maior pureza, pois desta forma a força motriz para a separação será maior. Para a separação de hidrogênio o comportamento é o inverso, já que neste caso o produto é o permeado.

O aumento da vazão molar de alimentação provocou aumento na recuperação e diminuição na pureza de nitrogênio e iso-butano, o que era esperado devido à diminuição do tempo de contato do gás com as fibras. Para o nitrogênio recuperação e pureza chegaram a 97,45% e 79,64%, enquanto que para iso-butano estes valores atingiram 98,73% e 40,18% respectivamente. Para estes dois sistemas, as seletividades são iguais, entretanto como a permeabilidade é bem menor para os componentes do sistema de iso-butano, a quantidade permeada é menor para este sistema, portanto neste caso a recuperação é maior e conseqüentemente os valores de pureza são menores quando comparados com o sistema de ar.

Duas situações foram analisadas para o sistema de hidrogênio. A diferença de pressão transmembrana foi mantida constante em 30 bar para os dois casos, porém a razão de pressão ($P_f/P_p=6$ e $3,5$) foi diferente, e a vazão molar de alimentação foi variada. Para os dois casos, a influência da vazão molar apresentou comportamento inverso em relação aos outros sistemas estudados. Observou-se que para a maior razão de pressão, os resultados foram melhores, pureza alcançou 96,07% e recuperação 77,14%, pois a pressão de alimentação neste caso é menor. Para a menor razão de pressão os resultados foram 95,71% e 68,57% respectivamente.

Outro parâmetro de operação que afeta diretamente a separação e que foi estudado é a área da membrana. O comportamento dos sistemas perante um aumento na área da membrana é semelhante ao comportamento dos sistemas quando submetidos a um aumento da pressão de alimentação. Porém para a separação de iso-butano, a área da membrana requerida é maior devido aos baixos valores de permeabilidade dos componentes envolvidos. Durante a análise dos resultados, percebe-se que é melhor alterar a área da membrana a partir do raio da membrana, visto que o aumento provocado pelo comprimento da fibra, além de aumentar a queda de pressão no módulo, o seu uso pode ser restringido para casos de baixas pressões de alimentação.

Assim como no estudo das diferentes formas de escoamento para a separação de nitrogênio, razão de pressão e área da membrana foram variadas com a vazão molar de alimentação, considerando três valores fixos de pureza (90%, 95% e 99%). Os resultados foram análogos aos obtidos no estudo das diferentes formas de escoamento. Observou-se que considerando o efeito da razão de pressão para o maior valor de pureza estudado 99%, a recuperação de nitrogênio apresentou valores entre 30% e 45%, enquanto que para a pureza de 90%, a recuperação correspondente foi entre 70% e 82%. Para o caso análogo do efeito da área da membrana considerando os mesmos valores de pureza de nitrogênio, 99% e 90%, foram obtidas recuperações próximas de 38% e 77%, respectivamente. Sendo que a vazão molar de alimentação para este caso chegou a ser aproximadamente 2,5 vezes maior.

Considerando os mesmos valores de pureza, os valores de recuperação obtidos para a separação de hidrogênio também alcançaram valores maiores, 40% e 100%, quando a separação foi influenciada pela razão de pressão, do que quando a separação foi influenciada pela área da membrana, 15% e 96%, sendo que a vazão molar de alimentação para este último caso chegou a ser aproximadamente 12 vezes maior.

Para a separação de iso-butano resultados similares aos da separação de nitrogênio foram obtidos, entretanto como neste sistema as permeabilidades dos componentes são baixas, os valores de recuperação e vazão molar são menores.

Para os três casos de separação estudados, as condições operacionais mais vantajosas são aquelas as quais produzem pureza e recuperação, ambos elevados. Diante dos resultados apresentados, nota-se que existe uma relação desfavorável entre pureza e recuperação, onde para as variáveis de processo consideradas pureza e recuperação são inversamente proporcionais.

É importante ressaltar que existe uma vazão molar de alimentação ótima para operar uma dada separação com base no aspecto econômico, o qual inclui custo de bombeamento e custo de material, porém o presente trabalho não abrange este estudo.

Diante dos resultados obtidos, pode-se perceber que é difícil definir as melhores condições operacionais para o módulo de membrana de fibra-oca, a fim de se obter a melhor eficiência de separação. Esta dificuldade existe porque a melhora da eficiência de

separação gera custos operacionais e ou custos capitais, apesar dos processos de membrana apresentarem baixos custos comparados com outros processos de separação.

Também foi discutido e analisado o efeito, na remoção de CO₂, da fração de purga permeada para a transferência de massa, a qual pode ser acentuada com o aumento da pressão de alimentação.

Verificou-se que a escolha da estratégia de separação é importantíssima. Para a separação de iso-butano com dois módulos de membrana, a área total usada equivale quase a metade da área usada para obter iso-butano nas mesmas condições usando apenas um módulo de membrana. Esse comportamento é explicado baseado no fator de separação, pois no primeiro módulo o fator de separação das espécies ramificadas é $1-C_4H_8/i-C_4H_{10} = 35,9$ e $1-C_4H_8/i-C_4H_8 = 6,5$ e no segundo módulo $i-C_4H_8/i-C_4H_{10} = 5,6$, enquanto que quando um único módulo é usado para a separação de iso-butano o fator de separação é $i-C_4H_8/i-C_4H_{10} = 5,6$.

O efeito de Joule-Thomson não foi observado para a separação binária, devido à baixa vazão da quantidade permeada em comparação com a vazão da alimentação.

Como sugestões para próximos trabalhos propõem-se:

- estimativa dos custos operacionais;
- o desenvolvimento e avaliação experimental do processo de separação por membrana;
- o desenvolvimento e comparação com outro modelo.

Referência Bibliográfica

- ALBRECHT, R., RAUTENBACH, R., Membrane Processes, Wiley & Sons, Chichester, 1989, Cap. 5, p. 131-171, Cap. 13, p. 422-454
- ANTONSON, C.R., GARDNER, R.J., KING, C.F., KO, D.Y., Analysis of gas separation by permeation in hollow fibers, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 16, p. 463, 1977
- BASARAN, O.A. , AUVIL, S.R., Asymptotic analysis of gas separation by a membrane module, AIChE Journal, vol 34, nº10, p. 1726-1731, October 1988
- BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., Transport Phenomena, New York: Wiley, 1960
- BLAISDELL, C.T., KAMMERMAYER, K., Counter-current and co-current gas separation, Chem. Eng. Sci.,28, p. 1249,1973
- BOLLINGER, W.A., LONG, S.P., METZGER, T.R., Optimizing hydrocracker hydrogen, CEP, p.51-57, Maio 1984
- BOUCIF, N., MAJUMDAR, S., SIRKAR, K.K., Series Solutions for gas permeator with countercurrent and cocurrent flow, Ind. Eng. Chem. Fundam., nº 23, p. 470, 1984
- BOUCIF, N., SENGUPTA, A., SIRKAR, K.K., Hollow fiber gas permeator with countercurrent and cocurrent flow: Series solutions, Ind. Eng. Chem., Fundam., 25, p. 217, 1986
- BROUGHTON, D.B., GEMBICKI, S.A., Production-scale adsorptive separations of liquid mixtures, AIChE Symposium Series – Adsorption and Ion Exchange, nº233, vol. 80, p. 62-67

- COKER, D.T., FREEMAN, B.D., FLEMING, G.K., Modeling Multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors. *AIChE Journal*, vol. 44, n° 6, p. 1289-1302, June 1998
- GEANKOPLIS, C.J., Transport process and unit operations, 3ª ed., Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, p.921, 1993
- HWANG, S.T., KAMMERMAYER, K., Membranes in Separations, Wiley-Interscience, New York, 1975
- KERN, D.Q., Processos de transmissão de calor, Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A., 1987
- KOVVALI, A.S., VEMURY, KROVVIDI K.R., KHAN, A.A., Models and analyses of membrane gas permeators, *Journal of membrane Science*, 73, p. 1-23, 1992
- KROVVIDI K.R., KOVVALI, A.S., VEMURY, KHAN, A.A., Approximate solutions for gas permeators separating binary mixtures, *Journal of membrane Science*, 66 p. 103-118, 1992
- LI, K., ACHARYA, D.R., HUGHES, R., Membrane gas separation with permeate purging, *Gas. Sep. & Purif.*, vol 4, June 1990
- LIPSCOMB, G.G., Design of hollow fiber contactors for membrane gas separations, *The 1996 Memb. Technol. Rev.*, D. Mulloy, Business Communications Co, Norwalk, p. 23, 1996
- MACLEAN, D.L., PRINCE, C.E., CHAE, Y.C., Energy saving modifications in ammonia plants, *Chem. Eng. Prog.*, n°76, p. 98, 1980
- MALDONADO, J., Membranas e Processos de Separação. Rio de Janeiro: DEPM/CTM/INT, 1991
- NAYLOR, R.W., BACKER, P.O., Enrichment Calculations in gaseous diffusion: Large separation factor, *AIChE Journal*, vol 1, n°1, p. 95-104, Março 1955

- PAN, C.Y., Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane, *AIChE Journal*, vol 32, n°12, p. 2020-2027, December 1986
- PAN, C.Y., Gas separation permeators with high-flux asymmetric membranes, *AIChE Journal*, vol 29, n°4, p. 545-552, July, 1983
- PAN, C.Y., HAABGOOD, H.W., An analysis of the single-stage gaseous permeation process. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, vol. 13, N°4, 1974
- PERRY, R.H., CHILTON, C.H., *Chemical Engineers' Handbook*, Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1973
- REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., SHERWOOD, T.K., *The properties of gases and liquids*, McGraw Hill, 3^a ed., 1977
- ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, *Membranes in gas separation and enrichment*, 4th BOC Priestley Conference, University of Leeds, 1986
- SADA, E., KUMAZAWA, H., WANG, J.-S., KOIZUMI, M., Separation of Carbon Dioxide by asymmetric hollow fiber membrane of cellulose triacetate, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 45, p. 2181-2186, 1996
- SCOTT, K., *Handbook of industrial membranes*, Oxford: Elsevier, 1^a ed, 1995
- SEADER, J.D., HENLEY, E.J. *Separation Process Principles*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1998
- SHINDO, Y., HAKUTA, H., YOSHITOME, H., INOUE, H., Calculation methods for multicomponent gas separation by permeation, *Sep. Sci. and Tech.*, n°20, p. 445, 1985
- SPELLMAN, R.W., GRACE, W.R., Economics of gas separation membranes, *Chem. Eng. Proc.*, p. 41-59, Janeiro 1989
- SRIDHAR, S., KHAN, A.A., Simulation studies for the separation of propylene and propane by ethycellulose membrane, *Journal of Membrane Science*, n°159, p. 209-219, 1999

- TALU, O., Polymeric gas separation membranes, <http://www.angelfire.com/me/ozanpage/membrane.html>
- TREYBAL, R.E., Mass-transfer operations, 3rd edition, New York: McGraw-Hill Book Company, 1980
- VARGAFTIK, N.B., Tables on the Thermo physical Properties of Liquids en Gases, John Wiley & Sons, Washington, USA, 1975
- WALAWENDER, W.P., STERN, S.A., Analysis of membrane separation parameters. II. Countercurrent and co current flow in a single permeation stage, Sep. Sci., 7, p. 553, 1972
- WANG, K.L., McCRAY, S.H., NEWBOLD, D.D., CUSSLER, E.L., Hollow fiber air drying, Journal of Membrane Science, n°72, p. 231-244, 1992
- WELLER, S., STEINER, W.A. , Engineering aspects of separation of gases: Fractional permeation through membranes, Chem. Eng. Prog. , vol 46, n°11, p. 585, November 1950
- YANG J. e HSIUE G., Novel dry poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne]-AgClO₄ complex membranes for olefin/paraffin separations, J of Membrane Science, n° 120, p. 69-76, 1996
- YANG, J.S., HSIUE, G.H., C₄ olefin/paraffin separation by poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne]-graft-poly(acrylic acid)-Ag⁺ complex membranes for s, Journal of Membrane Science, n°111, p. 27-38, 1996
- YANG, J.S., HSIUE, G.H., Novel dry poly[(1-trimethylsilyl)-1-propyne]-AgClO₄ complex membranes for olefin/paraffin separations, Journal of Membrane Science, n°120, p. 69-76, 1996

Apêndice I

AI.1 – Viscosidade da mistura para os sistemas estudados

O cálculo da variação de pressão no módulo de membrana, como mostrado na equação (3.28), envolve a determinação da viscosidade de mistura do gás, a qual é calculada através da equação de Wilke (BIRD et al., 1960) nas condições operacionais de cada um dos sistemas estudados, e seus respectivos valores estão listados na Tabela AI.1.

Tabela AI.1 – Viscosidade de mistura dos sistemas estudados

Sistema Estudado	Viscosidade (centipoise)
Sistema de N ₂	$2 \cdot 10^{-2}$
Sistema de H ₂	$11,195 \cdot 10^{-3}$
Sistema de i-C ₄ H ₁₀	$9,654 \cdot 10^{-3}$
Sistema binário i-C ₄ H ₁₀ /i-C ₄ H ₈	$8,786 \cdot 10^{-3}$

Para os três primeiros sistemas estudados, pressões de alimentação elevadas foram usadas nas simulações, desta forma as temperaturas de alimentação foram aumentadas com o aumento da pressão para garantir que a alimentação estivesse sempre no estado gasoso.

O aumento da temperatura foi baseado no ponto de orvalho, o qual foi obtido através do simulador “Hysim” usando-se a equação de Peng Robson, para cada pressão de alimentação utilizada em cada um dos sistemas estudados.

AI.2 – Propriedades utilizadas no estudo do Efeito de Joule-Thomson para o sistema binário i-C₄H₁₀ e i-C₄H₈

Para o presente estudo a mistura gasosa binária é assumida uma solução ideal. Os dados de variação de entalpia com a temperatura e pressão, constante de Joule-Thomson e demais propriedades físicas foram obtidos no PERRY (1973) e VARGAFTIK (1975), e são mostrados nas tabelas abaixo.

Tabela AI.2 – Dados utilizados no estudo do Efeito de Joule-Thomson

Sistema Binário i-C ₄ H ₈ e i-C ₄ H ₁₀	
Temperatura de Referência (K)	350
Coefficiente de Joule-Thomson (K/Pa)	2,72 10 ⁻⁵
Condutividade Térmica (cal/m s K)	4,57 10 ⁻³
Constante dos Gases Ideais* (m ³ Pa/kmol K)	8314

*utilizada para todos os sistemas estudados

Como visto anteriormente, a aplicação das equações de balanço de entalpia requer o conhecimento do calor específico da mistura. O calor específico dos componentes puros a 1atm e 10 atm foram preditos, a partir da seguinte equação:

$$C_p(T) = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (I.1)$$

sendo que o valor dos coeficientes do polinômio estão listados na Tabela AI.3 a seguir.

Tabela AI.3 - Constantes A, B, C e D para o cálculo do calor específico

Componente	A	B	C	D
i-C ₄ H ₈	3,834	6,698 10 ⁻²	-2,607 10 ⁻⁵	2,173 10 ⁻⁹
i-C ₄ H ₁₀	-0,332	9,189 10 ⁻²	-4,409 10 ⁻⁵	6,915 10 ⁻⁹