



UNICAMP

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**ESTUDO DA MINIMIZAÇÃO DO CUSTO DE UM PROCESSO DE
SEPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS MULTICOMPONENTES
ATRAVÉS DA MEMBRANA DE FIBRA OCA**

Autor: Ana Elisa Lavezo

Orientador: Prof. Dr. Sergio Persio 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.

Campinas – São Paulo

Novembro / 2006

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

L389e Lavezo, Ana Elisa
Estudo da minimização do custo de um processo de
separação de misturas gasosas multicomponentes através da
membrana de fibra oca / Edvaldo Rodrigo de Moraes.--
Campinas, SP: [s.n.], 2006.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Separação (Tecnologia). 2. Separação de membrana.
3. Otimização. I. Ravagnani, Sergio Persio. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Titulo em Inglês: Study of cost minimization of separation process of a multi components
gas mixtures through the hollow fiber membrane

Palavras-chave em Inglês: Separation of gas, Hollow fiber membrane, Separation of N₂

Área de concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Leila Peres e Luiz Antonio Viotto

Data da defesa: 17/11/2006

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 17 de novembro de 2006 pela
Banca Examinadora constituída pelos Professores Doutores:

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani
Orientador

Prof. Dr. Luiz Antonio Viotto
(FEA – UNICAMP)

Profa. Dra. Leila Peres
(FEQ – UNICAMP)

(Obs.: original assinado pela banca examinadora)

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida pela aluna Ana Elisa Lavezo e aprovada pela Banca Examinadora em 17 de novembro de 2006.

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

(Obs. Original assinado pelo orientador)

AGRADECIMENTOS

-A Deus por tudo.

- A Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP.

- Ao Departamento de Tecnologia de Polímeros.

- Ao Prof^o Dr. Sergio Persio Ravagnani, pela orientação, paciência, amizade e dedicação oferecidas.

- A Prof^a Dr^a. Teresa Massako Kakuta Ravagnani, por ter cedido o programa utilizado nesta dissertação.

- Aos meus pais, José e Ana Simara, pelo incentivo, apoio e torcida à qualquer hora e durante todos esses anos.

- Aos meus irmãos, Fernando e Fabio, cunhadas e meu sobrinho pela amizade, torcida, força e alegria.

- A CAPES, pelo auxílio financeiro.

- Aos meus amigos, pela amizade, sugestões e muitas risadas.

RESUMO

A separação de misturas gasosas é efetuada com o objetivo de obter um ou mais dos constituintes na forma altamente puros. 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).

A era moderna das membranas de separação de gases foi introduzida após 1980, quando as membranas poliméricas se tornaram economicamente viáveis (Robeson, 1999). Atualmente a separação baseada em membranas é utilizada largamente 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, reatores químicos e produção de NH_3 , assim como para segurança na operação com líquidos inflamáveis (Spillman, 1989).

O objetivo deste trabalho é a otimização do custo total do processo de separação de misturas gasosas multicomponentes utilizando membrana de fibra oca. A otimização foi realizada utilizando o método "*Constrained Rosenbrock (Hill Algorithm)*", para obter um produto final com alta qualidade e com um custo total minimizado.

Para a otimização do custo total do processo são necessários os seguintes dados fornecidos pelo programa de Caramello (2002): pressão do permeado e da alimentação, taxa de fluxo do lado do alimentado, pureza e recuperação. A equação do custo total utilizada consiste em custo de instalação e custo operacional, ou seja, o custo total é o custo do módulo de permeação, custo de substituição da membrana (assumindo-se a vida útil da membrana a cada 3 anos), custo da energia elétrica e o custo de instalação do compressor.

Otimizaram-se primeiramente dois parâmetros, número de cartuchos de membrana de fibra oca (QM) e pressão de alimentação (P^l), em seguida fixou-se o número de cartuchos de membrana de fibra oca e foi otimizada a pressão de alimentação verificando-se assim para cada análise o custo total otimizado para as seguintes purezas: 85%, 90%, 95% e 99%.

ABSTRACT

The separation of gas mixtures is made under the objective of obtaining one or more representatives in the highly pure form. Four methods can be used in gas separation: absorption, adsorption, distillation cryogenics and membranes. The economy of the process will determine which method will be used in a specific application (Scott, 1995).

The modern era of gas-separation membrane was introduced in the early 1980s, when polymeric membranes became economically viable. (Robeson, 1999). Nowadays, membranes separation is used wide in industrial scale for the production of nitrogen in a high purity level from the air. This is an essential method for the inertization of the atmosphere air for fruits and vegetables storage, quimicos reactors and production of NH_3 , as well as for safety when operating inflammable liquids (Spillman, 1989).

The objective of this work is to optimization the cost related to the process of separation of multicomponents gas mixtures using membrane of hollow fiber. The optimization was made using "Constrained Rosenbrock (Hill Algorithm)", in order to obtain a high quality product with a reduced cost. For the process cost optimization the following data supplied for the program of Caramello (2002) is needed: feeding and permeated pressure, flow tax next to the feeder, purity and recovery.

The equation of the cost used consists of: installation cost and operational cost. The total cost consists of the permeation module cost, the membrane substitution cost (assuming it useful life of the membrane to each 3 years), the electricity cost and finally the cost of the compressor installation

One first optimized two parameters: amount of membranes (QM) and pressure of feeding (P^f), after that fixed amount of membranes and optimize the feeding pressure thus verifying itself for each analyzes the cost optimized for the following purity: 85%, 90%, 95% and 99%.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
SUMÁRIO.....	vi
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE GRÁFICOS.....	x
LISTA DE GRÁFICOS.....	x
NOMENCLATURA.....	xi
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - INTRODUÇÃO.....	4
2.1.1 - Membranas	4
2.1.1.1 - Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte	5
2.1.1.1.1 - Morfologia.....	6
2.1.1.1.2 - Força Motriz e Transporte.....	8
2.1.2 - Processos de Separação por Membranas	10
2.1.2.1 - Aplicações dos Processos de Separação com Membranas	16
2.1.2.1.1 Aplicação da permeação de gases	16
2.1.3 - Módulo de Membrana	17
2.1.3.1 - Geometria Plana	18
2.1.3.1.1 - Módulo de quadro e placas	18
2.1.3.1.2 Módulo em espiral.....	19
2.1.3.2 - Geometria Cilíndrica	20
2.1.3.2.1 - Módulo de membranas tubulares.	20
2.1.3.2.2 - Módulo de membrana de fibras ocas e capilares.....	21
2.1.3.3 - Comparação dos tipos de módulos	23
2.2 - Tipos de Escoamento.....	25
2.3 - CONFIGURAÇÕES DOS MÓDULOS DE MEMBRANA DE FIBRA OCA para separação de gases	26
2.4 - Processo de separação de misturas gasosas.....	28
2.4.1 - Separação de N ₂ do Ar	31
2.4.1.1 - Vantagens de sistemas de Membranas versus sistemas PSA (Pressure Swing Adsorption) e Criogênicos	33
2.4.2 - Aplicações do Nitrogênio	34
2.4.3 - Modelagem do Processo de Permeação Gasosa	34
2.5 - Custo da separação de gases por membrana em fibra oca.....	38
3 - OBJETIVOS.....	39
3.1 - Objetivos Gerais	39
3.2 - Objetivos Específicos	39
4 - MODELAGEM MATEMÁTICA	40
4.1 - Introdução.....	40
4.2 - Modelos de Escoamento.....	42

4.2.1 - Modelo de fluxo contracorrente e cruzado	43
4.3 - Cálculo da Corrente de arraste nos Modelos de Escoamento.....	49
4.4 - Variação da Pressão no Módulo de Membrana	50
5 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO.....	52
5.1 - Introdução.....	52
5.2 - CONSTRAIND ROSENBRACK (ALGORÍTMO DE HILL)	52
5.3 - Equação do Custo total	55
5.3.1 - Separações de importância industrial	56
5.3.1.1 - Separação do Nitrogênio do Ar	57
5.4 - Resultados e discussões.....	59
5.4.1 - Análise da pureza do retentado versus o custo total otimizado.....	59
5.4.1.1 - Separação do ar com vazão de alimentação usual.....	61
5.4.1.2 - Separação do ar com 15% a mais da vazão de alimentação da usual... 65	
5.4.1.3 - Separação do ar com 15% a menos da vazão de alimentação da usual 69	
5.4.2 - Análise de cada etapa do custo total.....	72
5.4.2.1 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação da usual	74
5.4.2.2 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação com 15% a mais da usual	76
5.4.2.3 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação com 15% a menos da usual	78
5.4.2.4 - Composição da Recuperação de N ₂	80
6 - CONCLUSÕES.....	81
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Processos de Separação por Membranas Comerciais.....	12
Tabela 2.2 - Características das membranas para os processos de separação	13
Tabela 2.3- Aplicações da permeação de gases.....	17
Tabela 2.4 - Comparação da densidade de empacotamento dos diferentes tipos de módulos	23
Tabela 2.5 - Características típicas dos módulos de membranas	24
Tabela 2.6 - Principais mercados da separação de gases e produtores de sistemas de membranas.....	30
Tabela 5.1 - Permeabilidade de cada componente, composição da alimentação e a seletividade para as simulações da separação de N ₂ do ar	57
Tabela 5.2 - Viscosidade de misturas de alguns sistemas	58
Tabela 5.3 - Condições operacionais do módulo para a simulação dos processos.....	58
Tabela 5.4 - Custo total x Pureza de N ₂ produzido com duas variáveis sendo otimizadas ..	60
Tabela 5.5 - Dados do custo total x pureza nas várias purezas	62
Tabela 5.6 - Comparação dos dados quando a vazão de alimentação é 15% a mais da usual	66
Tabela 5.7 - Comparação dos dados quando a vazão de alimentação é 15% a mais da usual	67
Tabela 5.8 - Comparação dos dados com a vazão de alimentação é 15% a menos da usual	69
Tabela 5.9 – Comparação do custo total quando a recuperação de nitrogênio é feita otimizando os dois parâmetros	73
Tabela 5.10 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 12,363kgmol/h.....	75
Tabela 5.11 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 14,531 kgmol/h.....	77
Tabela 5.12 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 10,741 kgmol/h.....	78
Tabela 5.13 – Composição do gás obtido em função da pureza e vazão de alimentação desejadas.....	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Separação por permeação.	4
Figura 2.2 - Classificação das membranas quanto à morfologia.	6
Figura 2.3 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de membranas sintéticas.	7
Figura 2.4 - Processos de separação por membranas: força motriz e transporte em membranas densas e porosas.	8
Figura 2.5 - Relação esquemática entre força motriz, morfologia e seletividade.	9
Figura 2.6 - Medidas de seletividade em processos com membranas.	10
Figura 2.7 - Processo de separação por membranas.	11
Figura 2.8 - Quadro Comparativo entre Processos Clássicos de Separação e os Processos com Membranas, em Função das Dimensões das Espécies a serem Separadas.	14
Figura 2.9 - Configurações usuais para o preparo de membranas.	18
Figura 2.10 - Módulo Placa-e-Quadro (detalhe da disposição da membrana à esquerda). ..	19
Figura 2.11 - Módulo Espiral utilizando membranas planas.	20
Figura 2.12 - Esquema de permeação utilizando membranas tubulares.	21
Figura 2.13 - Módulos com membranas na forma de capilares.	22
Figura 2.14 - Módulo de membrana de fibra oca.	22
Figura 2.15 - Configurações de módulo de membrana.	25
Figura 2.16 - Alternativas de arranjos de arranjos de membranas para separação de gases.	27
Figura 2.17 - Alternativas de arranjos de multiestágios para separação de gases.	27
Figura 2.18 - Processo de separação de nitrogênio.	31
Figura 2.19 - Processo completo de separação de nitrogênio.	32
Figura 4.1- Módulo de Fibra oca.	42
Figura 4.2- Estrutura interna de cada fibra oca.	42
Figura 4.3 - Módulo de fibra oca operando em fluxo contracorrente.	43
Figura 4.4 - Módulo de fibra oca operando em fluxo cruzado.	47
Figura 4.5 - Diagrama de blocos do programa de Caramello (2002).	51
Figura 5.1 - Fluxograma do procedimento de Rosenbrock.	54

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 5.1 - Comparação da recuperação e do custo total com a pureza.....	61
Gráfico 5.2 - Comparação do custo total com a recuperação variando o número de membranas.....	64
Gráfico 5.3 - Comparação do custo total com a recuperação variando o número de cartuchos de membrana de fibra oca.	68
Gráfico 5.4 - Comparação do custo total com a recuperação variando o número de cartuchos de membrana de fibra oca.	72
Gráfico 5.5 - Comparação da pureza com a porcentagem do custo total.	73
Gráfico 5.6 - Porcentagem do custo total para uma vazão de 12, 363kmol/h.	75
Gráfico 5.7 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 14,5314kgmol/h.....	77
Gráfico 5.8 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 10,7406kgmol/h.....	79

NOMENCLATURA

AC	Custo Total Anual	(US\$)
A_m	Área ativa da membrana	(m ²)
$B_{j,k}$	Coefficiente da matriz tridiagonal	(-)
$C_{j,k}$	Coefficiente da matriz tridiagonal	(-)
CC	Custo de instalação do compressor	(US\$)
$D_{j,k}$	Coefficiente da matriz tridiagonal	(-)
EC	Custo da energia elétrica por kwh	(US\$)
F	Vazão molar total da alimentação	(kmol/s)
F _{comp}	Taxa de fluxo molar da corrente de compressão	(kmol/s)
L	Comprimento ativo da fibra oca no módulo	(m)
L_k	Vazão molar total da alimentação	(kmol/s)
$l_{j,k}$	Vazão molar do componente j partindo do lado da alimentação	(kmol/s)
MC	Custo do módulo de permeação por m ²	(US\$)
MRC	Custo de recolocação da membrana por m ²	(US\$)
$m_{j,k}$	Vazão molar de permeado	(kmol/s)
N	Número de estágios	(-)
N_f	Número de fibras no módulo	(-)
P	Permeado	(-)
P_F	Pressão de alimentação	(Pa)
P_{Lk}	Pressão do lado da alimentação no estágio k	(Pa)
P_p	Pressão do permeado	(Pa)
Pot	Potência do compressor	(kWh)
P^t	Pressão de Alimentação	(Pa)
P^s	Pressão do Permeado	(Pa)
P_{V_k}	Pressão do lado do permeado no estágio k	(Pa)
Q_m	Número de cartuchos de membrana de fibra oca	(-)
Q_j	Permeabilidade do componente j na membrana	(GPU)
R	Número de componentes	(-)
R^*	Constante dos gases ideais	(m ³ Pa/kmol K)

R_0	Raio externo da fibra oca	(m)
R_i	Raio interno da fibra oca	(m)
T	Temperatura	(K)
t_o	Tempo de operação anual	(-)
V_k	Vazão molar 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 retentado, 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_{mix}	Viscosidade da mistura do gás	(Pa·s)
η	Eficiência do compressor	(-)



1 - INTRODUÇÃO

Os processos de separação, especialmente a separação de gases, são normalmente responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. A busca por processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético tem sido uma constante nas últimas décadas. Durante a década de 70 do século XX, o interesse em processos de separação alternativos foi estimulado pelo aumento dos custos de energia, devido à alta nos preços de petróleo. Embora esses custos tenham caído na década de 80, o ímpeto para examinar processos alternativos e buscar a melhor tecnologia para os produtos especificados teve continuidade (Ruthven, 1994).

Apesar da criogênia, absorção e a adsorção permanecerem atualmente como os processos mais amplamente utilizados na separação de gases, tem havido um crescimento constante em atividades de pesquisa e em aplicações comerciais de processos de separação baseados em membranas poliméricas.

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 (Maldonado, 1991). 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).

O desenvolvimento das membranas compostas no final do século XX permitiu a exploração comercial de processos com membranas para a separação de misturas gasosas, tais como a permeação de gases e de misturas líquidas, tais como a pervaporação. A empresa americana Monsanto, no início dos anos 80 e a alemã GFT (hoje Sulzer Chemtech, Membrane Systems) no final desta mesma década, foram as pioneiras na aplicação industrial de membranas na separação de gases e de líquidos, respectivamente. (Habert et al, 2003)

A separação de gases através da permeação seletiva em membrana polimérica densa foi alcançada comercialmente na década de 80 do século XX, pelo uso de membrana de fibra oca (Boucif, 1986). Em 1979, a Monsanto introduziu um cartucho de membrana de



fibra oca (PRISM) possível de ser empregada em uma variedade de processos de separação gasosa. Particular sucesso foi alcançado em unidades de abastecimento para plantas de amônia para purgar o gás reciclado. A Monsanto ganhou o 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).

Desde então, a separação de gases por membrana cresceu à taxa de US\$ 150 milhões por ano e um crescimento substancial no futuro próximo é provável (Castle, 2002). As membranas possibilitam um custo de energia mais baixo, simplicidade da operação, compactação e confiabilidade mecânica. As separações de ar utilizando membrana polimérica, por exemplo, tiveram um crescimento que representou aproximadamente um terço da capacidade de produção de nitrogênio líquido para os pequenos usuários (Robeson, 1999).

Atualmente, a maioria das instalações de separação de gases por membrana é constituída de módulos de fibra oca devido aos seus baixos custos de produção. Deve-se salientar que somente oito ou nove materiais poliméricos foram usados para produzir as membranas usadas em pelo menos 90% do total de sistemas instalados de separação de gases por membrana (Robeson, 1999).

A recuperação de H_2 foi a primeira principal aplicação da tecnologia de separação de gases por membrana, seguida pela separação CO_2/CH_4 e pela produção do N_2 do ar (Robeson, 1999).

Atualmente, a separação baseada em membranas é utilizada largamente em escala industrial para produção de nitrogênio de alta pureza a partir do ar, tendo importante aplicação na inertização de: ambiente para conservação de frutas e vegetais, assim como para segurança na operação com líquidos inflamáveis (Spillman, 1989), para purga de equipamento e para a selagem de processos potencialmente perigosos (Scott, 1995). É também uma aplicação industrial bastante importante, na recuperação de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos em refinarias e processos petroquímicos (Bollinger et al., 1984).

O nitrogênio gasoso tem uma larga aplicação na indústria, destacando-se as indústrias química, alimentar, elétrica e metalúrgica. Na indústria química, é usado para diluir gases reagentes, para aumentar o rendimento de algumas reações, para diminuir o



risco de fogo ou explosão de certas reações ou ainda, para evitar a oxidação, decomposição ou hidrólise de reagentes ou produtos. Na indústria alimentar é freqüentemente utilizado para evitar a oxidação de certos alimentos causando desperdícios ou ainda para inibir o desenvolvimento de bolores e insetos. Na indústria elétrica, o nitrogênio é usado para evitar oxidações e reações químicas indesejáveis. Pode também ser usado na pressurização do revestimento de cabos elétricos, em lasers e como blindagem de motores. Na indústria metalúrgica usa-se em grandes quantidades para evitar a oxidação de certos metais ou a carbonização em processos de soldagem (<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e00730.html>).

Os custos operacionais e de manutenção para a separação de gases podem ser menores porque os sistemas de membrana geralmente têm menos partes móveis e exigem pequena atenção dos operadores (Maldonado, 1991).

Devido à ampla aplicação do nitrogênio de alta pureza e visando um processo mais econômico, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um programa computacional para obter-se o menor custo de instalação e operacional para uma separação gasosa multicomponente usando membrana de fibra oca para várias purezas. Neste trabalho analisou-se o custo total para cada pureza requerida e verificou-se onde se concentra a maior parte dos gastos para a implantação e operacional de uma planta de separação de gases utilizando membranas de fibra oca.



2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo faremos inicialmente uma breve apresentação das definições, tipos e módulos de membranas existentes, aplicações das separações de gases e um fluxograma do processo.

2.1.1 - Membranas

Membranas são barreiras finas que permitem a 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 a separação gasosa usando membranas incluem derivados celulósicos, polissulfonas, poliamidas e poliimidas.

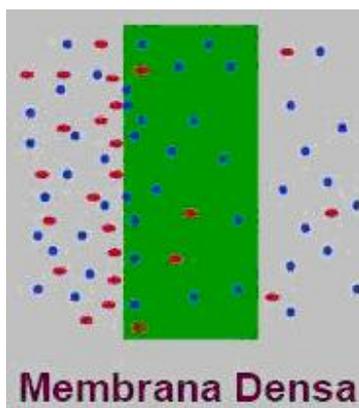


Figura 2.1 - Separação por permeação.

Membranas são filmes poliméricos ou inorgânicos semipermeáveis, que servem como barreira para uma filtração em escala molecular, cuja seletividade à passagem de



solutos em soluções homogêneas está relacionada com as dimensões da molécula, do tamanho do poro da membrana, bem como à difusividade do soluto na matriz (material que constitui a membrana) e às cargas elétricas associadas (Friedlander & Rickes, 1966).

De um modo geral, o processo por membrana possibilita a concentração e o fracionamento de líquidos, sem desnaturação térmica de compostos sensíveis ao calor. Como não ocorre mudança de fase, o processo permite considerável economia energética em comparação aos processos usuais de concentração, como a evaporação (Beaton, 1979).

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

2.1.1.1 - Morfologia de Membranas, Força Motriz e Transporte

Os processos de separação por membrana diferem entre si quanto ao tipo de membrana utilizada na separação, as condições de operação e a força motriz promotora do movimento. As forças motrizes podem ser de natureza distinta, tais como diferenças de potencial elétrico, diferenças de concentração, diferenças de pressão e de pressão de vapor (Lopes, 1999).

Dois tipos de parâmetros são normalmente empregados para se caracterizar membranas: natureza morfológica e propriedades de transporte. No caso de membranas porosas características como a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura representam parâmetros morfológicos relevantes. Para membranas densas, as características físico-químicas envolvendo o polímero utilizado e as substâncias a serem separadas, bem como a espessura do filme polimérico, são parâmetros importantes. No caso de membranas compostas, as características do suporte poroso também devem ser incluídas. Independente do tipo de membrana, propriedades de transporte como

permeabilidade a gases e líquidos, bem como a sua capacidade seletiva são utilizadas como parâmetros característicos dos processos (Habert et al, 2003).

2.1.1.1.1 - Morfologia

Em função das aplicações a que se destinam, as membranas apresentam diferentes morfologias. De um modo geral, as membranas podem ser classificadas em duas grandes categorias: densas e porosas. As características da superfície da membrana que está em contato com a solução a ser separada é que definiram a classificação de um cartucho de membrana como porosa ou densa (Habert et al, 2003).

Tanto as membranas densas como as microporosas podem ser isotrópicas ou simétricas bem como anisotrópicas ou assimétricas, ou seja, podem ou não apresentar as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura, conforme mostra Figura 2.2 (Habert et al, 2003).

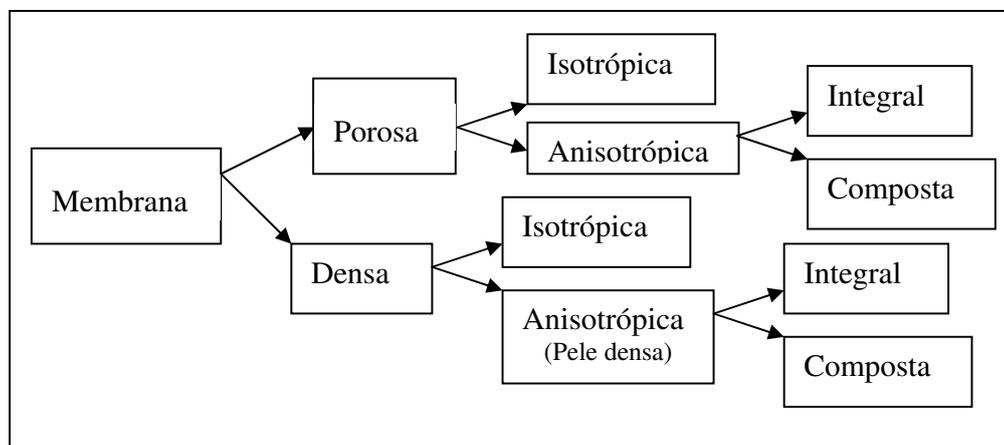


Figura 2.2 - Classificação das membranas quanto à morfologia.

As membranas anisotrópicas se caracterizam por uma região superior muito fina (» 1 mm), mais fechada (com poros ou não), chamada de pele, suportada em uma estrutura porosa. Quando ambas as regiões são constituídas por um único material, a membrana é do tipo anisotrópica integral. Caso materiais diferentes sejam empregados no preparo de cada região a membrana será do tipo anisotrópica composta (Habert et al, 2003).

No caso de processos que empregam membranas densas, compostas ou não, a capacidade seletiva depende da afinidade das diferentes espécies com o material da membrana (etapa de natureza termodinâmica) e da difusão das mesmas através do filme polimérico (etapa de natureza cinética), como é o caso da osmose inversa, pervaporação e permeação de gases (Habert et al, 2003).

A Figura 2.3 apresenta as morfologias mais comuns observadas nas seções transversais de membranas comerciais. Em todas as seções transversais esquematizadas, as regiões escuras representam a matriz sólida da membrana e as regiões claras representam os espaços livres, ou os poros presentes na membrana. São representadas as duas formas mais comuns para membranas porosas isotrópicas. Em uma delas o tamanho dos poros ao longo da seção transversal é praticamente monodisperso, ou seja, pode-se considerar que a densidade média não varia ao longo da seção transversal. A outra situação consiste de poros praticamente cilíndricos, que atravessam toda a seção transversal da membrana. A membrana isotrópica densa é representada isenta de regiões claras (Habert et al, 2003).

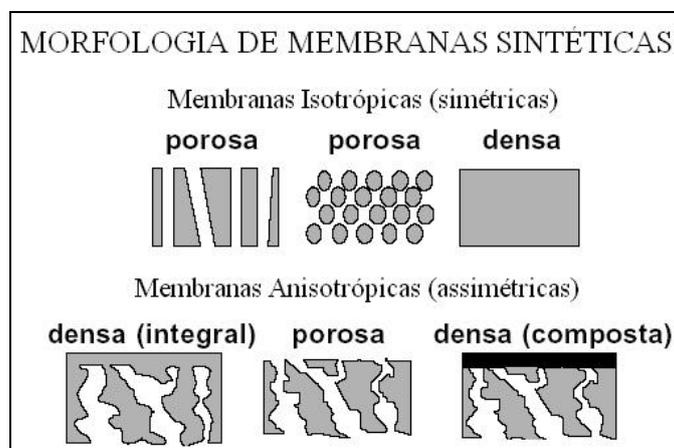


Figura 2.3 - Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de membranas sintéticas.

No caso das membranas anisotrópicas, são representadas membranas com redução no tamanho de poros ao longo da seção transversal. A região densificada pode ser do mesmo material da parte porosa ou constituída de material distinto, representada por uma região de cor mais escura (Habert et al, 2003).

2.1.1.1.2 - Força Motriz e Transporte

Para que ocorra o transporte de uma espécie através de um cartucho de membrana é necessária a existência de uma força motriz agindo sobre a mesma. Os processos comerciais de separação com membrana utilizam como força motriz o gradiente de potencial químico e/ou o gradiente de potencial elétrico. Como os processos com membranas são, em sua grande maioria atérmicos, o gradiente de potencial químico pode ser expresso, apenas em termos do gradiente de pressão e de concentração (ou pressão parcial). Em função da morfologia da membrana e do tipo de força motriz empregada, o transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer tanto pelo mecanismo de convecção, como pelo mecanismo de difusão. A morfologia da membrana define também, os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva, como mostra o esquema da Figura 2.4 (Habert et al, 2003).

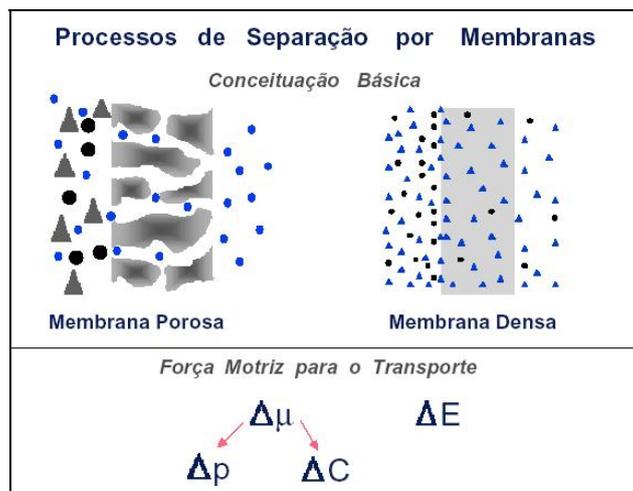
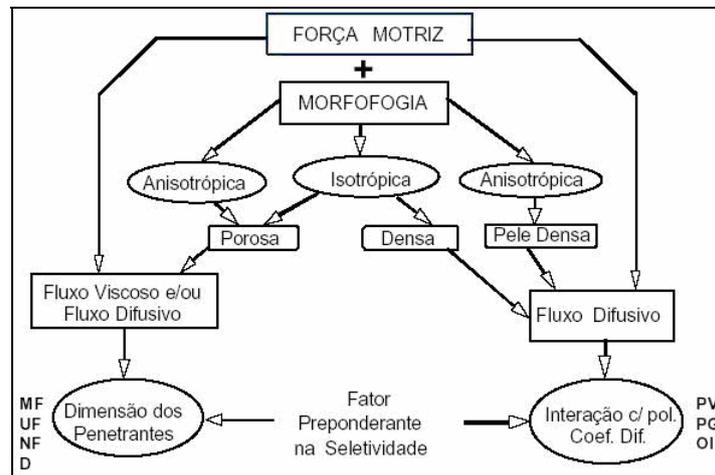


Figura 2.4 - Processos de separação por membranas: força motriz e transporte em membranas densas e porosas.

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 (Maldonado, 1991).

A Figura 2.5 apresenta um esquema ilustrando das relações entre força motriz e morfologia com o tipo de transporte esperado e os principais fatores que irão determinar a seletividade do processo (Habert et al, 2003).

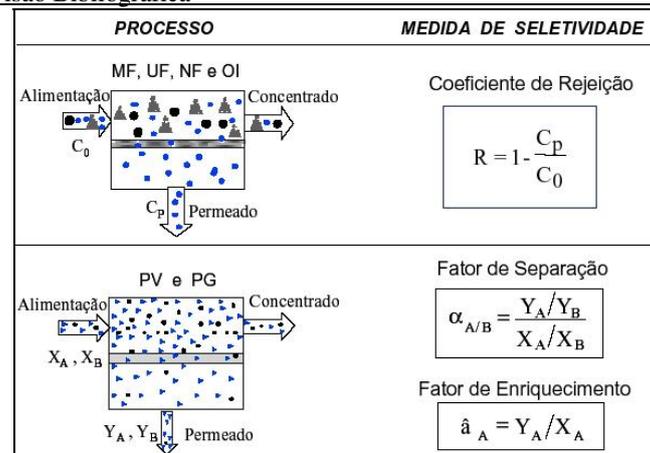


Note: MF= Microfiltração; UF= Ultrafiltração; NF= Nanofiltração; D= Diálise; PV= Pervaporação; PG= Permeação de Gases; OI= Osmose Inversa

Figura 2.5 - Relação esquemática entre força motriz, morfologia e seletividade.

Os processos de separação por membranas podem ser caracterizados em função de dois parâmetros: a) o fluxo permeado, que representa a vazão (volumétrica, mássica ou molar) de permeado por unidade de área da membrana; b) a capacidade seletiva da membrana, a qual, dependendo do tipo de processo em questão, pode ser definida de diferentes formas (Habert et al, 2003).

Para processos cuja força motriz é o gradiente de pressão a capacidade seletiva da membrana, em relação a uma dada espécie, é medida através do Coeficiente de Rejeição (R), definido por uma relação entre a concentração da espécie na alimentação e sua concentração no permeado, como mostra Figura 2.6. Assim, quando $R = 0$, a concentração da espécie em questão, no permeado, é igual a sua concentração na alimentação, ou seja, a membrana não apresenta nenhuma capacidade seletiva para esta espécie. Por outro lado, $R = 1$ significa que a espécie em questão não está presente no permeado, ou seja, a membrana foi capaz de rejeitá-la completamente (Habert et al, 2003).



Note: MF= Microfiltração; UF= Ultrafiltração; NF= Nanofiltração; PV= Pervaporação; PG= Permeação de Gases; OI= Osmose Inversa

Figura 2.6 - Medidas de seletividade em processos com membranas.

No caso de processos que utilizam membranas densas, como a permeação de gases e a pervaporação, a capacidade seletiva da membrana é medida através do fator de seletividade ou através do fator de enriquecimento. O fator de seletividade, no caso de misturas binárias, é definido através do quociente entre a relação da composição dos componentes no permeado e sua relação na corrente de alimentação, como mostra Figura 2.6. Já o fator de enriquecimento é definido pela relação entre a concentração da espécie mais permeável no permeado e na alimentação (Habert et al, 2003).

2.1.2 - Processos de Separação por Membranas

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 (Maldonado, 1991).

Em um processo de separação por membrana, a alimentação consistente de uma mistura de dois ou mais componentes é 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 mostrado na Figura 2.7, onde a mistura de alimentação é separada em um retentado (aquela parte da alimentação que não passa através



da membrana, isto é, que é retida) e um permeado (aquela parte da alimentação que passa ,através da membrana). A corrente de arraste ou purga mostrada na Figura 2.7 é opcional e pode ser um líquido ou um gás, usada para ajudar na remoção do permeado (Seader e Henley, 1998).

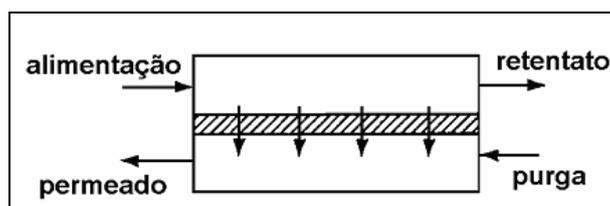


Figura 2.7 - Processo de separação por membranas.

A Tabela 2.1 apresenta os processos de separação por membranas comerciais e suas principais características, a força motriz e exemplos típicos de aplicação, permitindo inferir quais os processos clássicos de separação que podem competir com esta nova tecnologia (Habert et al, 2003).

Tabela 2.1 - Processos de Separação por Membranas Comerciais

PROCESSO	FORÇA MOTRIZ	MATERIAL RETIDO	MATERIAL QUE PERMEIA	APLICAÇÕES
MICROFILTRAÇÃO (MF)	ΔP (0,5 a 2 atm)	Material em suspensão, Bactérias Massa Molar > 500kDa (0,01 μ m)	Água e sólidos dissolvidos	Esterilização Bacteriana Clarificação de vinhos e cervejas Concentração de células Oxigenação de sangue
ULTRAFILTRAÇÃO (UF)	ΔP (1 a 7 atm)	Colóides, Macromoléculas Massa Molar > 5.000 Da	Água (solventes) Sais solúveis e moléculas de baixa massa molar	Fracionamento e concentração de proteínas Recuperação de pigmentos Recuperação de óleos
NANOFILTRAÇÃO (NF)	ΔP (5 a 25 atm)	Moléculas de baixa massa molar média variando de: 500 < a < 2.000 Da	Água, sais e moléculas de baixa massa molar	Purificação de enzimas Birreatores a membranas
OSMOSE INVERSA (OI)	ΔP (15 a 80 atm)	Todo material solúvel ou em suspensão	Água (solvente)	Dessalinização de águas Concentração de sucos de frutas Desmineralização de águas.
DIÁLISE (D)	ΔC	Moléculas de massa molar > 5.000 Da	Íons e compostos orgânicos de baixo peso molecular	Hemodiálise – Rim artificial Recuperação de NaOH
ELETRODIÁLISE (ED)	ΔE	Macromoléculas e compostos não iônicos	Íons	Concentração de soluções salinas Purificação de águas.
PERMEAÇÃO DE GASES (PG)	$\Delta P \rightarrow \Delta C$	Gás menos permeável.	Gás mais permeável	Recuperação de Hidrogênio Separação CO ₂ /CH ₄ Fracionamento do ar
PERVAPORAÇÃO (PV)	Pressão de vapor	Líquido menos permeável.	Líquido mais permeável	Desidratação de álcoois Eliminação de VOC da água.

Fonte: Modificado de Habert et al. (1997)

 ΔP : diferença de pressão, ΔC : diferença de concentração, ΔV : diferença de potencial elétrico

Na Tabela 2.2 são apresentadas mais algumas características básicas das membranas utilizadas nos diferentes processos de separação.

Tabela 2.2 - Características das membranas para os processos de separação

Processo	Tamanho médio de poro	Mecanismo de Separação
Microfiltração	5 - 0,05 μm	Por tamanho
Ultrafiltração	50 – 3 nm	Por tamanho
Osmose Inversa	1 – 0,1 nm ^a	Sorção/Difusão
Diálise	10 - 0,1 nm	Difusão
Eletrodiálise	10 – 0,1 nm	Diferença de carga elétrica
Separação de gases	< 0,1 nm	Sorção/Difusão
Pervaporação	< 0,1 nm	Sorção/Difusão

a) transição entre microporos e espaço intermolecular.

Fonte: Habert et al 2003

A Figura 2.8 apresenta a faixa de atuação dos diferentes processos com membranas, bem como de alguns processos clássicos de separação, em função do tamanho ou das características físico-químicas das espécies a serem separadas. Na prática, hoje, processos combinados, envolvendo processos clássicos e processos de separação por membranas, cada qual atuando na faixa em que é mais eficiente, têm se mostrado mais vantajosos do que a utilização de cada uma das tecnologias isoladamente (Habert et al, 2003).

As tecnologias de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração, osmose inversa, diálise, eletrodiálise, permeação de gases e pervaporação são conhecidas como processos com membranas, ou seja, processos que envolvem a separação de componentes de uma suspensão/solução através de membranas semi-permeáveis especiais, permitindo assim, a concentração, o fracionamento e a purificação destes compostos (Lopes, 1999).

As separações com membranas que já atingiram nível de aplicação industrial são a microfiltração, a ultrafiltração, a osmose inversa, a eletrodialise, a diálise, a permeação gasosa e a pervaporação (permeação de líquidos) (Maldonado, 1991).

Na geometria cilíndrica, como as membranas capilares, as membranas porosas têm sido utilizadas nos processos de ultrafiltração e pervaporação, enquanto as de fibra oca são mais empregadas nos processos de diálise, osmose inversa e permeação de gases (Damasceno, 2001).

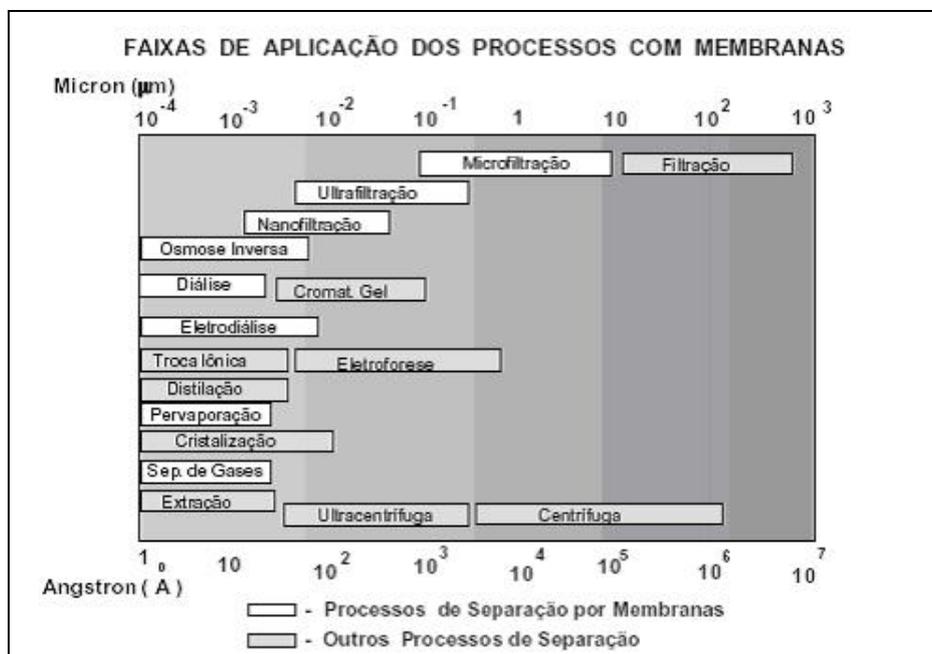


Figura 2.8 - Quadro Comparativo entre Processos Clássicos de Separação e os Processos com Membranas, em Função das Dimensões das Espécies a serem Separadas.

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 2 atm (Maldonado, 1991).

A 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 inversa e a força motriz da separação é a pressão aplicada à solução, da ordem de 1 a 7 atm. A ultrafiltração oferece uma atrativa combinação de alta pureza e alto fluxo, com um diferencial de pressão relativamente baixo (Maldonado, 1991).

Em processos que utilizam membranas porosas a capacidade seletiva está diretamente associada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana (Habert et al, 2003). Este é o caso de processos como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e diálise. Além disso, as espécies presentes devem ser, na medida do possível, inertes em relação ao material que constitui a membrana (Habert et al, 2003).

No caso da ultrafiltração, microfiltração e nanofiltração, para os quais a força motriz é o gradiente de pressão através da membrana, o fluxo permeado é fundamentalmente convectivo. Já no caso da diálise, a força motriz é o gradiente de concentração das espécies através da membrana e o fluxo permeado é de natureza difusiva. Neste caso as espécies se difundem, no meio em que se encontram, através dos poros da membrana (Habert et al, 2003).

Membrana de osmose inversa 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 inversa. Este processo é, portanto guiado pela diferença de pressão e as pressões de operação variam de 7 a 60 atm (Maldonado, 1991).

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 no material da membrana e da sua 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 (Maldonado, 1991).

Eletrodiálise 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 (Maldonado, 1991). Esta tecnologia é usada na dessalinização do soro de queijo, dessalinização de água salobra, entre outras indústria alimentícia e em aplicação de controle de poluição (Talu, 1995).

A eletrodiálise, diferentemente dos processos anteriormente mencionados, utiliza como força motriz um gradiente de potencial elétrico. Por este motivo só pode ser utilizada nos casos em que pelo menos uma das espécies apresente carga elétrica. Nos equipamentos de eletrodiálise, membranas com cargas positivas são posicionadas alternadamente com membranas carregadas negativamente. O transporte das espécies iônicas ocorre pelo mecanismo de difusão e a seletividade se deve ao princípio da exclusão de Donan (Habert et al, 2003).

2.1.2.1 - Aplicações dos Processos de Separação com Membranas

Os processos de separação por membranas têm sido utilizados nos mais diferentes setores de atividade, como por exemplo, na indústria química pela quebra de azeótropos de misturas de solventes orgânicos, na área médica, com a hemodiálise e a dosagem controlada de remédios, passando pela biotecnologia, indústria alimentícia e farmacêutica, tratamentos de águas industriais e municipais e separação de gases.

2.1.2.1.1 Aplicação da permeação de gases

A Tabela 2.3 identifica algumas aplicações comerciais. Muitas das aplicações foram direcionadas para indústrias petroquímicas e refinarias para a recuperação de hidrogênio de várias correntes gasosas.

Tabela 2.3- Aplicações da permeação de gases

Separação de Gases	Aplicações
N_2/Ar	Recuperação de N_2
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_2O /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_2O/Ar	Desumidificação de ar

Fonte: Spillman, 1989.

2.1.3 - Módulo de Membrana

As membranas podem ser preparadas em configurações diversas, tais como tubular, planas e fibras ocas, dependendo do processo de separação a que se destinam. A Figura 2.9 apresenta as configurações usuais. Os principais aspectos a serem considerados na seleção da geometria adequada são as variáveis do processo e as características da mistura a ser fracionada (Habert et al, 2003).

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 (Maldonado, 1991).

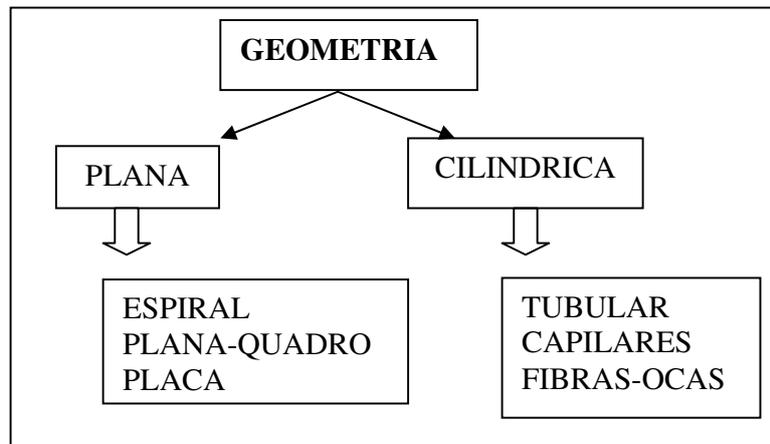


Figura 2.9 - Configurações usuais para o preparo de membranas.

2.1.3.1 - Geometria Plana

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 viáveis para usos industriais (Maldonado, 1991).

Diversos módulos têm sido projetados à acondicionar as membranas na forma plana. Em geral, eles devem ser projetados de forma a contemplar uma melhor turbulência do escoamento da solução de alimentação. A utilização de espaçadores para aumentar fluxos secundários e melhorar a transferência de massa tem sido frequente. As concepções de módulos mais empregadas têm sido as de Placa-e-Quadro e a Espiral (Habert et al, 2003).

2.1.3.1.1 - Módulo de quadro e placas

O projeto do módulo de Placa e Quadro é similar ao de filtros convencionais, estando as membranas dispostas paralelamente, intermediadas por espaçadores e suportes.

O suporte fornece resistência mecânica à membrana quando submetida a elevadas diferenças de pressão. A alimentação ocorre simultaneamente em todas as membranas, sendo o concentrado (solução que não permeou) retirado por um duto central. Módulos com esta concepção têm custo de fabricação elevado e possuem uma relação baixa entre a área de permeação e o volume do módulo ($400 - 600 \text{ m}^2/\text{m}^3$). Entretanto, as condições de escoamento da alimentação e do permeado podem ser facilmente controladas, bem como as membranas que forem danificadas durante a operação podem ser substituídas sem perda do módulo. São utilizados em quase todos os processos de separação por membranas para aplicações em escalas pequena e média, e é mostrado na Figura 2.10 (Habert et al, 2003).

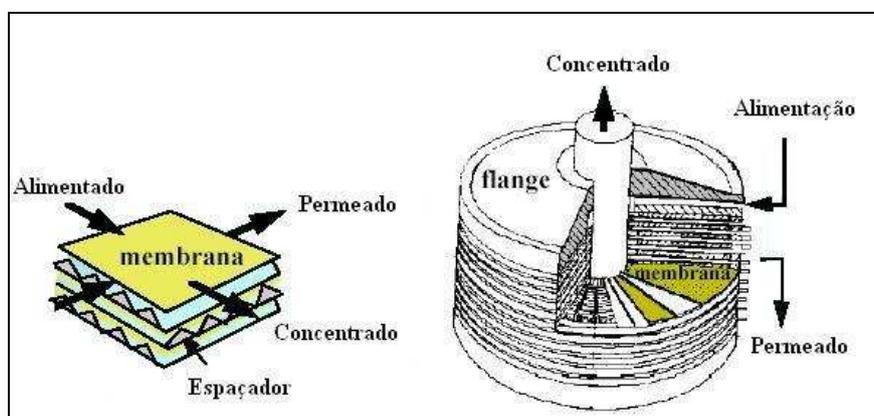


Figura 2.10 - Módulo Placa-e-Quadro (detalhe da disposição da membrana à esquerda).

2.1.3.1.2 Módulo em espiral

No módulo espiral, apresentado na Figura 2.11, utiliza-se a membrana entre dois espaçadores. Um destes serve como um canal coletor para o permeado, enquanto o outro fornece espaço para escoar a solução de alimentação. As membranas conjuntamente com os espaçadores são enroladas em torno de um duto perfurado, para o qual o permeado escoar. O conjunto é selado externamente com resina epóxi. O custo de fabricação do módulo é baixo e apresenta uma relação entre área de permeação e volume do módulo mais elevada ($800 - 1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$). As condições de escoamento do lado permeado são inferiores às do módulo Quadro-Placa e para a alimentação dependem fortemente do tipo de espaçador utilizado.

Esta concepção de módulo tem sido freqüentemente utilizada em processos como Osmose Inversa, Permeação de Gases e Pervaporação (Habert et al, 2003).

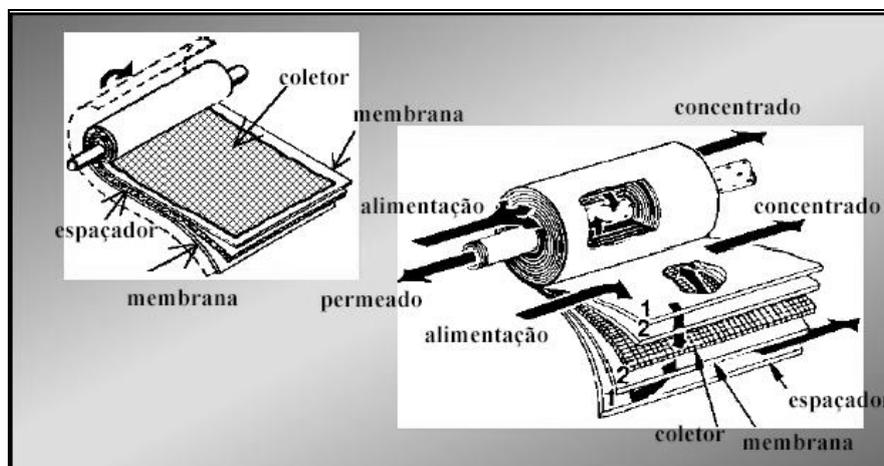


Figura 2.11 - Módulo Espiral utilizando membranas planas.

2.1.3.2 - Geometria Cilíndrica

2.1.3.2.1- Módulo de membranas tubulares.

As membranas tubulares são produzidas depositando um filme de solução polimérica sobre a superfície de um tubo poroso e levando este filme à precipitação. O tubo poroso pode ser de material cerâmico (Habert et al, 2003).

Utilizando um êmbolo no interior do tubo, a solução é vertida e posiciona-se ao redor do êmbolo. Quando o tubo é deslocado em direção ao banho de precipitação, no espaço entre o êmbolo e a parede interna do tubo, um filme da solução é depositado na parede do tubo. A precipitação ocorre após a imersão e a secagem segue os mesmos procedimentos utilizados para as outras concepções de membranas (Habert et al, 2003).

O módulo preparado a partir de membranas tubulares é similar ao de fibras-ocas e membranas capilares. Entretanto, o maior número de etapas envolvidas no processo de fabricação, a utilização de um suporte para fornecer resistência mecânica e a baixa relação entre área de permeação e volume de equipamento ($20 - 30 \text{ m}^2/\text{m}^3$), fazem com que o custo de fabricação seja mais elevado. Sua utilização só se justifica quando há necessidade de

condições de escoamento muito bem controladas ou a alimentação contém material suspenso que poderia danificar outros tipos de módulos. Algumas aplicações têm ocorrido, em pequena escala e média, nos processos de Microfiltração, Ultrafiltração e Osmose Inversa. A Figura 2.12 apresenta o esquema do escoamento da alimentação e do fluxo permeado em uma membrana tubular (Habert et al, 2003).

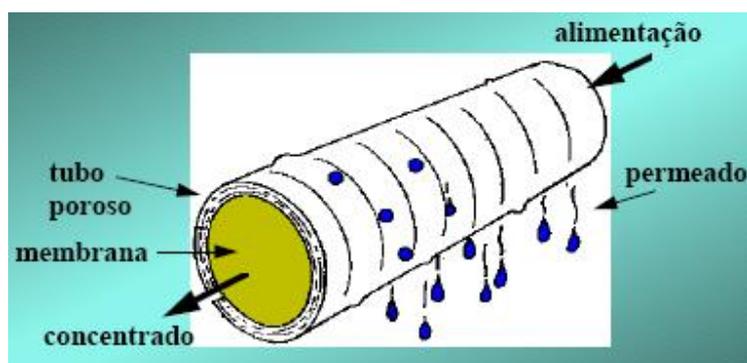


Figura 2.12 - Esquema de permeação utilizando membranas tubulares.

2.1.3.2.2 - Módulo de membrana de fibras ocas e capilares

Membranas na forma de fibras ocas têm recebido grande atenção durante os últimos anos devido às vantagens oferecidas por esta geometria, por exemplo espiral, plana, tubular entre outras. Uma de suas principais vantagens é o fato de que a relação entre a área de permeação (área da superfície da membrana) e o volume do módulo é muito superior à das demais geometrias. Uma relação elevada entre a área de permeação e o volume do módulo representa uma melhor utilização do espaço e uma redução no custo de equipamento (Habert et al, 2003).

Uma outra vantagem que as fibras ocas oferecem é serem auto-suportadas, o que reduz o custo de produção do módulo de permeação. Por outro lado, a possibilidade de entupimento do orifício interno das fibras (quando a alimentação é por dentro das fibras e contém material em suspensão) e a espessura da parede das fibras relativamente grande (para evitar colapso em gradientes de pressão elevados) são as principais desvantagens desta geometria (Habert et al, 2003).

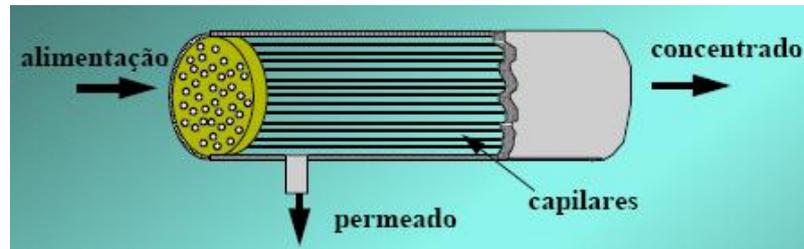


Figura 2.13 - Módulos com membranas na forma de capilares.

O módulo de membranas na forma capilar é mostrado na Figura 2.13 e o módulo de membranas de fibra-oca está representado na Figura 2.14. A divisão entre fibras ocas e capilares é baseada no diâmetro, ou seja, considera-se fibra quando o diâmetro externo for inferior a 0,5 mm e capilar quando o diâmetro externo se situar na faixa de 0,5 a 3,0 mm. A relação área/volume é elevada e depende do diâmetro da fibra ou capilar, tipicamente, membranas capilares possuem relação área/volume entre 800 a 1.200 m^2/m^3 , enquanto para fibras-ocas esta relação situa-se em torno de 10.000 m^2/m^3 . Membranas capilares têm sido utilizadas nos processos de Ultrafiltração e Pervaporação, enquanto fibras-ocas são mais empregadas nos processos de Diálise (incluindo a hemodiálise), Osmose Inversa e Permeação de Gases. As condições de escoamento também são fortemente afetadas pelo diâmetro das membranas, ou seja, quanto menor for este diâmetro, pior é o controle sobre a transferência de massa na solução que escoar por dentro da fibra ou capilar (Habert et al, 2003).

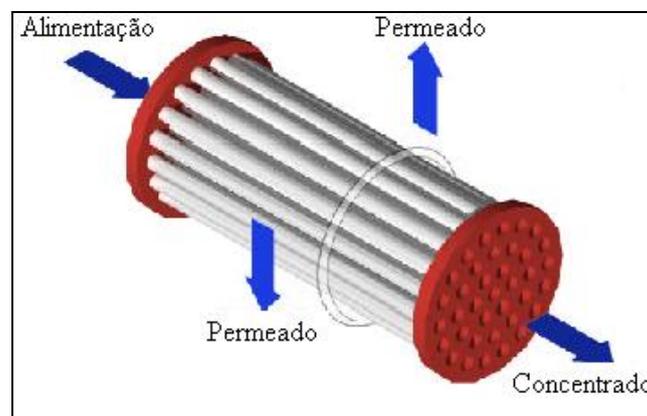


Figura 2.14 - Módulo de membrana de fibra oca.



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 (Maldonado, 1991).

2.1.3.3 - Comparação dos tipos de módulos

Conforme Habert et al, (2003), a utilização de membranas em processos industriais deve considerar o projeto do módulo de permeação de forma a permitir o "livre" escoamento da solução de alimentação e do permeado. Além disso, os requisitos básicos para os módulos são:

- Controle do escoamento;
- Facilidade de limpeza;
- Elevada relação entre área de membrana e volume do módulo;
- Baixo custo de fabricação.

A Tabela 2.4, a seguir, compara os diferentes tipos de módulos em termos da densidade de empacotamento, ou seja, a relação entre a área de membrana disponível para a permeação e o volume do módulo (Habert et al, 2003).

Tabela 2.4 - Comparação da densidade de empacotamento dos diferentes tipos de módulos

Tipo de módulo	m²/m³
Tubular	30
Placa/Quadro	500
Espiral	900
Capilar	1.000
Fibra oca	10.000

A Tabela 2.5 apresenta uma comparação das características dos quatro tipos de módulos de membrana.

Tabela 2.5 - Características típicas dos módulos de membranas

	Placa e plano	Espiral	Tubular	Fibra-oca
Densidade de empacotamento (m^2/m^3)	30 à 500	200 à 800	30 à 200	500 à 9.000
Resistência ao "fouling"	Boa	Moderada	Muito Boa	Ruim
Facilidade de limpeza	Boa	Regular	Excelente	Pouco
Custo Relativo	Alto	Baixo	Alto	Baixo
Principais Aplicações	D, RO, PV, UF, MF	D, RO, GP, UF, MF	RO, UF	D, RO, GP, UF

Fonte: Seader & Henley, 1998

Note: MF= Microfiltração; UF= Ultrafiltração; D= Diálise; RO= Osmose Inversa; PV= Pervaporação; GP= Permeação de Gases; OI= Osmose Inversa

A densidade de empacotamento é a área superficial da membrana por volume de módulo, que para o módulo de membrana de fibra-oca é claramente superior. Embora o módulo de placas e quadros tenha um alto custo e uma moderada densidade de empacotamento, ele é usado em todas as aplicações de membrana exceto a de permeação de gases. Este é o único módulo extensamente usado para pervaporação. O módulo espiral é muito popular para a maioria das aplicações porque tem baixo custo e razoável resistência ao "fouling". Módulos tubulares são somente usados para pequenas aplicações ou quando uma alta resistência ao "fouling" e/ou facilidade de limpeza são essenciais. O módulo de fibra oca, com uma densidade de empacotamento muito alta e um baixo custo, são populares quando o "fouling" não ocorre e limpeza não é necessária (Seader & Henley, 1998).

O espaço necessário para a instalação pode seguir a seguinte regra: tubular > quadro e placas > espiral e fibra oca (Maldonado, 1991).

2.2 - TIPOS DE ESCOAMENTO

O escoamento nos módulos de membrana pode ocorrer de diversas formas, dependendo do sentido e do modelo de escoamento. A Figura 2.15 mostra o esquema de cada tipo. Quanto ao modelo existem dois tipos idealizados: o de escoamento completamente misturado (a) e o empistonado. Neste último caso, o sentido dos fluxos torna-se importante. Assim temos o escoamento cruzado (b), contra-corrente (c) e finalmente co-corrente (d).

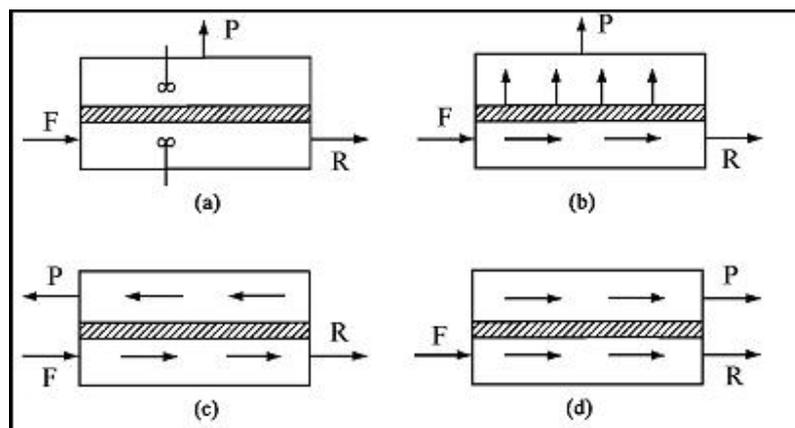


Figura 2.15 - Configurações de módulo de membrana.

O desempenho 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, a qual tem uma estrutura homogênea com propriedades de permeação uniforme através de toda a sua espessura, o desempenho da separação é fortemente dependente do modelo de fluxo da alimentação e do permeado (modelo de fluxo cruzado, contra-corrente, ou co-corrente). Para a membrana assimétrica, entretanto, o desempenho 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

do módulo da membrana, independentemente da direção de fluxo de massa da corrente de permeado na superfície da camada porosa (Pan, 1983).

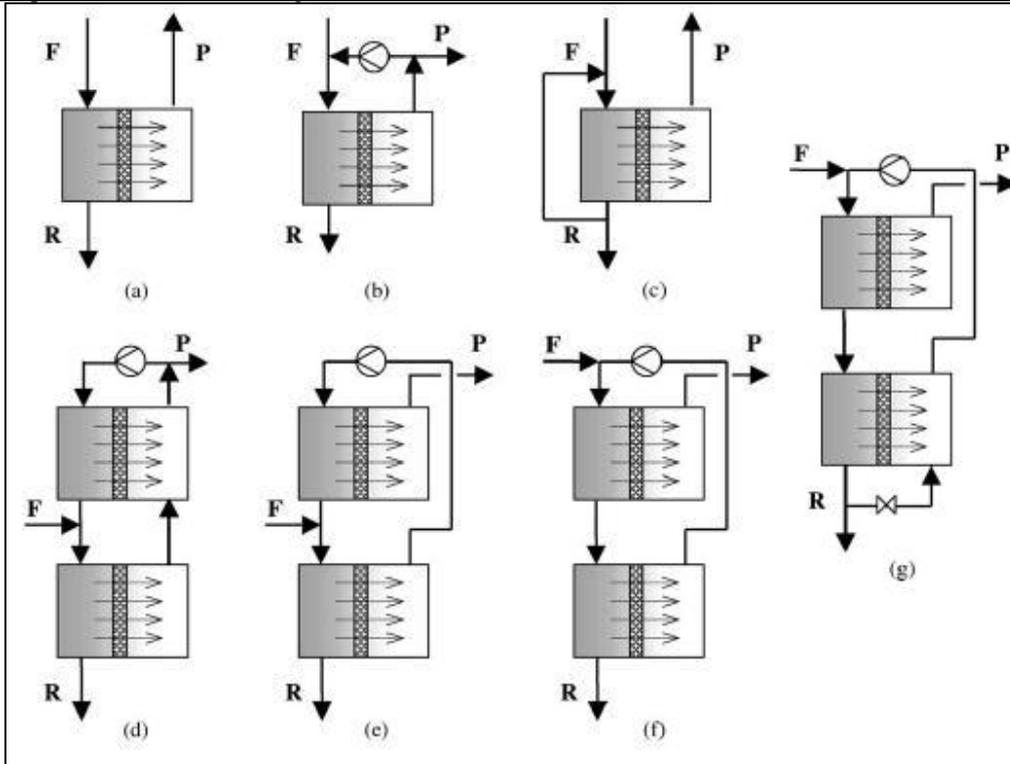
2.3 - CONFIGURAÇÕES DOS MÓDULOS DE MEMBRANA DE FIBRA OCA PARA SEPARAÇÃO DE GASES

A Figura 2.16 mostra o número de alternativas de configurações dos arranjos de membrana de fibra-oca que foram propostas em várias literaturas para separações de gases binários ou multicomponente usando fluxo em contra-corrente. A rotineira separação (por etapas) de membranas permeáveis (SSP) é o bloco de membrana de separação (Figura 2.16 configuração a). A corrente de alimentação (F) entra com alta pressão tangencial à superfície (aplicações na superfície do tubo em baixa ou média pressão) enquanto que uma pressão mais baixa é mantida na superfície da bomba. Enquanto o gás tangencia a superfície do tubo, o componente o mais permeável permeia preferivelmente através da membrana e a separação é realizada desta maneira. O retentado (R) contém a maior parte do componente menos permeável enquanto o (P) permeado é enriquecido da espécie mais permeável (Kookos, 2002).

Os SSP com reciclo de permeado (SSP-PR, Figura 2.16, configuração b) e os SSP com reciclo de retentado (SSP-RR, Figura 2.16, configuração c) são modificações simples do SSP que pode melhorar a eficiência da separação (Kookos, 2002).

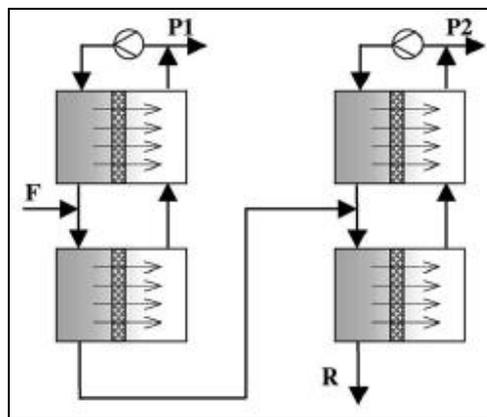
A coluna de membrana contínua (CMC, Figura 2.16, configuração d) assim como nas configurações e, f e g foram propostas melhorando cada vez mais a eficiência da separação do SSP (Kookos, 2002).

Finalmente, uma permeação de multi-estágios (MSP, Figura 2.17 configuração h) pode ser usada para a separação de misturas ternárias. Nitidamente, as configurações mostradas na Figura 2.16 são somente um sub-sistema das configurações possíveis que podem ser otimizadas ou simplesmente praticáveis para uma dada separação. Além disso, o número das alternativas de configurações de MSP que podem ser obtidas em combinações das configurações de SSP é extremamente grande e sendo difícil a composição de todas as possibilidades (Kookos, 2002).



Em que: F= alimentação, P= Permeado, R= Retentado

Figura 2.16 - Alternativas de arranjos de arranjos de membranas para separação de gases.



Em que: F= alimentação, P= Permeado, R= Retentado

Figura 2.17 - Alternativas de arranjos de multiestágios para separação de gases.

Deste modo, é necessário desenvolver um arranjo de superestrutura (SM) que incorpore todos os possíveis arranjos de SSP e CMC. Então, através de diversas concessões para estes SMs pode-se gerar eficientemente todas as prováveis estruturas para uma



separação de gases. Este provável SM pode ser obtido simplesmente examinando a Figura 2.16 e Figura 2.17 (Kookos, 2002).

Tendo desenvolvido esta representação das possíveis redes de arranjos de membrana para separações de gases, a próxima etapa é desenvolver um método para avaliar o desempenho de cada rede da membrana.

A fim de resolver este problema, pode-se utilizar os modelos matemáticos para prever o comportamento dos separadores de membrana com razoável exatidão. Um modelo que pode ser usado para prever o desempenho dos arranjos de fibra-oca com fluxo em contra-corrente é apresentado nesta dissertação.

2.4 - PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS

Os processos de separações convencionais, especialmente os utilizados para separação de gases, são normalmente responsáveis pelos maiores custos de produção nas indústrias químicas, petroquímicas e correlatas. A busca por processos de separação mais econômicos e com menor consumo energético tem sido uma constante nas últimas décadas. Durante a década de 70 do século XX, o interesse em processos de separação alternativos foi estimulado pelos custos de energia, devido à alta dos preços de petróleo. Embora esses custos tenham caído na década de 80 do século XX, o ímpeto para examinar processos alternativos e buscar a melhor tecnologia para os produtos especificados continuou (Ruthven, 1994).

Apesar da criogenia, absorção e adsorção permanecerem como os processos mais amplamente utilizados na separação de gases, tem havido um crescimento constante em pesquisas e em aplicações comerciais de processos de separação com membranas.

A separação de misturas gasosas é efetuada com o objetivo de obter um ou mais dos constituintes na forma altamente 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 pureza média e necessidade de recompressão (Scott, 1995).

O impacto que membranas têm realizado nos processos é a prova de suas vantagens. Entre elas inclui-se o baixo capital de investimento, a facilidade operacional de manutenção e de controle, o baixo consumo de energia, sendo o custo eficaz até mesmo em baixos volumes gasosos, menos massa e espaço ocupado pela instalação (são mais compactas). Outro benefício dos sistemas de membrana é que eles podem ser facilmente modificados para manipular variações inesperadas nas condições do processo, tais 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 significativo. Estes tipos de mudanças podem ser muito mais difíceis e caros em processos tradicionais (Spillman, 1989).

Durante 1980, a PERMEA (agora uma divisão de produtos da Air Products) lançou a separação de hidrogênio por membrana PRISM (Henis & Tripodi, 1980). Desde então, a separação de gases por membrana teve um crescimento de US\$ 150 milhões por ano e é provável um substancial aumento em um futuro próximo (Baker, 2002).

Uma lista das principais aplicações de separações de ar e uma aproximação do tamanho do mercado de cada aplicação é dada na Tabela 2.6. Estas estimativas de mercado são baseadas no valor de novos equipamentos de membrana produzidos cada ano. Em algumas áreas, como na separação de nitrogênio do ar, os produtores de equipamentos instalam freqüentemente os sistemas na base “own-and-operate”, vendendo o nitrogênio produzido para o usuário final. O mercado para este tipo de negócio é significativamente maior do que o do equipamento mostrado na Tabela 2.6 (Baker, 2002).

Atualmente, somente oito ou nove materiais poliméricos que estão listados na Tabela 2.6 são usados para produzir 90% do total de bases de separação de gases por membrana. Diversas centenas de novos materiais poliméricos têm sido relatados durante os últimos anos, assim é surpreendente que tão poucos sejam verdadeiramente usados para fazer membranas industrializadas (Baker, 2002).

Muitos dos novos materiais de membranas têm permeabilidades e seletividades substancialmente mais altas do que os materiais que estão listados na Tabela 2.6. Porém, permeabilidade e seletividade são somente dois dos critérios que devem ser conhecidos para produção de uma membrana útil. Outros critérios incluem a habilidade para tornar-se estável, fina, produzindo estruturas de baixo custo que podem ser empacotadas em módulos de alta área superficial (Pinnau & Freeman, 1999).

Tabela 2.6 - Principais mercados da separação de gases e produtores de sistemas de membranas

Indústria	Principal material usado na membrana	Tipo do módulo	Mercados Principais/vendas anuais calculadas
Permea (Air Products)	Polissulfona	Fibra oca	Grandes Companhias de gás, recuperação do nitrogênio/ar em US\$ 75milhões/ano, e separação de H ₂ em US\$ 25 milhões/ano.
Medal (Air Liquide)	Poliimida/Aramida	Fibra oca	
Generon (MG Industries)	Tetra Bromo policarbonato	Fibra oca	
IMS (Praxair)	Poliimida	Fibra oca	
Kvaerner	Acetato de celulose	Espiral	Principalmente separação de gás natural US\$ 30 milhões/ano.
Separex (UOP)	Acetato de celulose	Espiral	
Cynara (Natco)	Acetato de celulose	Fibra oca	
Parker-Hannifin	Polioxifenileno	Fibra oca	Separação Vapor/gás, desidratação do ar, entre outros US\$25 milhões/ano
Ube	Poliimida	Fibra oca	
GKSS licensees	Borracha de silicone	Quadro e placas	
MTR	Borracha de silicone	Espiral	

Fonte: Baker, 2002

Na Tabela 2.6 também são mostrados que, até agora, dois terços do total de mercado de separação de gases estão na separação de nitrogênio através do ar e separação de hidrogênio através da amônia para gás de purga. Estas são correntes de gases limpos, geralmente livres de componentes que poderiam danificar a membrana. Porém, crescentes são as áreas de aplicação em tratamento de gás natural e em refinarias e plantas petroquímicas. As correntes de gás freqüentemente contêm altos níveis de impurezas, vapores condensados que diminuem o desempenho da membrana (Baker, 2002).

Wang et al. (1992) estudaram a otimização do desenho ótimo 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 da 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 se dará necessariamente o melhor desempenho.

As correntes de gás também variam em composição e fluxo, então módulos de membranas robustos que são capazes de absorver estas variações. Estes requisitos estão no módulo espiral (Baker, 2002).

Esta separação é comumente realizada por adsorção de leito fixo. Um processo de leito fixo opera em estado estacionário e então deve ser periodicamente parado para regeneração, sendo esta operação cara 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 praticamente livre de manutenção e o qual pode alcançar um ponto de orvalho muito baixo (Caramello, 2002).

2.4.1 - Separação de N₂ do Ar

Um simples processo esquemático de separação de nitrogênio do ar é mostrado na **Figura 2. 18**.

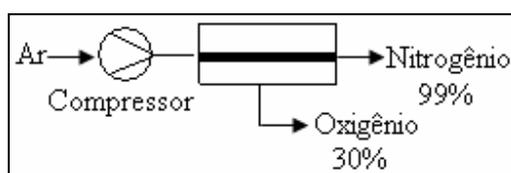


Figura 2. 18 - Processo de separação de nitrogênio.

O sistema de separação de gases por membranas está baseado na permeabilidade seletiva dos gases atmosféricos através da membrana. O ar atmosférico é filtrado, comprimido e resfriado antes de entrar em contato com os módulos de membrana. O oxigênio, assim como o dióxido de carbono e o vapor d'água, permeiam rapidamente através das fibras ocas da membrana, e são direcionados de forma segura para o ar

atmosférico da unidade. O nitrogênio não permeia tão rapidamente quanto o oxigênio através da membrana, e flui diretamente para a rede de distribuição do cliente, nas condições de pressão, vazão e temperatura pré-estabelecidas (http://www.whitemartins.com.br/site/pda/pda_WM036119.jsp).

A alimentação de ar é comprimida de 8 para 10 atm, que então passa por vários módulos de membrana de fibra oca em série. Em um determinado sistema, aproximadamente dois terços do total do custo do componente estão associados com a potência do compressor e um terço ou menos, com os módulos de membrana. A energia exigida para a capacidade do compressor representa a maior parte do custo de funcionamento. Portanto, a redução da energia requerida pelo compressor é a chave da diminuição do custo da planta de nitrogênio (Baker, 2002).

Um modo de reduzir o tamanho do compressor é o aumento da seletividade da membrana. Uma significativa fração do nitrogênio da alimentação do compressor permeia através da membrana com o oxigênio. Um aumento da seletividade da membrana diminui a perda de nitrogênio e mais nitrogênio fica na produção de gás útil (Baker, 2002).

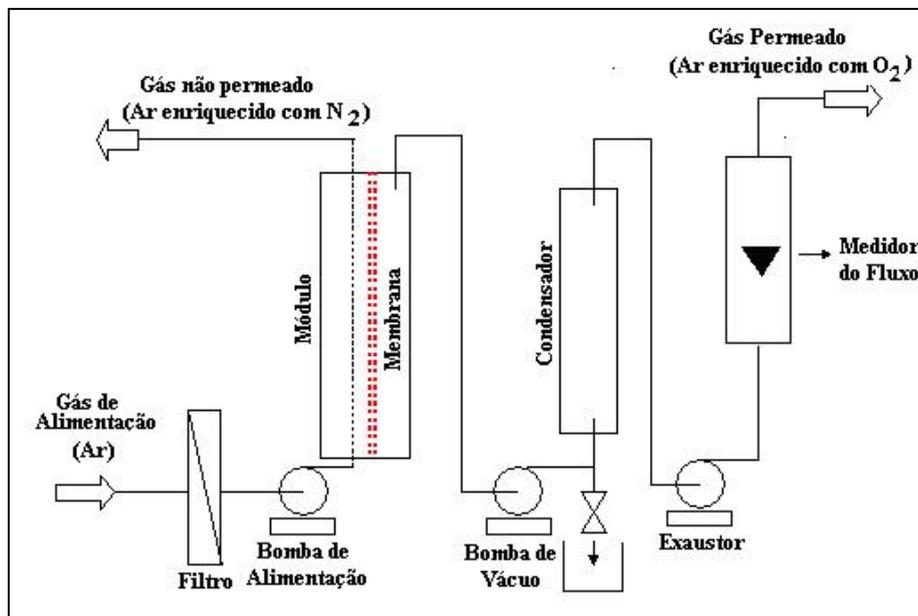


Figura 2. 19 - Processo completo de separação de nitrogênio.

A produção de ar enriquecido em nitrogênio tem maior sucesso. Isso porque membranas para esta aplicação não requerem uma alta seletividade para produzir um gás de



nitrogênio relativamente puro, por exemplo, em condições típicas de operação uma membrana com uma seletividade O_2/N_2 igual a 3, pode produzir um gás com 95% de nitrogênio e com cerca de 30% de recuperação (Baker, 2002).

O nitrogênio que está no retentado permanece na mesma pressão que o gás de alimentação, portanto não requer ser repressurizado, como mostra a Figura 2. 19.

2.4.1.1 - Vantagens de sistemas de Membranas versus sistemas PSA (Pressure Swing Adsorption) e Criogênicos

- Nitrogênio puro de 99,9% não é sempre requerido, assim sendo, não é necessário pagar mais por um excesso de pureza;
- Custos adicionais são reduzidos ou eliminados com uso de membranas;
- A estabilidade de custo é assegurada por muito tempo;
- O fornecimento de Nitrogênio por um sistema de membrana é contínuo e não é necessário o armazenamento;
- As unidades de cartuchos de membranas são pequenas e portáteis. Essas podem ser usadas em áreas com espaço limitado e serem re-localizadas facilmente;
- A operação de membranas é flexível e os ajustes de fluxo e da pureza do produto são simples;
- A natureza modular das membranas simplifica uma expansão (alta área superficial por unidade de volume).



2.4.2 - Aplicações do Nitrogênio

O nitrogênio gasoso tem uma larga aplicação na indústria, destacando-se as indústrias químicas, alimentares, elétricas, metalúrgicas e na medicina. Na indústria química, é usado para diluir gases reagentes, para aumentar o rendimento de algumas reações, para diminuir o risco de fogo ou explosão de certas reações ou, ainda, para evitar a oxidação, decomposição ou hidrólise de reagentes ou produtos (<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e00730.html>).

Na indústria alimentícia é usado para remover e substituir o oxigênio antes do fechamento da embalagem, principalmente para prevenir oxidação de pigmentos, rancificação de gorduras, reação de escurecimento além de evitar o aparecimento de mofo ou insetos. É um gás inerte, inodoro, pouco solúvel em água e gorduras e não possui nenhuma propriedade bactericida ou fungicida (<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.hp3?base=/energia/gases/index.php> [3&conteudo=./energia/gases/aplicacao.html](http://www.airliquide.com.br/aaea_age.html) e http://www.airliquide.com.br/aaea_age.html).

As indústrias metalúrgica e elétrica recorrem ao nitrogênio para prevenir a oxidação de certos metais ou a carbonização em processos de soldadura. Pode ainda ser usado na pressurização do revestimento de cabos elétricos, em lasers e como blindagem de motores. O caráter estável e a baixa reatividade do nitrogênio gasoso recomendam seu emprego no fabrico de espumas de borracha e plásticos, na obtenção de aerossóis e na pressurização de propulsores líquidos para jatos de reação (<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e00730.html>).

Na medicina, a substância também é largamente aproveitada, por seu rápido congelamento, como conservante de sangue, sêmen, tecidos, bactérias etc (<http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e00730.html>).

2.4.3 - Modelagem do Processo de Permeação Gasosa

A magnitude dos benefícios esperados das separações gasosas usando membranas é altamente dependente da natureza exata do problema de separação. A função das



membranas é bem diferente de outros processos de separação e o desempenho 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 (Caramello, 2002).

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 o desempenho 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... (Caramello, 2002).

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 dois 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), que 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 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 mistura gasosas.

Em 1983, Pan apresentou um método de cálculo para predizer o desempenho 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. O efeito do modelo de fluxo sobre o desempenho 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) o desempenho da separação é dependente do modelo de fluxo da alimentação e do permeado (fluxo cruzado, contra-corrente ou co-corrente). Para a membrana assimétrica, entretanto, o desempenho da separação gasosa é 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 (Pan, 1983).

Segundo 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.

Conforme Boucif et al. (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.

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 arraste 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.



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

Revisões dos modelos existentes de permeação com membranas gasosa são apresentados por Kovvali et al. (1992) e por Lipscomb (1996).

Um conjunto de equações lineares é resolvido 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 complexa 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 altos de um ou mais componentes

Coker et al. (1998) apresentou uma modelagem desenvolvida para separação multicomponente de gases, transformando as equações diferenciais em sistemas de equações 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.



2.5 - CUSTO DA SEPARAÇÃO DE GASES POR MEMBRANA EM FIBRA OCA

Conforme Robeson (1999), a maioria das separações de gases por membrana atualmente utilizam módulos de fibra-oca devido a seus baixos custos de produção.

O custo do módulo de membrana é muitas vezes somente de 10-25% do custo da planta de separação de gases. Os compressores, as válvulas e a instrumentação controle respondem por mais de 75% da planta (Robenson, 1999).

Segundo Robeson (1999), as tentativas em reduzir o custo da membrana não mudaram o custo completo da planta de separação de gases. Além disso, muitas pesquisas acadêmicas visam à produção de membranas muito seletivas, mas tais membranas têm permeabilidade baixa e não são provavelmente as melhores para as separações industriais de gases.

Em uma planta de membrana de nitrogênio, aproximadamente, dois terços do custo total dessa uma planta estão associados ao compressor, 20% ou menos estão associados aos módulos de membrana. A energia usada no compressor representa também a maioria do custo operacional. Portanto, a chave para abaixar os custos de fabricação do nitrogênio é reduzir o tamanho do compressor e isso é possível melhorando a seletividade da membrana. Uma melhoria no desempenho da membrana, como o aumento da seletividade de oxigênio/nitrogênio de 8 para 12 (na taxa de permeação), reduzirá o tamanho do compressor em aproximadamente 20%. Isso pode cortar o gasto na fabricação do nitrogênio de 10-15% (Baker, 2002).

Diante de tudo que foi exposto verificou-se que a separação do N_2 a partir do ar através de membranas de fibra oca é uma aplicação industrial que está em crescimento e visando a diminuição de custo para esta produção, propomos o estudo desta separação de uma forma computacional para evitar gastos. Desta forma faremos neste trabalho uma otimização desta separação, utilizando-se o método de Rosenbrock, ou seja, o Algoritmo de Hill, segundo KUESTER e MIZE (1973). Através deste algoritmo vamos verificar a melhor configuração para a separação do N_2 do ar para várias purezas usadas nas indústrias em geral.



3 - OBJETIVOS

3.1 - OBJETIVOS GERAIS

Otimização do custo de um processo de separação de misturas gasosas multicomponentes utilizando membranas de fibra oca, neste trabalho estaremos mostrando a separação de nitrogênio do ar.

3.2 - OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Otimização de dois parâmetros: número de cartuchos de membrana de fibra oca e pressão de alimentação.

- Verificação da quantidade mínima de cartuchos de membranas dependendo da pureza;
- Verificação da pressão de alimentação;
- Verificação da porcentagem referente ao custo operacional e de instalação de uma planta.

- Otimização apenas da pressão de alimentação, fixando o número de cartuchos de membrana de fibra oca em 1 a 8.

- Verificação do número de cartuchos de membrana de fibra oca dependendo da pureza;
- Verificação da pressão de alimentação;
- Verificação da porcentagem do custo operacional e de instalação de uma planta.

- Variação da vazão de alimentação, variando o número de cartuchos de membrana de fibra oca conforme foi-se necessários para as purezas de 85%, 90%, 95% e 99%.

- Composição do gás obtido para todas as purezas e para todas as vazões



4 - MODELAGEM MATEMÁTICA

4.1 - INTRODUÇÃO

Nos processos nos quais sistemas de membranas são aplicados, modelos são requeridos para prever o desempenho dos módulos de separação de misturas gasosas multicomponentes para otimização do processo.

O cálculo deste comportamento 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 vazão 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 (Caramello, 2002).

Coker et al (1998) propuseram um método flexível e simples para modelar a separação de misturas gasosas multicomponentes e que permite rápida implementação de efeitos tais como, expansão provocada 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.

Coker et al (1998) desenvolveram modelos para os fluxos contra-corrente, co-corrente e cruzado com ou sem purga de permeado. Uma das vantagens é 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.

De acordo com os autores, as principais hipóteses utilizadas para o desenvolvimento 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 camada da 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;
- O desempenho 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 et al (1998), Caramello (2002) desenvolveu 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 no desempenho do módulo de separação. O programa requer a especificação de alguns parâmetros tais como:

- Vazão, pressão, composição e temperatura de alimentação;
- Pressão de saída do permeado;
- Permeabilidade dos componentes;
- Raio interno e externo das fibras,
- 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 contracorrente e cruzado, com purga de permeado.

4.2 - MODELOS DE ESCOAMENTO

A Figura 4.1 mostra a configuração de fluxo e estrutura interna de um típico módulo de separação gasosa de fibra oca onde o gás de alimentação pode ser introduzido tanto pelo orifício da fibra oca como pelo lado do casco do módulo e a estrutura interna de cada fibra oca é representada na Figura 4.2. O módulo de fibra oca é fechado em ambos os lados por uma camada de tubos e contém internamente uma elevada pressão (Coker et al, 1998).

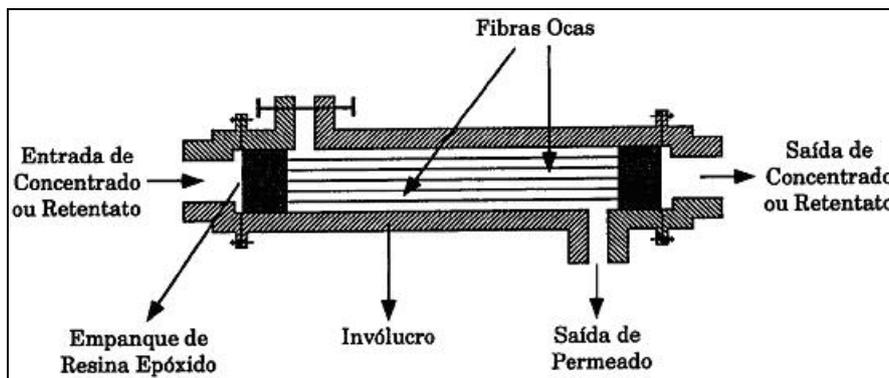
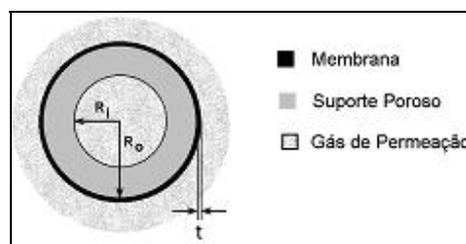


Figura 4.1- Módulo de Fibra oca.



R_1 = Raio interno da fibra oca, R_0 = Raio externo da fibra oca, t = espessura da membrana.

Figura 4.2- Estrutura interna de cada fibra oca.

4.2.1 - Modelo de fluxo contracorrente e cruzado

A modelagem a seguir foi baseada na modelagem de Coker et al (1998). Um conjunto de equações lineares foi desenvolvido 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.

O módulo de membrana é dividido em uma série de N estágios perfeitamente misturados escoando em fluxo contracorrente como é mostrado na Figura 4.3. Em que L_k é a vazão total no lado de alta pressão (alimentação) e V_k é a vazão no lado de baixa pressão (permeado) da membrana, partindo do estágio k .

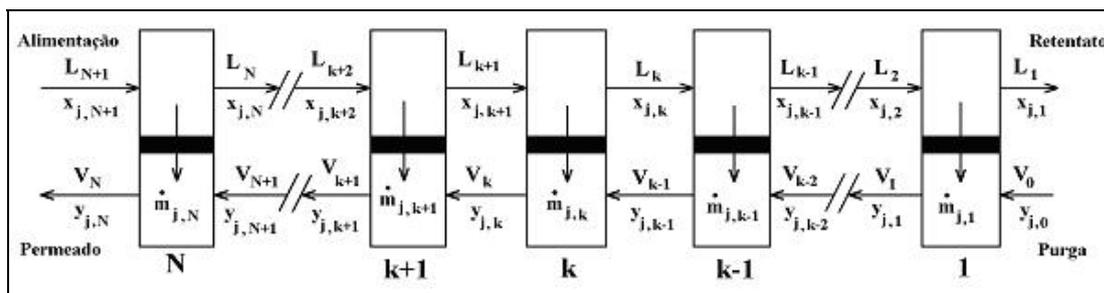


Figura 4.3 - Módulo de fibra oca operando em fluxo contracorrente.

Fonte: Coker et al, 1998

A área da membrana é dividida em um conjunto de módulos contendo N incrementos de área como é mostrado na equação (3.1):

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

Sendo que: L é o comprimento ativo da fibra oca no módulo, N_f é o número de fibras no módulo, N é o número de estágios e R_0 é o raio externo da fibra oca.

As vazões ($l_{j,k}$ e $v_{j,k}$) e as frações molares ($x_{j,k}$ e $y_{j,k}$) do componente j do lado de alta (alimentação) e baixa (permeado) pressão no estágio k estão relacionadas com as vazões totais (L_k e V_k) a seguir:

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

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

A vazão de alimentação total e a vazão de fluxo do permeado no estágio k são as somas dos componentes das vazões dos componentes:

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

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

Em que R é o número de componentes

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:

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

Em que $m_{j,k}$ é a vazão molar do componente j que sai do estágio k devido à permeação da membrana. A vazão através da membrana $m_{j,k}$ foi dada por Barrer et al., (1962); Ghosal e Freeman, (1994) e Graham, (1966):

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

Em que Q_j é a permeabilidade do componente j , dividida pela espessura ativa da membrana, ΔA_k é a área avaliada de transferência de massa no estágio k e P_{Lk} e P_{Vk} são as pressões de alimentação e permeado no estágio k .

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 ($v_{j,k}$):

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

Pelo fato da pressão do permeado aparecer no denominador da equação (3.9), este modelo deve ser reformulado para problemas no qual a pressão parcial da corrente do componente j for zero, isto é, corrente de vácuo. Porém, nestes exemplos, o modelo de contra-corrente reduz-se ao modelo de fluxo cruzado discutido a seguir.

A equação (3.9) pode ser substituída na equação (3.6) para eliminar $v_{j,k}$ e $v_{j,k-1}$, para produzir a seguinte expressão:

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

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

$$B_{j,k} = -\frac{V_{k-1}}{P_{V_{k-1}} \cdot \Delta A_{k-1} \cdot Q_j} \cdot \left(1 + \frac{Q_j \cdot \Delta A_{k-1} \cdot P_{L_{k-1}}}{L_{k-1}} \right) \quad (3.11)$$

$$C_{j,k} = 1 + \frac{V_{k-1}}{P_{V_{k-1}} \cdot \Delta A_{k-1} \cdot Q_j} + \frac{V_k}{P_{V_k} \cdot \Delta A_k \cdot Q_j} \cdot \left(1 + \frac{Q_j \cdot \Delta A_k \cdot P_{L_k}}{L_k} \right) \quad (3.12)$$

$$D_{j,k} = -\frac{V_k}{P_{V_k} \cdot \Delta A_k \cdot Q_j} \cdot -1 \quad (3.13)$$

Aplicando estes coeficientes para o estágio inicial ($k=1$), V_0 é a vazão da corrente do purgado (ou corrente de arraste) do permeado. Para o componente j , a equação (3.10) pode ser escrita para cada estágio, resultando em um conjunto de N equações simultâneas. Essas equações podem ser organizadas para formar uma matriz tridiagonal como segue:

$$\begin{bmatrix} C_{j,1}^* & D_{j,1} & & & \\ B_{j,2} & C_{j,2} & D_{j,2} & & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & B_{j,k} & C_{j,k} & D_{j,k} & \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ & & B_{j,n-1} & C_{j,n-1} & D_{j,n-1} \\ & & & B_{j,n} & C_{j,n} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} l_{j,1} \\ l_{j,2} \\ \dots \\ l_{j,k} \\ \dots \\ l_{j,n-1} \\ l_{j,n} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -B_{j,1} \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ -D_{j,n} \end{bmatrix} \quad (3.14)$$

Em que:

$$C_{j,k}^* = 1 + \frac{V_1}{P_{V1} \cdot \Delta A_1 \cdot Q_j} \cdot \left(1 + \frac{Q_j \cdot \Delta A_1 \cdot P_{L1}}{L_1} \right) \quad (3.15)$$

A matriz tridiagonal é resolvida usando o algoritmo de Thomas (King, 1980).

A solução da equação (3.14) fornece as vazões do lado da alimentação do componente j em cada um dos N estágios da membrana.

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, são obtidas estimativas melhores para a vazão dos componentes em cada estágio. Estes valores são usados para recalcular os valores dos coeficientes nas equações (3.11) a (3.13) e as matrizes tri diagonais são resolvidas para fornecer novamente estimativas da vazão dos componentes ($l_{j,k}$). Este sucessivo procedimento é repetido até o seguinte critério de convergência ser encontrado:

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

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

Para usar o modelo proposto, deve ser fornecida uma estimativa inicial para as vazões dos componentes em cada estágio, uma vez que os coeficientes nas equações (3.11) a (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.

Um simulador de fluxo cruzado provê estimativas iniciais para as vazões 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 num estágio depende somente da composição na corrente posterior, das permeabilidades e da pressão nas correntes anterior e posterior. Isto é, a composição do permeado no estágio é independente da composição do gás produzido na corrente anterior por permeação nos outros estágios. Por esta razão, o modelo de fluxo cruzado é rápido para resolver as equações.

Entretanto, tratando-se o módulo como uma série de N estágios de fluxo cruzado, como mostra a Figura 4.4, a variação na concentração do gás no lado do retentado com a posição no módulo é introduzida, provendo uma estimativa inicial muito mais aproximada que a dos modelos simples, tal como o modelo de mistura perfeita de estágio único.

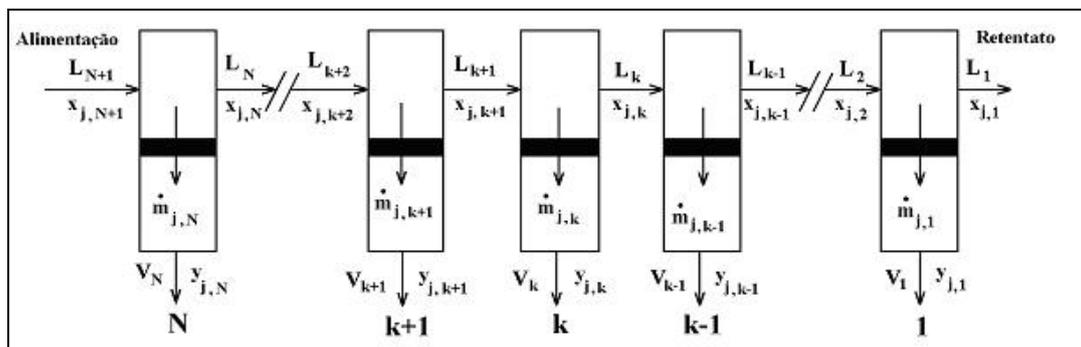


Figura 4.4 - Módulo de fibra oca operando em fluxo cruzado.

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

$$y_{j,k} - \frac{Q_j \cdot (P_{Lk} \cdot x_{j,k} - P_{Vk} \cdot y_{j,k})}{\sum_{n=1}^R Q_n \cdot (P_{Ln} \cdot x_{n,k} - P_{Vn} \cdot y_{n,k})} = 0 \quad (3.19)$$

Da equação (3.19), 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 Raphson 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):

$$y_{j,N} = \frac{Q_j \cdot x_{j,N+1}}{\sum_{n=1}^R Q_n \cdot x_{n,N+1}} \quad (3.20)$$

Esta equação representa a solução para a equação (3.19) 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 (3.20) prediz que a pressão parcial de algum componente no permeado é maior que a pressão parcial na alimentação, então a composição daquele componente no estágio N é estimada por (Geankoplis, 1993):

$$y_{j,N} = x_{j,N} \cdot \frac{P_{LN}}{P_{VN}} \quad (3.21)$$

a qual é a pureza máxima possível do permeado quando a 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 normalizadas para 1.

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

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 anterior for zero) e a pressão da corrente acima é igual a pressão de alimentação P_F (uma vez que esta deve dar uma alta força motriz 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) obteve-se:

$$N = \frac{2 \cdot \pi \cdot R_0 \cdot L \cdot N_f \cdot (1 - x_{Fj} + \Delta x_{m\acute{a}x}) \cdot Q_j \cdot P_F \cdot x_{Fj}}{F \cdot \Delta x_{m\acute{a}x}} \quad (3.22)$$

Nas simulações apresentadas neste estudo, o valor de $\Delta x_{m\acute{a}x}$ foi considerado como 0,005. A redução deste valor não resultou em variações significativas das composições, das vazões ou pressões. A equação (3.22) é usada para calcular o valor de N para cada componente e usar o número máximo em cálculos subsequentes.

4.3 - CÁLCULO DA CORRENTE DE ARRASTE NOS MODELOS DE ESCOAMENTO

O sistema de equações apresentado no item anterior para os modelos de fluxo contra-corrente e co-corrente são utilizados para as duas situações, com e sem purga de permeado. A finalidade da purga 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



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

$$V_0 = \text{fração de purga desviada} \cdot L_1 \quad (3.23)$$

$$y_{j,0} = x_{j,1} \quad (3.24)$$

$$v_{j,0} = \text{fração de purga desviada} \cdot l_{j,1} \quad (3.25)$$

Se a corrente de arraste não existe então se tem:

$$V_0 = 0 \quad (3.26)$$

$$y_{j,0} = 0 \quad (3.27)$$

$$v_{j,0} = 0 \quad (3.28)$$

4.4 - VARIAÇÃO DA PRESSÃO NO MÓDULO DE MEMBRANA

A pressão no lado do casco do módulo de fibra oca é geralmente constante e igual à 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 da membrana de fibra oca (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):

$$P_{V_{k-1}} - P_{V_k} = \frac{8 \cdot \mu_{mix}}{\pi \cdot R_i^4} \cdot V_k \cdot \frac{R^* \cdot T}{P_{V_k}} \cdot \Delta z \quad (3.29)$$

sendo que 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 da membrana é recomputado usando a equação (3.29) e a vazão é atualizada em cada estágio. Para o caso em que a alimentação é feita no lado do orifício da fibra oca 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 $(P_{L_{k+1}} - P_{L_k})$.

O Diagrama de Blocos do programa de Caramello, (2002) está apresentado na Figura 4.5, apresentada a seguir:

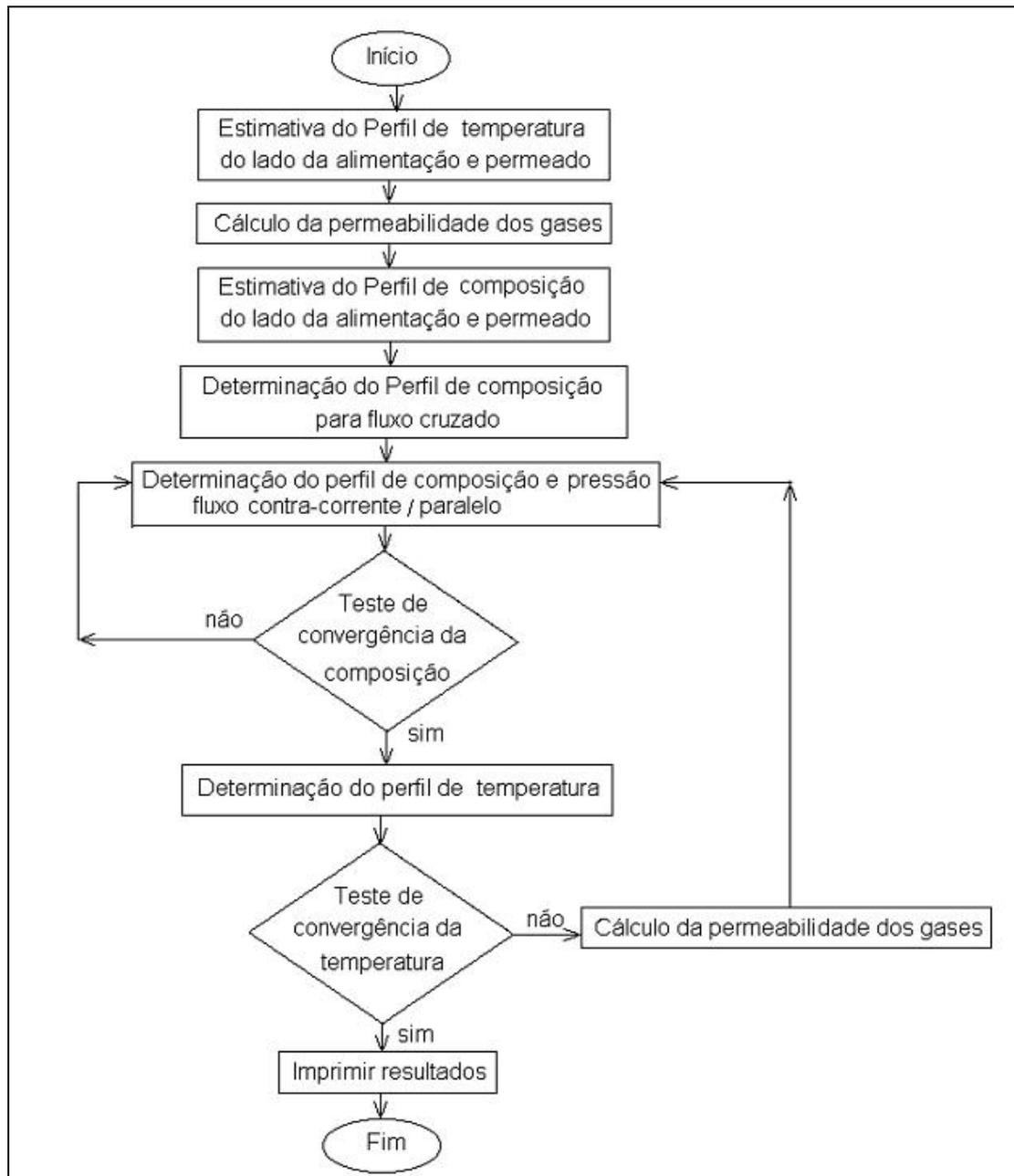


Figura 4.5 - Diagrama de blocos do programa de Caramello (2002).



5 - OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO

5.1 - INTRODUÇÃO

A otimização do processo quanto ao custo total foi necessária devido ao fato que não seria viável um processo que possuísse alta pureza, mas que sua planta fosse inviável economicamente. Devido a isso foi realizada uma otimização do custo total de uma planta de separação de gases multicomponentes com membrana de fibra oca, utilizando-se o método de Rosenbrock, ou seja o Algoritmo de Hill conforme Kuester e Mize (1973), descrito adiante.

Através dessa otimização será possível a análise do número de cartuchos de fibra oca necessários para se conseguir uma pureza desejada e qual o valor de recursos que será necessário investir para conseguir essa pureza. Será analisado também quanto do total de capital gasto será investido para cada parte do custo total otimizado.

Juntamente com a análise do número de cartuchos de membrana de fibra oca será verificada também a pressão de alimentação que é necessária para que o processo ocorra, pois a condição operacional recomendada por Coker et al (1998), Baker (2002) e Kookos (2002) entre outros é que a pressão de alimentação se mantenha em $1,0 \cdot 10^6$ Pa.

5.2 - CONSTRAIND ROSENBRÖCK (ALGORÍTMO DE HILL)

Utilizou-se o Algoritmo de Hill para fazer a otimização do custo total, pois este programa encontra o máximo ou mínimo de uma função multivariável, não linear e com restrições de equações e inequações não lineares. O procedimento é baseado no método proposto por H.H. Rosenbrock segundo Kuester e Mize (1973). Este método é uma técnica de procura seqüencial, a qual tem provado ser eficaz na solução de alguns problemas onde as variáveis são restritas

O procedimento requer um ponto inicial que satisfaça as restrições e não se encontra na zona limite, desta forma as seguintes etapas são realizadas:



1. Definir por F^0 o real valor da melhor função objetivo por um ponto onde as restrições são satisfeitas, F^* o real valor da melhor função objetivo por um ponto onde as restrições são satisfeitas e além disso as zonas limites não são violadas. F^0 e F^* são inicialmente fixos e iguais para o valor da função objetivo no ponto de partida.
2. Se a avaliação do ponto da corrente da função objetivo é pior que F^0 ou se as restrições são violadas, a prova é uma falha e a não restrição do procedimento é prosseguir.
3. Se o ponto da corrente encontra-se dentro de uma zona limite, a função objetivo é modificada.
4. Se uma melhoria na função objetivo tenha sido alcançada. sem a violação da zona limite ou das restrições, F^* é fixo e igual para F^0 e o procedimento continua.
5. A procura do procedimento é terminada quando um critério de convergência é satisfeito.

Um fluxograma mostrando o procedimento de Rosenbrock que controla as restrições é apresentado na Figura 5.1.

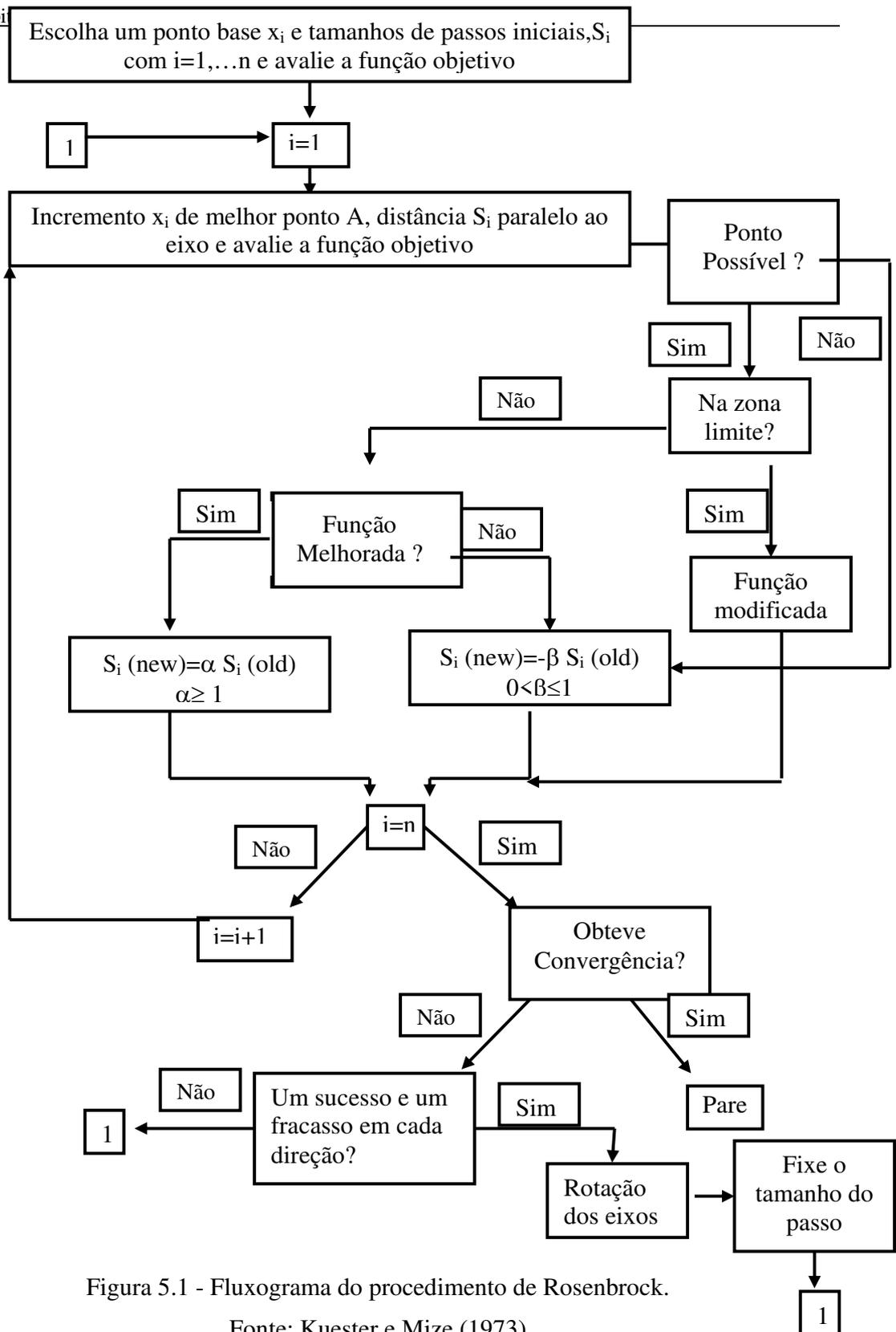


Figura 5.1 - Fluxograma do procedimento de Rosenbrock.

Fonte: Kuester e Mize (1973)



5.3 - EQUAÇÃO DO CUSTO TOTAL

Utilizando o Algoritmo de Hill, fez-se a otimização do custo total do processo de separação de uma mistura gasosa multicomponente utilizando membrana de fibra oca. Para este processo foram necessários os seguintes dados de saída da modelagem de Caramello (2002) cedidos para essa dissertação: pressões do permeado e da alimentação, vazão molar do lado do permeado, pureza, recuperação e a composição do lado do permeado. Nessa dissertação foi utilizado o processo sem a corrente de arraste de permeado.

O Algoritmo de Hill requer limites inferiores e superiores, bem como valores iniciais para as variáveis que serão otimizadas. Neste programa serão otimizados o número de cartuchos de membranas de fibra oca e a pressão de alimentação necessária para determinada pureza fixa.

Baseado em Kookos (2002), a equação proposta para esta otimização é a seguinte:

$$AC = MC \cdot A_m \cdot Q_m + CC + \frac{1}{3} \cdot MRC \cdot A_m \cdot Q_m + EC \cdot t_o \cdot W \quad (4.1)$$

sendo que:

- AC é o custo total anual em US\$ por ano,
- MC é o custo do cartucho de cada módulo de permeação (não incluindo o elemento da membrana) por m^2 ,
- A_m é a área ativa da membrana em m^2 por cartucho.
- Q_M é o número de cartuchos de membrana de fibra oca,
- CC é o custo do compressor,
- MRC é o custo de recolocação da membrana por m^2 considerando um tempo de vida útil de 3 anos,
- EC é o custo da energia elétrica por kWh,
- t_o é o tempo de operação por ano (em horas) e



- W é a potência do compressor (kW).

O custo do compressor em US\$, segundo Kookos (2002), é dado por:

$$CC = 1000 \cdot W^{0.8} \quad (4.2)$$

O valor da potência do compressor W é calculado usando a seguinte equação (assumindo uma compressão isotérmica) conforme Kookos (2002):

$$W = F_{comp} \cdot \frac{R^* \cdot T}{\eta} \cdot \ln \frac{P^t}{P^s} \quad (4.3)$$

sendo F_{comp} vazão molar da corrente de compressão; R^* a constante dos gases ideais; T a temperatura absoluta; η a eficiência do compressor (assumida em 70%); P^t a pressão da alimentação e P^s a pressão do permeado.

Evidentemente sabe-se que não existe uma compressão que seja isotérmica entretanto no trabalho de Kookos (2002) não há uma maior explicação entre o custo da potência do compressor com o custo do compressor a qual pode estar embutido o custo da refrigeração no custo do compressor na equação 4.2.

Os limites inferiores e superiores inicialmente fixados para o número de cartuchos de membrana de fibra oca foram: 0,5 e 10 e para pressão de alimentação foram 0,5 e $10 \cdot 10^8$ Pa. Os valores iniciais com 5 e $1 \cdot 10^6$ Pa.

5.3.1 - Separações de importância industrial

A análise 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 H₂ em uma corrente de refinaria contendo cinco componentes: H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆ e C₃H₈;
- a separação de i-C₄H₁₀ em uma mistura de C₄-olefinas/parafinas contendo seis componentes: i-C₄H₈, i-C₄H₁₀, 1-C₄H₈, cis-C₄H₈, trans-C₄H₈ e n-C₄H₁₀.

5.3.1.1 - Separação do Nitrogênio do Ar

Um dos processos de membranas que está crescendo durante os últimos anos é a separação de ar em gases enriquecidos com Oxigênio ou Nitrogênio. Nesta separação o N₂ é o retentado, sendo o O₂, o CO₂ e a H₂O o permeado. A seletividade é de 5,6 e este caso será considerado o sistema de referência. As permeabilidades dos componentes e a composição do ar consideradas são apresentadas na Tabela 5.1 (Coker et al, 1998). Nesta tabela os valores de permeabilidade apresentados são dados em GPU, sendo que as permeabilidades dos componentes do ar foram selecionadas para serem similares aquelas que podem ser observadas com uma membrana de polissulfona, com uma espessura efetiva de camada de separação de aproximadamente 0,1 μm.

Tabela 5.1 - Permeabilidade de cada componente, composição da alimentação e a seletividade para as simulações da separação de N₂ do ar

Componente	Fração Molar de Alimentação	Permeabilidade (GPU)*	Q _i /Q _{N₂}
N ₂	0,7841	3,57	1,0
O ₂	0,2084	20	5,6
CO ₂	0,0003	60	16,8
H ₂ O	0,0072	1000	280,1

* 1 GPU = 3,346*10⁻¹³ kmol/(m² s Pa)

Q = permeabilidade (GPU)

Referência: Coker et al, 1998.

O cálculo da variação de pressão no módulo de membrana, como mostrado na equação (3.29), envolve a determinação da viscosidade de mistura do gás, a qual é calculada através da equação de Wilke segundo Bird et al (1960) nas condições operacionais do sistema estudado, e seus valores estão listados na Tabela 5.2.

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 et al, 1998).

Tabela 5.2 - Viscosidade de misturas de alguns sistemas

Sistema Estudado	Viscosidade (centipoise)
Sistema de N ₂	$2,0 \cdot 10^{-2}$
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	$8,786 \cdot 10^{-3}$

Referência: Coker et al, 1998.

Tabela 5.3 - Condições operacionais do módulo para a simulação dos processos

Condições operacionais	Separação de Ar
Local de Alimentação	Tubo (fibra)
Pressão de Alimentação (Pa)	$10 \cdot 10^5$
Pressão do Permeado (Pa)	$1 \cdot 10^5$
Temperatura de Alimentação (°C)	40
R _i da Fibra (μm)	75
R _o da Fibra (μm)	150
Comprimento Efetivo da Fibra (m)	0,8
Nº. De Fibras/cartuchos	300000
Área Ativa da Membrana (m ²)	226
Vazão Molar de Alimentação (kmol/h)	12,636
(m ³ /h)	32,77

Referência: Coker et al, 1998.



Diante disso escolheu-se neste trabalho trabalhar com a recuperação de N₂ a partir do ar. Definidos o caso de separação para ser estudado, o próximo passo consistiu na especificação das condições operacionais. As condições usadas para o módulo de membrana para a essa simulação são apresentadas na Tabela 5.3.

Na Tabela 5.3 as características da fibra para as separações de ar, são as apresentadas por um cartucho comercial e a vazão molar de alimentação especificada é baseada na vazão ótima por fibra (Coker et al, 1998).

O desempenho da unidade de membrana será analisada em termos da pureza e da recuperação do produto desejado, definidas como:

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

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

A relação da taxa de permeabilidade de oxigênio e nitrogênio através da membrana está relacionada à sua seletividade.

A capacidade de uma membrana de ser atravessada por algumas substâncias e não por outras define sua permeabilidade, ou seja, o componente mais permeável atravessa a membrana e o menos permeável é retido na membrana.

Nesta dissertação levou-se em consideração apenas a parte da produção de N₂ no processo de separação de nitrogênio da Figura 2. 19.

5.4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.4.1 - Análise da pureza do retentado versus o custo total otimizado

Inicialmente otimizou-se o processo utilizando duas variáveis: número de cartuchos de membrana de fibra oca e pressão de alimentação. Com esses parâmetros



verificou-se que o número mínimo de cartuchos de membranas necessários para ocorrer a recuperação de nitrogênio para uma determinada pureza e também verificou-se a pressão de alimentação que estaria dentro das condições operacionais estabelecidas utilizadas na maioria dos casos.

Os resultados obtidos com a otimização foram os seguintes:

Verifica-se na Tabela 5.4 que conforme aumentamos a pureza do retentado, aumenta o custo total, aumentando assim o número de cartuchos de membrana necessários, bem como a sua pressão de alimentação, mantendo-se sua vazão constante, como seria esperado. Uma diminuição na recuperação do retentado ocorre quando se aumenta a pureza.

Tabela 5.4 - Custo total x Pureza de N₂ produzido com duas variáveis sendo otimizadas

Pureza	85%	90%	95%	99%
Custo total (US\$)	65,464.39	85,146.45	111,444.76	113,288,29.
Número de cartuchos de membrana de fibra oca	1,00	1,63	2,48	2,36
Pressão de Alimentação (10⁻⁶Pa)	1,00	1,59	1,44	2,27
Recuperação (%)	26,31	20,29	14,97	12,13
Vazão (kgmol/h)	12,636	12,636	12,636	12,636

De acordo com as condições operacionais estabelecidas utilizadas nesta otimização, para a qual se fixou como melhor condição operacional estabelecida a pressão de alimentação de 1·10⁶ Pa e sabendo que as unidades de cartuchos de membranas têm que ser inteiras pode-se tirar as seguintes conclusões da Tabela 5.4.

A uma pureza requerida de 85% verifica-se que se pode separar N₂ do ar com um cartucho de membrana e pressão de alimentação de 1·10⁶ Pa, mas as demais purezas as pressões de alimentação são superiores a condição operacional estabelecidas então não seriam corretas as separações e por isso fixaram-se o então o número de cartuchos de membrana de fibra oca e a vazão de alimentação para poder-se verificar como é o comportamento da pressão de alimentação com o aumento da pureza e o número de cartuchos de membrana. O número de cartuchos de membrana variou de 1 à 6. Desta forma conseguiu-se verificar qual tipo de arranjo que seria mais eficaz para cada pureza requerida.

O Gráfico 5.1 mostra que conforme se aumenta a pureza do retentado, aumenta o custo total do módulo de separação de nitrogênio, mas a recuperação diminui.

Os processos variando as duas variáveis: número de cartuchos de membrana de fibra oca e pressão de alimentação, não obtiveram resultados muito coerentes visto que a unidade de membrana tem que ser inteira. Devido a esse fato, fixou-se então o número de cartuchos de membrana e variou-se a pressão de alimentação e conforme a pureza requerida foi-se aumentando o número de cartuchos de membrana para se verificar qual sistema seria mais eficaz em cada pureza requerida.

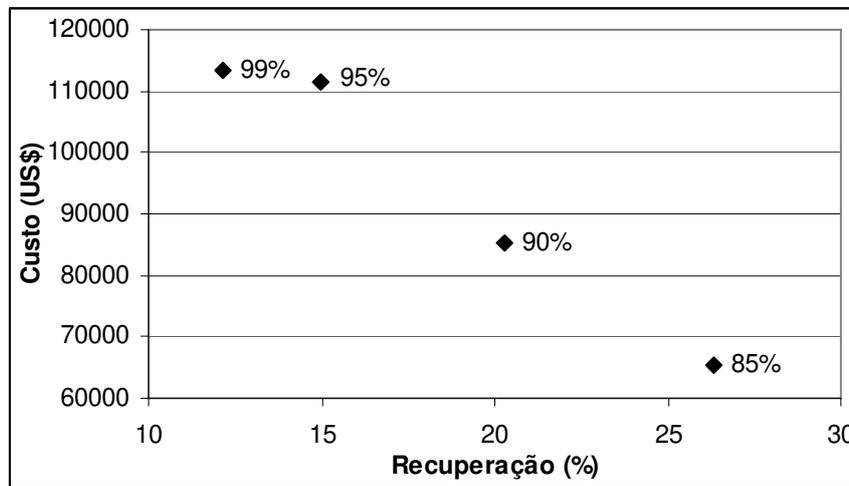


Gráfico 5.1 - Comparação da recuperação e do custo total com a pureza.

5.4.1.1 - Separação do ar com vazão de alimentação usual

Segundo Coker et al (1998), a vazão de alimentação recomendada nas condições operacionais estabelecidas é de 12,636 kgmol/h e fixando o número de cartuchos de membrana a cada etapa, sendo que este número de cartuchos de membrana de fibra oca varie a cada etapa de 1 a 6, obtiveram-se os seguintes resultados que estão apresentados na Tabela 5.5. Deve-se lembrar que deseja-se que a pressão de alimentação, segundo Coker et al (1998), Baker (2002) e Kookos (2002), seja da ordem de $1 \cdot 10^6$ Pa.

Segundo a Tabela 5.5, quando utilizamos um único cartucho de membrana, e a pureza requerida é de 85%, verificou-se que a pressão de alimentação segue as condições operacionais estabelecidas possuindo uma recuperação de retentado de 27,08%. Já quando a pureza requerida é de 90% verificou-se que a pressão de alimentação necessária para essa separação está acima das condições operacionais estabelecidas utilizadas por Coker et al (1998).

Quando as purezas requeridas foram de 95% e 99% não ocorreu otimização, pois, com apenas um cartucho de membrana não é possível a separação de N₂. Diante disso, otimizou-se o processo com dois cartuchos de membrana para todas as purezas.

Tabela 5.5 - Dados do custo total x pureza nas várias purezas

Pureza	85%	90%	95%	99%
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	1			
Custo total (US\$)	64,036.23	70,993.69	-----	-----
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	1,00	2,19	-----	-----
Recuperação (%)	27,08	24,64	-----	-----
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	2			
Custo total (US\$)		91,626.24	99,433.99	102,729.08
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)		1,19	1,75	2,90
Recuperação (%)		19,13	16,25	12,69
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	3			
Custo total (US\$)	-----	119,243.18	124,223.77	-----
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	-----	0,98	1,24	-----
Recuperação (%)	-----	15,64	13,92	-----
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	4			
Custo total (US\$)	-----	-----	150,045.23	155,835.55
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	-----	-----	1,00	1,49
Recuperação (%)	-----	-----	12,48	9,61
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	5			
Custo total (US\$)	-----	-----	-----	182,631.91
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	-----	-----	-----	1,25
Recuperação (%)	-----	-----	-----	8,76
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	6			
Custo total (US\$)	-----	-----	-----	211,790.96



Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	-----	-----	-----	1,00
Recuperação (%)	-----	-----	-----	8,19

Quando se otimizou o processo com dois cartuchos de membranas verificou-se que para uma pureza de 90% diminuiu-se muito a pressão de alimentação mas ela ainda se adequou as condições operacionais estabelecidas. Assim sendo, para as purezas de 90%, 95% e 99%, não se encontrou uma configuração da separação de N_2 na qual a pressão de alimentação estivesse dentro das condições operacionais descritas por Coker et al (1998). Para que se conseguisse uma pureza de 90%, adicionou-se mais um cartucho de membrana no processo.

Na Tabela 5.5 mostra que quando a otimização é realizada com três cartuchos de membrana e uma pureza requerida de 90%, a pressão de alimentação abaixa mais ainda e entra nas condições operacionais estabelecidas, pois conforme Coker et al (1998), a pressão de alimentação deve variar de $0,5 \cdot 10^6$ Pa à $1,0 \cdot 10^6$ Pa. Já quando a pureza requerida é de 95% verificou-se que a pressão de alimentação ainda está fora das condições de operacionais apesar de ter abaixado 29%, quando se adicionou mais um cartucho de membrana. Para a pureza de 99% não se conseguiu a otimização com esse tipo de configuração.

Para tentarmos conseguir o custo total com as purezas de 95% e 99% dentro das condições operacionais estabelecidas adicionou-se mais um cartucho de membrana no processo.

Conforme mostra a Tabela 5.5, verificou-se que com quatro cartuchos de membrana e com uma pureza requerida igual a 95% foi possível recuperar N_2 do ar, pois, a pressão de alimentação necessária para essa separação acontecer é de $1 \cdot 10^6$ Pa, a qual é a pressão utilizada por Coker et al (1998), ou seja, abrange a condição operacional estabelecida. Já para uma pureza requerida de 99% não foi possível essa otimização devido ao fato que a pressão necessária para essa separação ser superior à condição operacional estabelecida. Para que se conseguir uma separação com 99% de pureza aumentou-se mais um cartucho de membrana, ou seja, cinco cartuchos de membrana no processo.

Um processo com cinco cartuchos de membrana e com uma pureza de 99%, sem mudar as propriedades da membrana ainda não foi possível, pois, a pressão de alimentação

necessária é superior a $1 \cdot 10^6$ Pa, que é a pressão operacional estipulada. Como se precisou obter um processo do qual otimize purezas a 99%, acrescentou-se mais um cartucho de membrana, chegando-se a seis cartuchos de membrana, para verificar a possibilidade dessa separação.

Com seis cartuchos de membrana no processo pode-se notar que a separação acontece, estando a pressão de alimentação coerente com as condições operacionais estabelecidas. Obtiveram-se todas as purezas com configurações totalmente diferentes. De uma maneira geral pode-se notar, como era esperado, que quanto maior a pureza, maior o custo total, maior o número de cartuchos de membrana de fibra oca e menor é a recuperação do retentado.

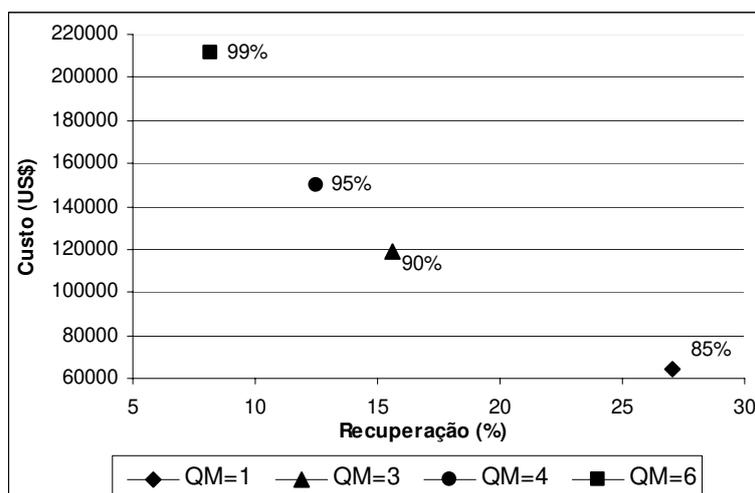


Gráfico 5.2 - Comparação do custo total com a recuperação variando o número de membranas.

O Gráfico 5.2 mostra a variação do custo total em relação a recuperação. Conforme aumenta o número de cartuchos de membrana necessários, aumenta-se o custo total e a pureza. Verifica-se também que quanto maior a pureza menor a recuperação, independente do número de cartuchos de membrana de fibra oca. Neste gráfico foram colocados apenas os dados válidos, ou seja, aqueles que as pressões de alimentação estão dentro da condição operacional estabelecida que é $1,00 \cdot 10^6$ Pa.

Estes resultados obtidos foram para uma vazão de alimentação igual a 12,636 kgmol/h para verificar se o comportamento continuará o mesmo com outras vazões,



alteramos a vazão usual primeiramente para 15% a mais da usual e em seguida fez-se 15% a menos da usual e obtiveram-se os seguintes resultados apresentados nos itens 5.4.1.2 e 5.4.1.3.

5.4.1.2 - Separação do ar com 15% a mais da vazão de alimentação da usual

Utilizando uma vazão de 14,531 kgmol/h, ou seja, 15% a mais da pressão tabelada e fixando-se o número de cartuchos de membrana de fibra oca, para que se conseguisse verificar qual tipo de módulo seria mais eficaz para cada pureza requerida, onde o número de cartuchos de membrana foi variado de 1 a 6, conseguiu-se obter os seguintes resultados, apresentados na Tabela 5.6 e Tabela 5.7

Inicialmente colocou-se uma única membrana e verificou-se que devido ao fato que as pressões de alimentação, para todas as purezas testadas, foram superiores a pressão da condição operacional estabelecida, isto é, superiores a $1 \cdot 10^6$ Pa, não se pode obter uma separação dentro das condições estabelecidas, para tentar superar esse problema adicionou-se mais um os cartuchos de membrana ao arranjo.

Com duas unidades de cartuchos de membranas ao arranjo percebeu-se que a única pressão de alimentação que está abaixo da condição operacional estabelecida é quando a pureza requerida é 85%.

Com a adição desse cartucho de membrana observa-se que a pressão de alimentação abaixou consideravelmente fazendo com que a separação pudesse ocorrer, portanto a separação do N_2 com uma pureza de 85% foram conseguidas com um sistema de duas unidades de cartuchos de membrana.

Comparando os resultados para a pureza de 85% deste sistema com o sistema da condição operacional inicial (12,636 kgmol/h - usual), verificou-se que a recuperação foi menor, devido ao fato que para esta pureza precisou-se de duas unidades de cartuchos de membranas com uma vazão maior. Como se aumentou uma unidade de cartucho de membrana para se conseguir a mesma pureza com uma vazão maior, o custo total também

aumentou, mantendo nos dois casos a pressão de alimentação inferior ou igual à pressão da condição operacional estabelecida.

Adicionou-se mais uma unidade de cartucho de membrana ao arranjo, ou seja, três cartuchos de membrana, para verificar se seriam possíveis à obtenção de uma pureza maior que 85%, que com um ou dois cartuchos de membrana não se conseguiu essa separação dentro das condições estipuladas.

Tabela 5.6 - Comparação dos dados quando a vazão de alimentação é 15% a mais da usual

Pureza	85%	90%	95%	99%
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	1			
Custo total (US\$)	69,837.75	78,593.83	84,039.69	-----
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	1,39	2,49	3,72	-----
Recuperação (%)	27,80	24,69	21,92	-----
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	2			
Custo total (US\$)	91,553.65	100,249.28	105,504.17	-----
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	0,78	1,30	2,04	-----
Recuperação (%)	21,23	18,84	16,54	-----
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	3			
Custo total (US\$)	-----	125,985.04	131,517.10	-----
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	-----	0,95	1,39	-----
Recuperação (%)	-----	16,07	13,91	-----
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	4			
Custo total (US\$)	-----	-----	158,547.84	164,147.32
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	-----	-----	1,12	1,66
Recuperação (%)	-----	-----	12,37	9,59
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	5			
Custo total (US\$)	-----	-----	185,872.82	190,435.43
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	-----	-----	0,97	1,40
Recuperação (%)	-----	-----	11,30	8,81
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	6			
Custo total (US\$)	-----	-----	214,171.76	218,699.42
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	-----	-----	0,90	1,23
Recuperação (%)	-----	-----	10,42	8,10

Com três unidades de cartuchos de membranas verificou-se que se conseguiu obter uma pureza de até 90% pois a pressão de alimentação abaixou consideravelmente, entrando nas condições operacionais estabelecidas e isso possibilitou que a separação acontecesse.

Verificou-se que tanto para esse arranjo como para o arranjo usual, são necessárias três unidades de cartuchos de membranas para que o processo ocorra, devido a isso, os resultados são muito parecidos, o que mostra que neste caso independentemente da vazão, os resultados para se obter uma pureza de 90% é ter um sistema com três unidades de cartuchos de membranas.

Adicionou-se mais uma unidade de cartucho de membrana, ou seja, quatro cartuchos, para verificar a possibilidade de se obter uma pureza de 95%. Entretanto, a pressão de alimentação obtida após a otimização, mostrou-se a impossibilidade de alcançar o valor de $1 \cdot 10^6$ Pa, não ocorrendo à separação desejada.

Diante disso, adicionou-se mais uma unidade de cartucho de membrana, ou seja, cinco cartuchos, e notou-se que é possível obter uma separação de N_2 com uma pureza requerida de 95%.

Tabela 5.7 - Comparação dos dados quando a vazão de alimentação é 15% a mais da usual

Pureza	85%	90%	95%	99%
Número de cartuchos de membrana de fibra oca	7			
Custo total (US\$)	-----	-----	-----	248,271.63
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	-----	-----	-----	1,12
Recuperação (%)	-----	-----	-----	7,52
Número de cartuchos de membrana de fibra oca	8			
Custo total (US\$)	-----	-----	-----	277,237.25
Pressão de Alimentação (10^{-6} Pa)	-----	-----	-----	1,00
Recuperação (%)	-----	-----	-----	6,98

Comparando os dados de separação para uma pureza de 95% para um arranjo com 5 cartuchos de membranas e um arranjo com 6 cartuchos de membranas com a vazão de 14,531 kgmol/h, concluiu-se que com cinco cartuchos de membrana é mais vantajoso visto que o custo total devido ao fato de possuir um cartucho de membrana a menos é mais baixo

e a recuperação é maior. Se comparado com os dados obtidos com a vazão usual, verificou-se que esta não é opção mais vantajosa para se obter uma pureza de 95%.

A Tabela 5.7 mostra que se adicionou mais um cartucho de membrana, ou seja, sete cartuchos de membranas para verificar a possibilidade de se obter uma pureza de 99%. Após essa adição verificou-se que não se conseguiu uma separação com pureza de 99% pois a pressão é superior à pressão da condição operacional estabelecida. Diante disso adicionou-se mais um cartucho de membrana, oito cartuchos de membranas. Com oito cartuchos verificou-se que foi possível a separação com uma pureza de 99%.

Comparando os valores dessa otimização com a otimização quando o processo possui uma vazão menor verificou-se que essa otimização possui um custo total maior devido ao fato da adição de mais duas unidades de cartuchos de membranas e uma recuperação menor. Por isso não seria vantajoso obter essa pureza com esse arranjo.

Com estes os dados válidos fez-se o Gráfico 5.3 como é mostrado a seguir.

O Gráfico 5.3 mostra a variação do custo total, conforme se pode visualizar aumentando o número de cartuchos de membrana de fibra oca, aumenta o custo total e a pureza. Verifica-se também que quanto maior a pureza, menor a recuperação, independente do número de cartuchos de membrana de fibra oca. Neste gráfico colocaram-se apenas os dados válidos, ou seja, aqueles que as pressões de alimentação são inferiores a $1,00 \cdot 10^6$ Pa.

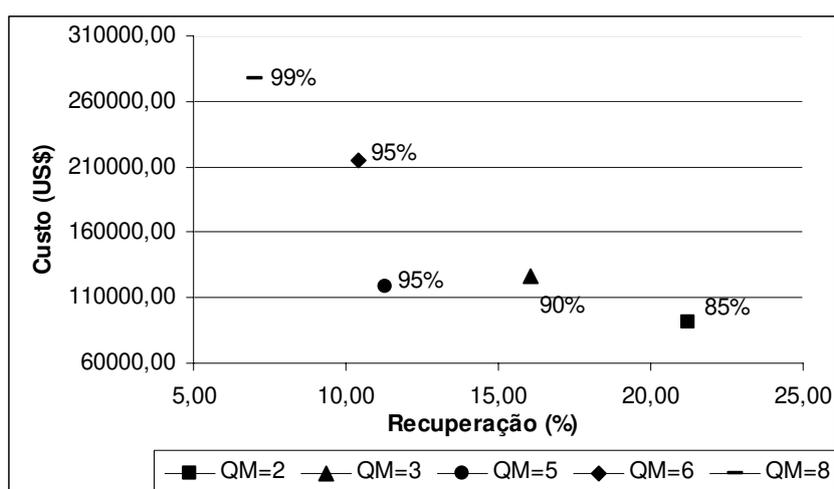


Gráfico 5.3 - Comparação do custo total com a recuperação variando o número de cartuchos de membrana de fibra oca.

Para continuar verificando a influência da vazão no arranjo de separação de N₂, diminuiu-se a vazão de alimentação em 15%.

5.4.1.3 - Separação do ar com 15% a menos da vazão de alimentação da usual

Diminuiu-se a vazão em 15% do valor utilizado nas condições operacionais estabelecidas para se verificar o seu comportamento nestas condições. Para isso, a vazão será igual a 10,741 kgmol/h e variou-se o número de cartuchos de membranas de 1 à 5.

Utilizando essa vazão e mantendo constante um cartucho de membrana verificaram-se quais purezas que se pode obter com esse arranjo.

Tabela 5.8 - Comparação dos dados com a vazão de alimentação é 15% a menos da usual

Pureza	85%	90%	95%	99%
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	1			
Custo total (US\$)	57,833.35	63,694.72	69,204.29	-----
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	1,00	1,88	2,91	-----
Recuperação (%)	27,02	24,59	20,95	-----
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	2			
Custo total (US\$)		86,940.22	93,132.04	96,707.32
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)		1,00	1,48	2,39
Recuperação (%)		18,85	16,12	12,61
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	3			
Custo total (US\$)	-----	113,480.94	118,799.31	123,313.81
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	-----	0,75	1,07	1,63
Recuperação (%)	-----	16,05	13,80	10,65
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	4			
Custo total (US\$)	-----	-----	145,825.69	149,543.63
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	-----	-----	0,88	1,29
Recuperação (%)	-----	-----	12,36	9,56
Número de cartuchos de membrana de fibra oca				
	5			
Custo total (US\$)	-----	-----	-----	177,838.75
Pressão de Alimentação (10 ⁻⁶ Pa)	-----	-----	-----	1,00



Recuperação (%)	-----	-----	-----	8,68
-----------------	-------	-------	-------	------

A partir da Tabela 5.8, verificou-se que com um único cartucho de membrana conseguiu-se obter a separação de N_2 com uma pureza igual a 85%, que está dentro das condições operacionais estabelecidas, ou seja, a pressão de alimentação é $1 \cdot 10^6$ Pa.

Comparando os valores dessa otimização com os valores da otimização que a vazão de alimentação é igual a 12,636 kgmol/h, concluiu-se que quando se otimizou com uma vazão menor, os valores da recuperação ficaram muito próximos, devido ao fato que utilizou-se apenas um cartucho de membrana nos dois casos. Quanto ao custo total, os valores obtidos com essa otimização foram próximos a 10% mais baixos, devido ao fato que a vazão é menor e o custo total do compressor é mais baixo também.

Com o objetivo de se conseguir uma pureza maior adicionou-se um cartucho de membrana no processo, ou seja, o processo possui duas unidades de cartuchos de membranas. Notou-se que para um sistema com duas unidades de cartuchos de membrana a pressão de alimentação está dentro da faixa de operação quando a pureza requerida é igual a 90%, portanto a separação de N_2 ocorre.

Comparando os valores obtidos e pelo processo quando a vazão de alimentação é de 12,363 kgmol/h, verificou-se que com duas unidades de cartuchos de membranas a separação ocorre. Já para a vazão maior, necessita-se de três unidades de cartuchos de membranas para que ocorra, devido à diminuição do número de unidades de cartuchos de membrana para esse processo diminui consideravelmente o custo total e a recuperação é maior.

Adicionou-se mais uma unidade de cartucho de membrana para verificar o que aconteceria, com os resultados obtidos verificou-se que pode-se separar N_2 com uma pureza de 90% com esse tipo de configuração, mas a separação não ocorre para outra pureza requerida, devido ao fato que a pressão de alimentação é superior à das condições operacionais estabelecidas.

Comparando o resultado da pureza a 90% dessa configuração com a da vazão de alimentação usual, verificou-se que nos dois processos necessita-se de três unidades de cartuchos de membranas para que a separação de N_2 , não levando em consideração a otimização anterior de duas unidades de cartuchos de membranas com a vazão desse



menor. Nessa comparação verificou-se que quando se utiliza a mesma quantidade de membrana para uma pureza de 90% a variação do custo total e da recuperação são muito pequenas, mas se levarmos em consideração a otimização do processo que ocorre com duas unidades de cartuchos de membrana, nota-se que esse processo seria o mais viável economicamente e também recupera mais N_2 .

Adicionou-se mais uma unidade de cartuchos de membrana ao arranjo, ou seja, quatro unidades de cartuchos de membranas, para verificar-se se seria possível a obtenção de uma pureza maior que 90%, pois o processo com até três unidades de cartuchos de membranas não se conseguiu essa separação dentro das condições estipuladas.

Com quatro unidades de cartuchos de membranas verificou-se que é possível conseguir uma pureza de 95% dentro das condições operacionais estabelecidas, ou seja, a pressão de alimentação está inferior a $1 \cdot 10^6$ Pa. Comparando esses valores com os valores da otimização quando a vazão de alimentação é a usual se verifica que se necessita da mesma quantidade de unidades de cartuchos de membranas para que o processo ocorra nessa pureza, e nota-se que o custo total e a recuperação são muito parecidos.

Com o objetivo de se conseguir uma pureza de 99%, adicionou-se mais uma unidade de cartucho de membrana no processo, ou seja, cinco unidades de cartuchos de membranas. Os resultados obtidos mostram que é possível obter essa pureza com esse arranjo, devido ao fato que a pressão de alimentação está dentro da faixa da condição operacional estabelecida. Comparando os resultados obtidos nessa otimização com os resultados obtidos na otimização quando a vazão de alimentação é de 12,363 kgmol/h verificou-se que nessa otimização necessita-se de uma unidade de cartucho de membrana a menos que quando se otimiza com a vazão usual, o custo total do arranjo nessa otimização é menor, apesar da recuperação ser muito parecida.

No Gráfico 5.4 mostra-se a variação do custo total contra a recuperação do retentado, onde foram colocados apenas os dados válidos, ou seja, aqueles que as pressões de alimentação estão dentro da condição operacional estabelecida que é $1 \cdot 10^6$ Pa.

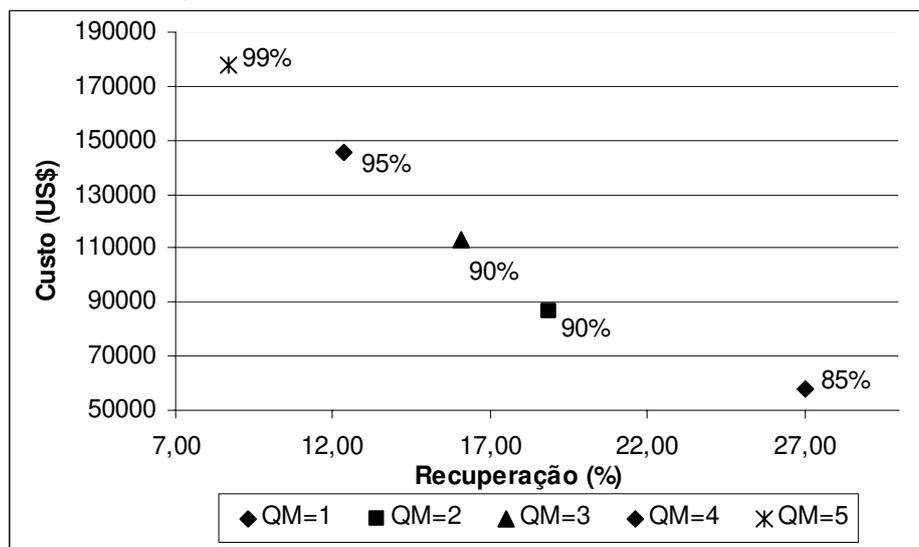


Gráfico 5.4 - Comparação do custo total com a recuperação variando o número de cartuchos de membrana de fibra oca.

O Gráfico 5.4 mostra que conforme aumenta o número de cartuchos de membrana de fibra oca aumenta-se o custo total e com o aumento da pureza aumenta-se também o custo total. Verifica-se também que quanto maior a pureza menor a recuperação, independente do número de cartuchos de membrana de fibra oca.

5.4.2 - Análise de cada etapa do custo total

Analisando cada etapa do custo total em cada pureza, encontrou-se a porcentagem do custo total em cada parte da otimização, verificou-se também esta análise com o aumento do número de cartuchos de membrana de fibra oca.

Lembrando-se que: MC é o custo do módulo de permeação (não incluindo o elemento da membrana) por m^2 , CC é o custo da instalação do compressor, MRC é o custo de recolocação da membrana por m^2 com um tempo de recolocação de três anos, EC é o custo da energia elétrica por kWh.

A Tabela 5.9 mostra a comparação de cada parte do custo total quando a recuperação do nitrogênio é executada otimizando os dois parâmetros: número de cartuchos

de membrana de fibra oca e pressão de alimentação. A vazão de alimentação utilizada para essa otimização é de 12,636 kgmol/h

Tabela 5.9 – Comparação do custo total quando a recuperação de nitrogênio é feita otimizando os dois parâmetros

	<i>MC (%)</i>	<i>MRC (%)</i>	<i>CC (%)</i>	<i>EC (%)</i>	<i>CTC (%)</i>
85%	37,86	12,62	23,48	26,04	49,52
90%	43,13	14,38	19,89	22,60	42,49
95 %	50,38	16,79	15,35	17,48	32,83
99%	47,04	15,68	17,13	20,14	37,27

O custo completo do compressor é a soma de *CC* com *EC*, visto que um é o custo do compressor e o outro é o custo da compressão, portanto iremos colocar a sigla *CTC* para o custo total do compressor. Verificou-se com isso que o custo total na maioria das vezes é determinado na seguinte seqüência crescente: *MRC*, *CTC*, *MC*, ou seja, o custo do módulo de permeação é o maior, enquanto o custo de recolocação da membrana é o menor.

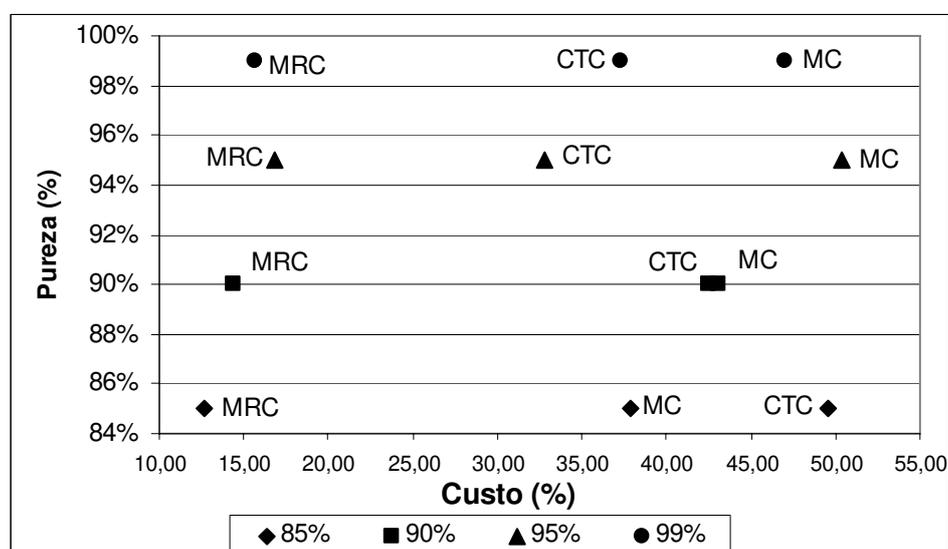


Gráfico 5.5 - Comparação da pureza com a porcentagem do custo total.

O Gráfico 5.5 mostra a comparação da pureza com a porcentagem de cada parte do custo total, fazendo com que verificou-se que o menor custo se concentra na *MRC*, ou seja, custo de substituição da membrana, a maior parte do custo se concentra *MC*, ou seja, custo



do módulo da membrana, isto é válido para as seguintes purezas: 90%, 95% e 99%. Para 85% o maior custo fica com o *CTC*, que é o custo total do compressor.

Adiante é feita a otimização mantendo-se constante o número de cartuchos de membrana de fibra oca e variando a pressão de alimentação. Visto que não existe cartucho de membrana que não seja inteira, para se conseguir todas as purezas estipuladas, o número de cartuchos de membrana de fibra oca foi aumentando dependendo da pureza requerida, devido a isso o número de cartuchos de membrana variou de 1 à 6 quando utilizamos uma vazão de alimentação igual a 12,363 kgmol/h para as seguintes purezas: 85%, 90%, 95 e 99%.

5.4.2.1 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação da usual

Analisando a porcentagem do custo total variando apenas a pressão de alimentação obteve-se os resultados apresentados na Tabela 5.10. Nota-se que quando a otimização da recuperação de nitrogênio é com um único cartucho de membrana a pureza obtida é de 85%, onde a porcentagem do custo total se comporta da seguinte seqüência crescente: *MRC*, *MC* e *CTC*, ou seja, o maior custo é para o custo total do compressor e o menor custo é da membrana, o que de acordo com Robeson (1999) e Baker (2002) está coerente. O custo total do compressor quando se utiliza um único cartucho de membrana é o maior custo da planta e o custo da membrana é o menor.

A única otimização válida para uma pureza de 90% foi conseguida quando se colocou três unidades de cartuchos de membrana, a porcentagem do custo total segue a mesma ordem de quando se consegue a pureza de 95% com quatro unidades de cartuchos de membranas que é a seguinte em ordem crescente de custo total: *MC*, *CTC* e *MRC*, ou seja, o custo dos módulos de membrana é o maior enquanto o custo da membrana é o menor. Pode-se notar que o custo total da adição do módulo da membrana faz com que o custo do compressor seja menor. Este fato poderia mudar caso se mantivesse um único cartucho de membrana e mudasse as propriedades da membrana, como por exemplo, aumentar o valor da seletividade. Essa mudança pode alterar também o tamanho do compressor, ou seja, diminuir o tamanho dele diminuído assim seu custo.

Tabela 5.10 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 12,363kgmol/h

Custo total	MC (%)	MRC (%)	CC (%)	EC (%)	CTC (%)
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			1		
85%	35,29	11,76	24,97	27,97	52,94
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			3		
90%	54,97	18,32	12,69	14,02	26,71
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			4		
95%	58,93	19,64	10,17	11,26	21,43
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			6		
99%	63,28	21,09	7,39	8,23	15,62

A configuração utilizada para se conseguir uma pureza de 99% é quando colocamos seis unidades de cartuchos de membrana no processo. Para essa configuração a porcentagem do custo total é a seguinte em ordem crescente: MC, MRC, CTC, ou seja, o custo dos módulos de membrana é o maior e o custo total do compressor é o menor.

O Gráfico 5.6 mostra a porcentagem do custo total nas purezas de 85%, 90%, 95% e 99%.

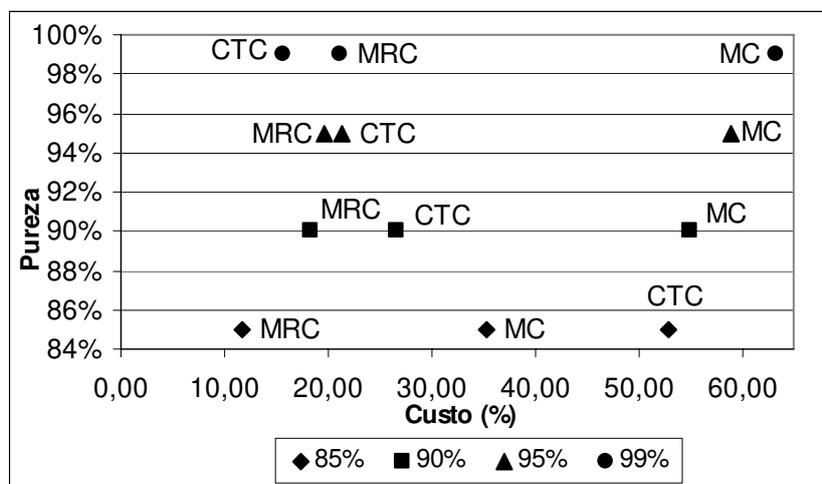


Gráfico 5.6 - Porcentagem do custo total para uma vazão de 12,363kgmol/h.

O Gráfico 5.6 mostra que o custo do módulo da membrana é maior, isso só não é válido para quando a configuração obtida é de única unidade de membrana e o custo da membrana na maioria dos casos é o menor custo.

A vazão utilizada nessas configurações é a da condição operacional estabelecida, para se fazer uma comparação do comportamento de quando se varia a vazão.

A seguir otimizou-se as mesmas purezas com uma vazão 15% a mais da vazão da condição operacional estabelecida.

5.4.2.2 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação com 15% a mais da usual

A porcentagem do custo total quando se aumenta a vazão de alimentação em 15%, ou seja, 14,531 kgmol/h e variando apenas a pressão de alimentação obteve-se os resultados mostrados na Tabela 5.11. Nota-se que quando a otimização da recuperação de nitrogênio é com duas unidades de cartuchos de membrana, a pureza obtida é de 85% onde a porcentagem do custo total se comporta da seguinte seqüência crescente: MRC, CTC e MC, ou seja, o maior custo é para o custo das unidades de cartuchos de membranas e o menor custo é da membrana.

Quando se analisa os resultados com uma pureza de 90% que necessitam de três unidades de cartuchos de membranas para essa separação observa-se que o custo total se comporta da seguinte forma em ordem decrescente: MC, CTC e MRC, ou seja, o custo das unidades de membrana é o maior, assim como o custo da membrana é o menor.

Os resultados para uma pureza de 95%, pode ser tanto para cinco ou seis unidades de cartuchos de membranas, a seqüência obtida em ordem decrescente é MC, MRC e CTC, ou seja, o custo dos módulos de membranas é o maior e o custo total do compressor é o menor. Já para uma pureza de 99% verificou-se que são necessárias oito unidades de cartuchos de membranas no qual a ordem decrescente da porcentagem do custo total

otimizado para esse caso é MC, MRC e CTC, onde o custo das unidades de membranas é o maior e o custo total do compressor é o menor.

Tabela 5.11 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 14,531 kgmol/h

Custo total	MC (%)	MRC (%)	CC (%)	EC (%)	CTC (%)
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			2		
85%	48,20	16,07	16,93	18,81	35,74
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			3		
90%	53,82	17,94	13,25	15,00	28,25
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			5		
95%	60,46	20,15	9,08	10,30	19,38
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			6		
95%	62,81	20,94	7,65	8,61	16,26
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			8		
99%	64,96	21,65	6,25	7,14	13,39

O Gráfico 5.7 mostra de uma maneira mais simples, a porcentagem do custo total pela pureza requerida.

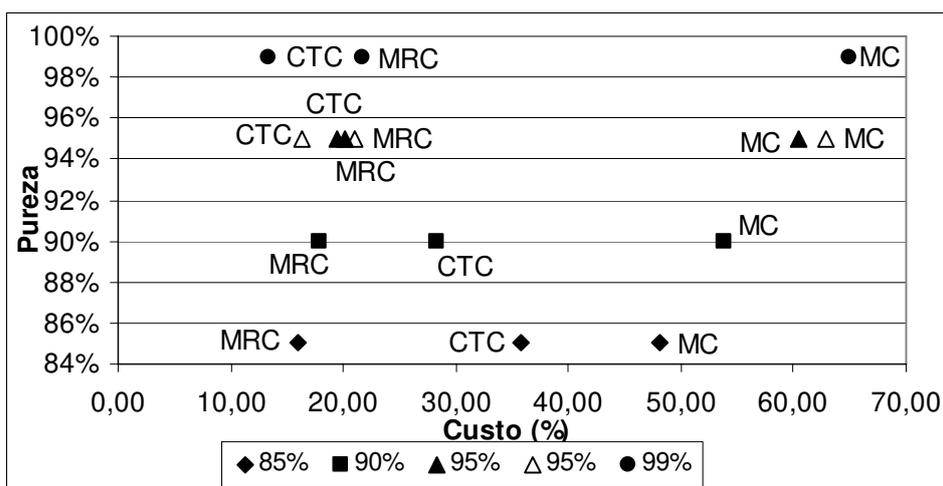


Gráfico 5.7 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 14,5314kgmol/h.

A próxima etapa é diminuir a vazão de alimentação em 15%, ou seja, 10,741 kgmol/h, para verificar o comportamento das partes do custo total, CTC, custo total do compressor; MRC, custo da membrana; MC, custo das unidades de cartuchos de membrana, nas diversas purezas estudadas.

5.4.2.3 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação com 15% a menos da usual

Utilizando uma vazão de alimentação em 15% a menos das condições operacionais estabelecidas, ou seja, 10,741 kgmol/h e variando apenas a pressão de alimentação obteve-se os resultados mostrados na Tabela 5.12. Nota-se que quando a otimização da recuperação de nitrogênio é com uma única unidade de membrana, a pureza obtida é de 85% onde a porcentagem do custo total se comporta da seguinte seqüência crescente: MRC, MC e CTC, ou seja, o maior é o custo total do compressor e o menor custo é da membrana, o que de acordo com Robeson, (1999) e Baker (2002) está coerente. O custo total do compressor quando se utiliza uma única unidade de membrana é o maior custo do arranjo e o custo da membrana é o menor, como se viu anteriormente.

Tabela 5.12 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 10,741 kgmol/h

Custo total	MC (%)	MRC (%)	CC (%)	EC (%)	CTC (%)
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			1		
85%	39,08	13,03	23,13	24,77	47,90
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			2		
90%	51,16	17,05	15,35	16,43	31,78
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			3		
90%	58,75	19,58	10,61	11,06	21,67
Número de cartuchos de membrana de fibra oca			4		
95%	61,49	20,50	8,75	9,26	18,01

Número de cartuchos de membrana de fibra oca		5			
99%	62,96	20,98	7,73	8,33	16,06

Quando a pureza requerida é de 90%, obtiveram-se dois tipos de arranjos que pode satisfazer o processo. As configurações podem ser com duas ou três unidades de cartuchos de membrana, onde a porcentagem do custo total varia em ordem crescente da seguinte forma: MRC, CTC, MC, ou seja, o menor é o custo da membrana e o maior é o dos módulos da membrana.

Já quando a pureza requerida é de 95% necessita-se de um arranjo no qual o módulo possua quatro unidades de cartuchos de membranas e a porcentagem do custo total varia da seguinte forma decrescente: MC, MRC e CTC, ou seja, o maior é o das unidades de cartuchos de membrana enquanto que o menor é o custo total do compressor.

Quando a pureza requerida é 99% para satisfazer o arranjo são necessárias cinco unidades de cartuchos de membranas e a porcentagem do custo total aumenta da mesma forma de quando o arranjo é otimizado para uma pureza de 95% com quatro unidades de cartuchos de membranas.

O Gráfico 5.8 mostra de uma maneira mais simples a cada parte da porcentagem do custo total pela pureza requerida.

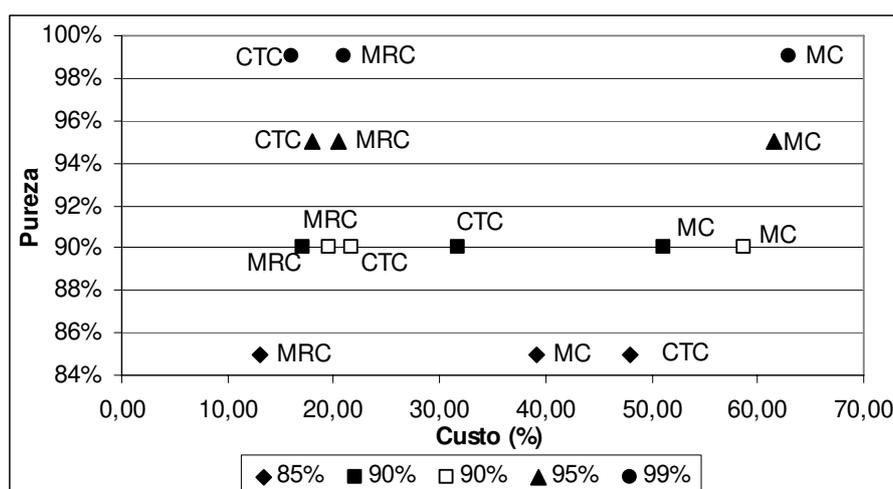


Gráfico 5.8 - Porcentagem do custo total com a vazão de alimentação igual a 10,7406kgmol/h.

A seguir verificou-se no que consiste a composição total do gás do permeado nas purezas de 85%, 90%, 95% e 99%.

5.4.2.4 - Composição da Recuperação de N₂

Com o objetivo de se determinar a composição final do gás depois da separação de nitrogênio, verificaram-se os dados de para cada um dos componentes, em cada otimização e em todas as purezas utilizadas no trabalho, apresentados na Tabela 5.13.

Tabela 5.13 – Composição do gás obtido em função da pureza e vazão de alimentação desejadas.

Pureza	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O
85% ¹	85,01	14,99	$77,38 \cdot 10^{-4}$	$95,87 \cdot 10^{-10}$
90% ¹	91,64	8,36	$74,43 \cdot 10^{-5}$	$20,23 \cdot 10^{-22}$
95% ¹	94,88	5,12	$11,55 \cdot 10^{-5}$	$0,5821 \cdot 10^{-31}$
99% ¹	98,87	1,13	$56,42 \cdot 10^{-8}$	$13,90 \cdot 10^{-51}$
85% + 15% ²	84,97	15,03	$77,71 \cdot 10^{-4}$	$72,34 \cdot 10^{-11}$
90% + 15% ²	90,00	10,00	$14,92 \cdot 10^{-4}$	$59,85 \cdot 10^{-20}$
95% + 15% ²	94,88	5,12	$11,42 \cdot 10^{-5}$	$87,12 \cdot 10^{-33}$
99% + 15% ²	99,01	0,99	$34,74 \cdot 10^{-8}$	$34,00 \cdot 10^{-57}$
85% -15% ³	84,70	15,30	$84,58 \cdot 10^{-4}$	$58,78 \cdot 10^{-10}$
90% -15% ³	89,81	10,19	$16,43 \cdot 10^{-4}$	$17,47 \cdot 10^{-17}$
95% -15% ³	95,11	4,89	$99,48 \cdot 10^{-6}$	$47,83 \cdot 10^{-31}$
99% -15% ³	99,00	1,00	$10,75 \cdot 10^{-8}$	$13,41 \cdot 10^{-49}$

¹ – Vazão de alimentação de 12,636 kgmol/h, ² – Vazão de alimentação de 14,531 kgmol/h, ³ – Vazão de alimentação de 10,741 kgmol/h

A Tabela 5.13 mostra que para os componentes CO₂ e H₂O a porcentagem mostrada não é um valor expressivo por isso pode-se desprezá-los. Com isso verificou-se que a composição do gás depois da separação de N₂ do ar possui apenas N₂ na pureza requerida e sendo a porcentagem restante de O₂.

6 - CONCLUSÕES

Concluiu-se diante dos cálculos apresentados que quando se quer obter uma separação de N_2 do Ar com uma pureza de 85% com uma vazão de 12,636 kgmol/h deve-se utilizar um arranjo de um único cartucho de membrana e o seu custo total tem a seguinte composição em ordem crescente: custo da membrana, custo do módulo da membrana e custo total do compressor.

Quando a vazão é igual a 14,53 kgmol/h deve se utilizar um arranjo com dois cartuchos de membrana e o seu custo total se comporta da seguinte maneira em ordem crescente: custo das membranas, custo total do compressor e custo dos módulos da membrana. Quando se tem uma vazão de alimentação igual a 10,741 kgmol/h deve-se utilizar um arranjo com uma única unidade de cartucho de membrana e o custo total tem o mesmo comportamento de quando a vazão é de 12,636 kgmol/h.

Verificou-se que quando a pureza requerida é de 90% para uma separação de N_2 e quando a vazão de alimentação é igual a 12,636 kgmol/h é recomendado utilizar um módulo que possua três cartuchos de membranas e seu custo total cresce da seguinte forma: custo da membrana, custo total do compressor e custo do módulo de membranas. Quando a separação de N_2 requer uma vazão de alimentação de 14,53 kgmol/h deve-se utilizar um arranjo de três unidades de cartuchos de membranas e o custo total se comporta da mesma maneira que a anterior. Quando a vazão de alimentação é de 10,741 kgmol/h o arranjo recomendado pode ser tanto de duas como de três unidades de cartuchos de membrana e o custo total segue a mesma ordem que quando se utiliza a vazão da condição operacional estabelecida.

A separação de N_2 com uma pureza de 95% e com uma vazão de alimentação igual a 12,636 kmol/h ocorre quando o arranjo possui quatro unidades de cartuchos de membranas e seu custo total segue a seguinte ordem de crescimento: custo da membrana, custo total do compressor e custo do módulo de membranas. Quando se quer essa mesma pureza, mas aumentando-se a vazão de alimentação em 15% verifica-se que seriam necessárias cinco unidades de cartuchos de membranas para que ocorresse essa separação e custo total cresce de forma diferente da anterior sendo: custo total do compressor, custo da



membrana e custo das unidades de cartuchos de membranas. Quando se quer essa mesma pureza, mas com uma vazão de alimentação 15% menor o arranjo necessário seria com quatro unidades de cartuchos de membrana e o custo total crescerá da mesma forma que quando a vazão de alimentação é 14,53 kgmol/h.

Já quando a pureza requerida é de 99% e a vazão de alimentação é de 12,636 kgmol/h verifica-se que é necessária um arranjo de seis unidades de cartuchos de membrana e o custo total segue a seguinte ordem crescente: custo total do compressor, custo das membranas e custo do módulo de membranas. Quando a vazão utilizada é 15% maior que está o arranjo utilizado para se conseguir essa pureza contém oito unidades de cartuchos de membranas e o custo total segue a mesma ordem de quando a vazão é a da condição operacional estabelecida. Utilizando uma vazão de 15% a menos que a da condição operacional estabelecida obteve-se um módulo com cinco unidades de cartuchos de membranas para a separação de N_2 e seu custo total segue a mesma ordem crescente de quando não se diminui a vazão.

Constatou-se que quando se aumenta a pureza, aumenta-se o custo total, aumenta-se o número de cartuchos de membranas e diminui-se a recuperação, como seria de se esperar.

Verificou-se também que quando se utiliza um arranjo com uma única unidade de cartucho de membrana, com a pressão de alimentação dentro da condição operacional estabelecida, o custo do compressor é sempre o maior, independente da vazão testada. Com o aumento do número de cartuchos de membrana de fibra oca utilizadas, o custo das unidades de cartuchos de membranas aumenta muito superando o custo do compressor.

Conclui-se também que depois da separação de N_2 do ar, a composição do gás obtido tem a pureza requerida de N_2 e o restante de O_2 .

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Otimização do material da membrana para que se possa obter uma configuração mais simples para purezas altas.

Otimização de outros tipos de separação de gases como por exemplo separação de H₂.

Otimização de outros tipos de membranas mantendo constante ou variando o tipo de gás.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.*, v. 16, n.4, p. 463-469, June 1977

Aplicações dos gases para embalagem - Nitrogênio (N₂), <http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/gases/index.php3&conteudo=./energia/gases/apliacao.html>, página visitada em: 15/08/2006.

Aplicações dos gases para embalagem - Nitrogênio (N₂), http://www.airliquide.com.br/aaea_age.html, página visitada em: 15/08/2006.

BAKER, R.W. Future directions of membrane gas separation technology, *Membrane Technology*, v. 2001, Issue 138, p. 5-10, October 2001.

BARRER, R.M., BARRIE, J.A., RAMAN, N.K., Solution and Diffusion in silicone rubber: I. A comparison with natural rubber, *Polymer*, v. 3, p. 595-603, 1962.

BIRD, R.B., STEWART, W.E., LIGHTFOOT, E.N., *Transport Phenomena*, New York: Wiley, 1960.

BOLLINGER, W.A., LONG, S.P., METZGER, T.R., Optimizing hydrocracker hydrogen, *CEP*, p.51-57, Maio 1984.

BLAISDELL, C.T., KAMMERMAYER, K., Counter-current and co-current gas separation, *Chem. Eng. Sci.* v. 28, Issue 6, p. 1249-1255, June 1973.

BOUCIF, N., SENGUPTA, A., SIRKAR, K., Hollow fiber gas permeator with countercurrent or cocurrent flow: series solution, *Ind. Eng. Chem Fundam.*, v.25, p.217-228, May 1986.

CARAMELLO, TATIANA PESSETTI, *Modelagem e Simulação de Processos de Separação de Misturas Gasosas Multicomponentes Utilizando Módulos de Membranas de Fibra-Oca*, Universidade Estadual de Campinas, 2002. Tese (Mestrado).

CASTLE, W.F., Air separation and liquefaction: recent developments and prospects for the beginning of the new millennium, *Int. J. Refrigerat.* v.25, p.158-172, Jan 2002.



COKER, D.T., FREEMAN, B.D., FLEMING, G.K., Modeling Multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors. *AIChE Journal*, v. 44, n. 6, p. 1289-1302, June 1998.

DAMASCENO, JOÃO WALKER, Concentração do Suco de Acerola por Osmose Inversa em Módulo Espiral, Universidade Estadual de Maringá, 2001. 98 p. Tese (Mestrado).

FRIEDLANDER, H. Z.; RICKES, R. N. Membrane separation processes. *Chemical Engineering*, v. 73, p. 111 – 116, 1966.

GEANKOPLIS, C.J., Transport process and unit operations, Englewood Cliffs: Prentice-Hall, 1993, 921 p.

GHOSAL, K., FREEMAN, B.D., Gas separation using polymer membranes: an overview, *Poly. Adv. technol.*, n. 5, p.673, 1994

GRAHAM, T., On the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa: I. Action of a Septum of Caoutchouc, *Phil. Mag.*, n. 32, p. 399-439, June 1866.

HABERT, A. C.; BORGES C.P.; NOBREGA R. Processos de Separação com Membranas, Escola Piloto em Engenharia Química, Programa de Engenharia Química, COPPE/UFRJ, 2003.

HENIS, J.M.S., TRIPODI, M. K., A novel approach to gas separations using composite hollow fiber membranes, *Sep. Sci. Tech.* v.15, p.138, 1980.

HWANG, S.T., KAMMERMAYER, K., *Membranes in Separations*, Wiley-Interscience, New York, 1975

KOOKOS, I.K., A targeting approach to the synthesis of membrane networks for gás separations, *Journal of Membrane Science*, v. 208, p.193-202, May 2002.

KOVVALI, A.S., VEMURY, KROVVIDI K.R., KHAN, A.A., Models and analyses of membrane gas permeators, *Journal of membrane Science*, v. 73, p. 1-23, Oct 1992.

KROVVIDI K.R., KOVVALI, A.S., VEMURY, KHAN, A.A., Approximate solutions for gas permeators separating binary mixtures, *Journal of membrane Science*, v. 66 p. 103-118, Feb 1992.

KUESTER, J. L., MIZE, J.H., (1973), *Optimization Techniques with Fortran*, New York, McGraw-Hill.

LI, K., ACHARYA, D.R., HUGHES, R., Membrane gas separation with permeate purging, *Gas. Sep. & Purif.*, v 4, p. 81-86, 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
- MALDONADO, J., Membranas e Processos de Separação. Rio de Janeiro: DEPM/CTM/INT, 1991
- Membranas, http://www.whitemartins.com.br/site/pda/pda_WM036119.jsp, pág. Visitada em: 15/08/2006.
- 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
- Nitrogênio – Aplicações, <http://www.if.ufrj.br/teaching/elem/e00730.html>, pág. visitada em: 15/08/2006.
- ROBESON, L.M., Polymer membranes for gas separation, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.v. 4, p. 549–552, Dec 1999.
- PAN, C.Y., Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes, AIChE Journal, v. 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., v. 13, n. 4, Nov 1974.
- PAN, C.Y., Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane, AIChE Journal, vol 32, n°12, p. 2020-2027, December 1986
- PINNAU, I., FREEMAN, B.D., Formation and Modification of Polymeric Membranes: Overview in Membrane Formation and Modification, ACS Symposium Series n. 744, 1999
- RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S.; Pressure Swing Adsorption, VCH: New York, cap.1, 1994.
- SCOTT, K., Handbook of industrial membranes, Oxford: Elsevier, 1ª 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.
- SPILLMAN, R.W., GRACE, W.R., Economics of gas separation membranes, Chem. Eng. Proc., p. 41-59, Janeiro 1989



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

TALU, O., Polymeric gas separation membranes, <http://www.angelfire.com/me/ozanpage/membrane.html>

WALAWENDER, W. P., STERN, S.A., Analysis of membrane separation parameters. II. Countercurrent and co current flow in a single permeation stage, Sep. Sci., v. 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, Sep 1992

WELLER, S., STEINER, W.A., Engineering aspects of separation of gases: Fractional permeation through membranes, Chem. Eng. Prog. , v. 46, n. 11, p. 585, Nov 1950.