



MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE EQUIPAMENTOS DE PERMEAÇÃO
GASOSA E CONTACTOR POR MEMBRANA PARA REMOÇÃO DE CO₂ DO
GÁS NATURAL EM PLATAFORMAS MARÍTIMAS

Rafael Cypriano Vasconcelos

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

Orientadores: Frederico de A. Kronemberger
Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro
Janeiro de 2023

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE EQUIPAMENTOS DE PERMEAÇÃO
GASOSA E CONTACTOR POR MEMBRANA PARA REMOÇÃO DE CO₂ DO
GÁS NATURAL EM PLATAFORMAS MARÍTIMAS

Rafael Cypriano Vasconcelos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Heloísa Lajas Sanches Fernandes, D.Sc.

Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JANEIRO DE 2023

Cypriano Vasconcelos, Rafael

Modelagem e simulação de equipamentos de permeação gasosa e contactor por membrana para remoção de CO₂ do gás natural em plataformas marítimas/Rafael Cypriano Vasconcelos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2023.

XXVI, 224 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Frederico de A. Kronemberger

Argimiro Resende Secchi

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2023.

Referências Bibliográficas: p. 185 – 195.

1. Permeação gasosa. 2. Contactor por membrana. 3. Remoção de dióxido de carbono. 4. Processamento *offshore* de gás natural. 5. Separação multicomponente. I. de A. Kronemberger, Frederico *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Aos meus avós,
Maria de Lourdes D.
Vasconcelos, e em memória,
Feliciano S. de Vasconcelos,
Deonila D. Cypriano
e Severino Cypriano.*

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pela luz que sempre me guia nos momentos de dificuldades.

Aos meus pais, Carminha e Marcos, por sempre acreditarem em mim. Vocês não imaginam a imensa gratidão que sinto. Obrigado pelo amor, incentivo e apoio.

Aos meus orientadores, Frederico e Argimiro, pela oportunidade, confiança e apoio na elaboração desta dissertação e pelos conhecimentos transmitidos. Vocês foram fundamentais.

Aos demais professores do Programa de Engenharia Química, em especial, aos professores Frederico Tavares, Príamo, Fabio, Papa, Habert e José Carlos. Obrigado pelo empenho nas aulas e dedicação à pesquisa brasileira. Além disso, à professora Heloísa da Escola de Química, grande exemplo de pesquisadora, obrigado pelos ensinamentos desde a época da graduação.

Aos amigos que fiz no PEQ, Mariana, Renato, Carlos, David, Flávia, Laís, Guilherme, Dandarha, Amanda, Alexandre, Neneco, Luan e André. Obrigado por compartilhar as risadas e amenizar a ansiedade. Vocês tornaram meus dias mais leves. Ao monitor “controlador” Sergio, colombiano nato e brasileiro de coração, que me fez enxergar o Brasil com mais carinho depois que vi o seu amor por este país.

Aos meus amigos de longa data, Gabriela, Helena, Lucas, João Pedro, Nathália, Carol, André Luiz, Felipe, Pedro, André e Matheus. Obrigado por me ensinar que a felicidade somente está completa quando temos com quem dividi-la.

Aos amigos do trabalho, Matheus, Cassius, Vinicius, Vincent, Juliana e Gustavo. Obrigado pela compreensão para eu conseguir conciliar as obrigações do serviço e da pesquisa acadêmica. Obrigado especialmente ao Gui que confeccionou diversas figuras desta dissertação.

A Bia, Alex, Fabíola e Marcio. Vocês transformaram a minha vida. Meu eterno agradecimento estará sempre presente em todas as vitórias que eu conquistar.

Por fim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram e fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

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

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE EQUIPAMENTOS DE PERMEAÇÃO
GASOSA E CONTACTOR POR MEMBRANA PARA REMOÇÃO DE CO₂ DO
GÁS NATURAL EM PLATAFORMAS MARÍTIMAS

Rafael Cypriano Vasconcelos

Janeiro/2023

Orientadores: Frederico de A. Kronemberger
Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

Esta dissertação apresenta a modelagem de dois equipamentos baseados na tecnologia de membranas de fibra oca cuja finalidade é a remoção de CO₂ do gás natural: (1) modelo de permeação gasosa e (2) modelo de contactor por membrana com solução aquosa de monoetanolamina. Nas últimas décadas, as tecnologias de membrana voltadas para separação de gases despertaram o interesse do setor industrial como, por exemplo, a produção de óleo oriundo das reservas de pré-sal, o qual envolve o tratamento, em plataformas marítimas, de grande quantidade de gás associado cuja composição de CO₂ chega a atingir cerca de 25%. Neste contexto, investigou-se, através de simulações computacionais, as principais limitações dos equipamentos: os efeitos de plastificação e de molhamento. Além disso, avaliou-se os seguintes parâmetros de desempenho: (1) área de membrana; (2) perda de CH₄; (3) perda de C₂₊; (4) fator de separação CO₂/CH₄; (5) custo energético e (6) rendimento energético. A análise do efeito de plastificação revelou que a hipótese de permeância constante, frequentemente adotada na literatura, pode levar o modelo de permeação a indicar menores valores de área, perda de produto e demanda energética que o processo real. A análise do efeito de molhamento revelou que a porcentagem de molhamento do contactor precisa ser mantida em até 20% a fim de que a sua área seja menor que a área da permeação. Ambos processos possuem vantagens e desvantagens: por causa da menor perda de produto, o contactor atingiu fator de separação de 263 a 10.559 vezes maior que o da permeação. Por outro lado, a permeação teve rendimento energético de 9 a 14 vezes maior porque a etapa de regeneração do líquido absorvente aumenta a demanda energética do contactor.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODELING AND SIMULATION OF GAS PERMEATION AND MEMBRANE CONTACTOR EQUIPMENTS FOR CO₂ CAPTURE FROM NATURAL GAS ON OFFSHORE PLATFORMS

Rafael Cypriano Vasconcelos

January/2023

Advisors: Frederico de A. Kronemberger

Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

This dissertation presents the modeling of two devices based on hollow fiber polymeric membrane technology whose purpose is to remove CO₂ from natural gas: (1) gas permeation model and (2) membrane contactor model with an aqueous solution of monoethanolamine. In the last decades, membrane technologies increased the interest of the industrial sector in gas mixture separation, such as the production of oil from pre-salt reserves, which involves the treatment, on offshore platforms, of large amounts of associated gas whose CO₂ composition can reach around 25%. In this context, the main limitations of each equipment – the plasticization and wetting effects – were investigated through computational simulations and the technological potential using six performance parameters were compared: (1) membrane area; (2) CH₄ loss; (3) C₂₊ loss; (4) CO₂/CH₄ separation factor; (5) energy needed and (6) energy efficiency. The analysis of the plasticization effect showed that the assumption of constant permeance, often assumed in the literature, can lead the permeation model to suggest lower values of the area, product loss, and energy need than the real process needs. The wetting effect analysis showed that the contactor wetting percentage needs to be kept below 20% for its area to be smaller than the permeation one. Both processes have advantages and disadvantages: because of the lower product loss, the contactor achieved a separation factor of 263 to 10.559 times higher than the permeation one. On the other hand, permeation had an energy efficiency of 9 to 14 times higher because the monoethanolamine's regeneration increases the contactor energy needed.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xx
Lista de Acrônimos	xxvi
1 Introdução	1
1.1 Organização do texto	1
1.2 Motivação	4
1.3 Objetivos geral e específicos	6
2 Gás natural: um breve panorama	7
2.1 Conceitos básicos	7
2.2 Participação no cenário mundial	9
2.3 Participação no cenário do Brasil	11
2.3.1 Reservas e produção de gás natural	14
2.3.2 Comércio externo	15
2.3.3 Exploração dos reservatórios de pré-sal	17
3 Permeação gasosa	18
3.1 Fundamentação teórica	18
3.1.1 Panorama histórico	18
3.1.2 Morfologia e transporte de massa	19
3.1.3 Equação de conservação de massa	23
3.1.4 Modelo de sorção-difusão	25
3.1.5 Parâmetros de desempenho	30
3.2 Revisão bibliográfica	33
3.2.1 Metodologia de busca, seleção e análise	33
3.2.2 Avaliação preliminar da revisão bibliográfica	33
3.2.3 Panorama histórico da modelagem	35

3.2.4	Estudos sobre a eficiência de separação	38
3.2.5	Estudos sobre os aspectos econômicos	43
3.3	Modelagem matemática	45
3.3.1	Considerações e hipóteses simplificadoras	45
3.3.2	Balço de massa por componente	47
3.3.3	Varição da pressão	50
3.3.4	Permeância dos componentes	51
3.3.5	Discretização do modelo em volumes finitos	54
3.4	Metodologia	60
3.4.1	Validação do modelo de permeação gasosa	61
3.4.2	Ajuste das equações de permeância	62
3.4.3	Dimensionamento da unidade de permeação	65
3.4.4	Demanda energética da unidade de permeação	69
3.5	Resultados e Discussões	70
3.5.1	Validação do modelo de permeação gasosa	70
3.5.2	Ajuste das equações de permeância	73
3.5.3	Dimensionamento da unidade de permeação	85
3.5.4	Demanda energética da unidade de permeação	100
4	Contactador por membrana	103
4.1	Fundamentação teórica	103
4.1.1	Características do processo	103
4.1.2	Transporte de massa	104
4.1.3	Morfologia das membranas	108
4.2	Revisão bibliográfica	109
4.2.1	Perspectivas e principais desafios da tecnologia	109
4.2.2	Panorama da modelagem matemática	111
4.3	Modelagem matemática	114
4.3.1	Considerações e hipóteses simplificadoras	114
4.3.2	Balço de massa por componente	116
4.3.3	Modelagem do transporte de massa	120
4.3.4	Equilíbrio químico MEA-H ₂ O-CO ₂	131
4.3.5	Discretização do modelo em volumes finitos	135
4.4	Metodologia	140
4.4.1	Análise das resistências de TM do processo	140
4.4.2	Dimensionamento da unidade de contactador	143
4.4.3	Demanda energética da unidade de contactador	145
4.4.4	Comparação das tecnologias de membrana	147
4.5	Resultados e Discussões	147

4.5.1	Análise das resistências de TM do processo	147
4.5.2	Dimensionamento da unidade de contactor	166
4.5.3	Demanda energética da unidade de contactor	174
4.5.4	Comparação das tecnologias de membrana	175
5	Conclusões e Recomendações	180
5.1	Conclusões	180
5.2	Recomendações para trabalhos futuros	184
	Referências Bibliográficas	185
A	Propriedades do sistema	196
A.1	Volume molar de mistura gasosa	196
A.2	Viscosidade de mistura gasosa	198
A.3	Difusividade do CO ₂ em MEA(aq)	200
A.4	Difusividade de MEA em MEA(aq)	203
A.5	Difusividade dos hidrocarbonetos em H ₂ O	205
A.6	Constante de Henry do CO ₂	206
A.7	Constante de Henry dos hidrocarbonetos	210
A.8	Difusividade na mistura multicomponente gasosa	211
B	Distribuição de t de Student	219
C	Matriz de covariância da predição das equações de permeância	221
D	Diâmetro hidráulico do <i>shell side</i>	224

Lista de Figuras

2.1	Representação das principais fontes de gás natural.	8
2.2	Cenário mundial das fontes de energia primária em 2018.	9
2.3	Cenário mundial das fontes de geração de energia elétrica.	10
2.4	Cenário mundial dos consumidores finais de gás natural em 2018 . . .	10
2.5	Oferta e demanda de gás natural no Brasil entre 1970 e 2019.	11
2.6	Cenário nacional em 2019: consumidores finais de gás natural.	12
2.7	Cenário nacional em 2019: energia primária.	12
2.8	Cenário nacional em 2019: (a) Fontes para geração energia elétrica; (b) Fontes para geração de energia elétrica desconsiderando a fonte hidrelétrica	13
2.9	Produção de gás natural no Brasil por localização (mar e terra) entre 2009 e 2018.	14
2.10	Distribuição das reservas provadas de gás natural entre as Unidades da Federação em 2018.	15
2.11	Evolução da importação de gás natural pelo Brasil entre 2009 e 2018.	16
3.1	Esquemático das principais classificações morfológicas das membranas.	20
3.2	Mecanismos de transporte de massa através de membranas.	22
3.3	Representação do módulo de permeação gasosa, do sistema de coor- denadas adotado na modelagem e do volume de controle infinitesimal envolvendo somente uma única fibra oca.	23
3.4	Estrutura morfológica da membrana anisotrópica composta cons- tituída por suporte poroso, multicamada densa e revestimento de proteção.	29
3.5	Número total de publicações obtidas pela metodologia de busca da revisão bibliográfica.	34
3.6	Número de citações das publicações obtidas pela metodologia de busca da revisão bibliográfica.	34

3.7	Representação das cinco principais configurações de escoamento dos modelos de permeação gasosa: (i) mistura perfeita; (ii) mistura perfeita apenas na corrente de baixa pressão; (iii) escoamento transversal; (iv) escoamento co-corrente e (v) escoamento contracorrente.	36
3.8	Volume de controle infinitesimal na região interna e externa.	47
3.9	Discretização dos domínios do retido e permeado em malhas de n_v volumes finitos igualmente espaçados. As setas cinzas e laranjas indicam, respectivamente, o sentido de escoamento da corrente de retido e de permeado. As setas amarelas indicam o escoamento transmembrana.	55
3.10	Esquema de aproximação <i>upwind</i> : (a) para o balanço de massa no retido e (b) para o balanço de massa no permeado.	57
3.11	Unidade de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de permeação gasosa para remoção do contaminante CO ₂	66
3.12	Análise de convergência das variáveis na saída do retido à medida que ocorre o refinamento da malha indo de 10 até 640 volumes finitos.	71
3.13	Módulo do erro relativo entre o resultado obtido pelo modelo desenvolvido e pelos modelos utilizados por Chu e colaboradores no Cenário A.	72
3.14	Módulo do erro relativo entre o resultado obtido pelo modelo desenvolvido e pelos modelos utilizados por Chu e colaboradores no Cenário B.	73
3.15	Comparação entre os experimentos e as Equações 3.39 e 3.40 ($P_{\text{alim}} = 6$ bar).	79
3.16	Comparação entre os experimentos e as Equações 3.39 e 3.40 ($P_{\text{alim}} = 11$ bar).	79
3.17	Comparação entre os experimentos e as Equações 3.39 e 3.40 ($P_{\text{alim}} = 16$ bar).	80
3.18	Qualidade de ajuste da Equação 3.39.	80
3.19	Qualidade de ajuste das Equação 3.40.	81
3.20	Predição da permeância do CO ₂ pela Equação 3.39.	83
3.21	Predição da permeância do CH ₄ pela Equação 3.40.	84
3.22	Predição da seletividade da mistura CO ₂ / CH ₄	85
3.23	Predição da permeância do CO ₂ na faixa de pressão de até 60 atm.	86
3.24	Predição da permeância do CH ₄ na faixa de pressão de até 60 atm.	86
3.25	Dimensionamento do cenário base da unidade de permeação gasosa.	88
3.26	Perfil da pressão parcial de CO ₂ ao longo das correntes de retido e permeado do cenário base da unidade de permeação gasosa.	88
3.27	Perfil da diferença de pressão parcial do CO ₂ (força motriz) nos cenários de dimensionamento do Caso A da unidade de permeação.	89

3.28	Perfil da fração molar de CO ₂ na corrente de retido (produto) nos cenários de dimensionamento do Caso A da unidade de permeação.	90
3.29	Número de vasos de separação, perda de CH ₄ e perda de hidrocarbonetos pesados nos cenários de dimensionamento do Caso A da unidade de permeação.	90
3.30	Perfil da fração molar de CO ₂ na corrente de retido (produto) nos cenários de dimensionamento do Caso B da unidade de permeação.	92
3.31	Número de vasos de separação nos cenários de dimensionamento do Caso B da unidade de permeação e comparação com o Caso A.	93
3.32	Comparação da perda de CH ₄ e C ₂₊ entre os cenários de dimensionamento do Caso A e Caso B da unidade de permeação.	93
3.33	Permeâncias do CO ₂ e CH ₄ obtidas durante o dimensionamento dos cenários dos Casos A e B da unidade de permeação.	95
3.34	Seletividade CO ₂ / CH ₄ obtidas durante o dimensionamento dos cenários dos Casos A e B da unidade de permeação.	96
3.35	Número de vasos de separação nos cenários de dimensionamento dos Casos C e D da unidade de permeação e comparação com os Casos A e B.	98
3.36	Comparação da perda de CH ₄ e C ₂₊ entre os cenários de dimensionamento do Casos A e C da unidade de permeação.	98
3.37	Comparação da perda de CH ₄ e C ₂₊ entre os cenários de dimensionamento do Casos B e D da unidade de permeação.	99
3.38	Demanda energética dos compressores e área de membrana requerida nos cenários de dimensionamento dos Caso B da unidade de permeação	101
3.39	Demanda energética dos compressores e área de membrana requerida nos cenários de dimensionamento dos Casos B e D da unidade de permeação	102
4.1	Transferência de massa no contactor por membrana e representação das resistências de TM em série de acordo com o molhamento.	105
4.2	Transferência de massa no contactor por membrana e representação das resistências de TM em série da operação sem molhamento.	106
4.3	Representação do módulo de contactor por membrana, do sistema de coordenadas adotado na modelagem e do volume de controle infinitesimal envolvendo somente uma única fibra oca.	115
4.4	Posição da interface líquido-gás de acordo com o molhamento.	119
4.5	Constantes de equilíbrio químico K_2 , K_4 e K_5 do sistema CO ₂ -MEA-H ₂ O calculadas, respectivamente, pelas Equações 4.65, 4.66 e 4.67.	134

4.6	Concentração das espécies químicas do sistema CO ₂ -MEA-H ₂ O em equilíbrio químico calculada pelas Equações 4.60 a 4.67.	135
4.7	Discretização dos domínios das correntes de gás e de líquido absorvente em malhas de n_v volumes finitos igualmente espaçados. As setas cinzas e laranjas indicam, respectivamente, o sentido de escoamento da corrente de gás e de líquido. As setas amarelas indicam o escoamento transmembrana.	136
4.8	Unidade de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de contactor por membrana para remoção do contaminante CO ₂	144
4.9	Resultado da resistência global de TM dos componentes (cenário base).148	
4.10	Influência da porcentagem de molhamento sobre o diâmetro da interface líquido-gás e sobre o coeficiente de TM do CO ₂ no líquido e nos poros preenchidos por líquido.	150
4.11	Influência da porcentagem de molhamento sobre as resistências de TM do CO ₂	150
4.12	Porcentagem de cada resistência local de TM do CO ₂ ao variar a porcentagem de molhamento dos poros.	151
4.13	Influência da temperatura do gás e do líquido sobre a resistência global de TM do CO ₂ . As linhas vermelhas destacam a variação do cenário base no qual T _G = 40°C ou T _L = 40°C.	153
4.14	Influência da temperatura do líquido sobre a resistências de TM do CO ₂ (T _G = 40°C).	153
4.15	Porcentagem de cada resistência local de TM do CO ₂ ao variar a temperatura do líquido (T _G = 40°C).	154
4.16	Influência da temperatura do líquido sobre a difusividade e o coeficiente de TM do CO ₂ (T _G = 40°C).	155
4.17	Influência da temperatura do líquido sobre o fator de enriquecimento e os coeficiente de TM do CO ₂ (T _G = 40°C).	156
4.18	Influência da vazão do líquido e do gás sobre a resistência global de TM do CO ₂ . As linhas vermelhas destacam a variação do cenário base no qual a vazão do líquido é igual a 0,33 m ³ /s ou a vazão do gás é igual a 0,33 m ³ /s.	158
4.19	Influência da concentração de MEA sobre as resistências de TM do CO ₂	161
4.20	Porcentagem de cada resistência local de TM do CO ₂ ao variar a concentração de MEA.	161
4.21	Influência da concentração de MEA sobre a difusividade e o coeficiente de TM do CO ₂	162

4.22	Influência da concentração de MEA sobre o fator de enriquecimento e os coeficiente de TM do CO ₂	163
4.23	Influência da concentração de CO ₂ no líquido sobre o fator de enriquecimento.	165
4.24	Influência da concentração de CO ₂ no líquido sobre a resistência global de TM do CO ₂	165
4.25	Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana.	167
4.26	Resultado do dimensionamento da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento.	169
4.27	Perfil do número de vasos de separação e da resistência global de TM do CO ₂ da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento.	169
4.28	Resultado da fração molar de CH ₄ ao final da etapa de dimensionamento ao variar a porcentagem de molhamento	170
4.29	Resultado da perda de CH ₄ ao final da etapa de dimensionamento ao variar a porcentagem de molhamento	171
4.30	Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento e temperatura do líquido.	172
4.31	Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento e CO ₂ <i>loading</i>	173
4.32	Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento e concentração de MEA.	173
4.33	Demanda energética da unidade de contactores	175
4.34	Influência da pressão de permeado sobre os indicadores de desempenho da unidade de permeação gasosa.	176
4.35	Influência do molhamento dos poros sobre os indicadores de desempenho da unidade de contactor por membrana.	177
4.36	Comparação dos indicadores de desempenho das tecnologias de membrana.	178
A.1	Cálculo da viscosidade dinâmica do CO ₂ puro.	200
A.2	Difusividade do CO ₂ em solução aquosa de monoetanolamina (MEA) calculada pela analogia do óxido nitroso.	202
A.3	Difusividade do CO ₂ em solução aquosa de monoetanolamina (MEA) com diferentes concentrações e calculada pela analogia do óxido nitroso.	203

A.4	Difusividade da monoetanolamina (MEA) em solução aquosa de MEA com diferentes concentrações e calculada pela Equação A.17.	204
A.5	Difusividade dos hidrocarbonetos em H ₂ O calculada pela Equação A.18.	206
A.6	Constante de Henry do CO ₂ no sistema MEA–CO ₂ –H ₂ O calculada pela Equação A.20 e considerando: (a) concentração de CO ₂ nula; (b) concentração de MEA igual a 2,00M; (c) temperatura igual a 40°C.	209
A.7	Constante de Henry dos hidrocarbonetos em H ₂ O e calculada pela Equação A.21.	211
A.8	Comparação entre os valores da integral de colisão CO ₂ -CH ₄ obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.	216
A.9	Comparação entre os valores da integral de colisão C ₂ H ₆ -CO ₂ e C ₂ H ₆ -CH ₄ obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.	217
A.10	Comparação entre os valores da integral de colisão C ₃ H ₈ -CO ₂ e C ₃ H ₈ -CH ₄ obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.	217
A.11	Comparação entre os valores da integral de colisão C ₄ H ₁₀ -CO ₂ e C ₄ H ₁₀ -CH ₄ obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.	218

Lista de Tabelas

3.1	Principais unidades das variáveis do modelo de permeação gasosa . . .	28
3.2	Dados de entrada da validação do modelo de permeação	61
3.3	Resultados do ajuste dos parâmetros obtidos pelos testes de sorção dos componentes puros realizado por Saberi e colaboradores para membranas de acetato de celulose.	63
3.4	Ajuste dos parâmetros obtidos pelos testes de permeação de misturas gasosas de CO_2/CH_4 com 70,6% de CO_2 realizado por Saberi e colaboradores.	64
3.5	Composição da corrente de alimentação durante o dimensionamento da unidade de permeação gasosa.	65
3.6	Condições operacionais das correntes e características do módulo de permeação (cenário base).	67
3.7	Pressão das correntes em cada cenário de dimensionamento da unidade de permeação.	68
3.8	Resultado da validação do modelo de permeação gasosa	72
3.9	Resultado da primeira etapa de ajuste da Equação 3.39. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.	74
3.10	Resultado da qualidade da primeira etapa de ajuste da Equação 3.39. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.	74
3.11	Resultado da segunda etapa de ajuste da Equação 3.39. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.	74
3.12	Resultado da qualidade da segunda etapa de ajuste da Equação 3.39. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.	75
3.13	Resultado da terceira etapa de ajuste da Equação 3.39. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.	75
3.14	Resultado da qualidade da terceira etapa de ajuste da Equação 3.39. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.	75

3.15	Resultado da primeira etapa de ajuste da Equação 3.40. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.	76
3.16	Resultado da qualidade da primeira etapa de ajuste da Equação 3.40. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.	76
3.17	Resultado da segunda etapa de ajuste da Equação 3.40. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.	77
3.18	Resultado da qualidade da segunda etapa de ajuste da Equação 3.40. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.	77
3.19	Resultado da terceira etapa de ajuste da Equação 3.40. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.	78
3.20	Resultado da qualidade da terceira etapa de ajuste da Equação 3.40. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.	78
3.21	Comparação entre os parâmetros da Equação 3.39 de permeância do CO ₂ e os valores presentes na literatura	82
3.22	Comparação entre os parâmetros da Equação 3.40 de permeância do CH ₄ e os valores presentes na literatura	82
3.23	Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso A da unidade de permeação.	91
3.24	Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso B da unidade de permeação.	94
3.25	Dados de entrada das pressões e das permeâncias dos cenários do Caso C.	96
3.26	Dados de entrada das pressões e das permeâncias dos cenários do Caso D.	97
3.27	Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso C da unidade de permeação.	99
3.28	Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso D da unidade de permeação.	100
4.1	Composição da corrente de alimentação.	141
4.2	Condições operacionais das correntes e características do módulo do contactor (cenário base).	142
4.3	Cenário base e intervalo de análise das variáveis.	143
4.4	Efeitos das variáveis sobre a resistência global de TM do CO ₂	166
A.1	Propriedades dos componentes presente no <i>plugin</i> VRTherm	198
A.2	Parâmetros dos componentes presente no <i>plugin</i> VRTherm	199
A.3	Propriedades dos hidrocarbonetos CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ e C ₄ H ₁₀	206

A.4	Dados da constante de Henry dos hidrocarbonetos em água nas condições de referência ($H_{i-H_2O}^{REF}$) e do parâmetro a_0	211
A.5	Valores de σ_i (em metros) fornecidos por Hines e Maddox e de σ_{ij} (em metros) determinados pela Equação A.26.	215
A.6	Valores de ε_i (em Joules) fornecidos por Hines e Maddox e de ε_{ij} (em Joules) determinados pela Equação A.27.	215
A.7	Relação de Ω_{ij} com a variável adimensional ($k \cdot T_G / \varepsilon_{ij}$), no qual k é a constante de Boltzmann cujo valor é igual a $1,381E-23 J/K$	215
A.8	Parâmetros da Equação A.28 e qualidade da regressão.	216
B.1	Tabela de distribuição de t de Student com n número de graus de liberdade e nível de significância para o teste bilateral (α).	219
C.1	Matriz de covariância da Equação 3.39 de permeância do CO_2 nos 18 pontos experimentais.	222
C.2	Matriz de covariância da Equação 3.40 de permeância do CH_4 nos 18 pontos experimentais.	223

Lista de Símbolos

A_p	Área de permeação pela membrana, p. 25
A_t	Área da seção transversal ao escoamento, p. 25
$C_{I_{CO_2}}$	Concentração de CO_2 na interface líquido-gás, p. 130
C_{L_i}	Concentração molar de i no líquido, p. 106
D_i	Coefficiente de difusão de i através da estrutura polimérica, p. 26
E_∞	Fator de enriquecimento infinito, p. 129
E_i	Fator de enriquecimento de i , p. 107
E_{CO_2}	Fator de enriquecimento do CO_2 , p. 129
Gz	Número de Graetz, p. 127
H_i	Constante de Henry de i , p. 106
J_i	Fluxo transmembrana de i , p. 25
L	Comprimento da fibra oca, p. 41
L_{mod}	Comprimento do módulo, p. 42
N_{ri}	Fluxo molar radial de i , p. 25
N_{zi}	Fluxo molar axial de i , p. 25
P_P	Pressão total do permeado, p. 27
P_R	Pressão total do retido, p. 27
P_{alim}	Pressão da alimentação, p. 50
$P_{saída-perm}$	Pressão do permeado na saída do módulo, p. 51
P_{in}	Pressão da corrente interna, p. 42

R	Constante universal do gás ideal, p. 107
R	Raio da fibra oca, p. 25
R_e	Raio da região externa no entorno fibra oca, p. 25
S_i	Coefficiente de sorção de i na superfície do material polimérico, p. 26
Sh_{L_i}	Número de Sherwood de i no líquido, p. 126
T_G	Temperatura do gás, p. 107
V_{ML}	Volume da membrana ocupado pelo líquido, p. 120
V_M	Volume total da membrana, p. 120
Δp_i	Diferença de pressão parcial de i através da membrana, p. 26
α_{ij}	Seletividade ideal de i em relação a j , p. 31
$\alpha_{ij}^{\text{real}}$	Seletividade real (ou fator de separação) de i em relação a j , p. 32
β_i	Parâmetro de plastificação de i , p. 53
δ_{MG}	Espessura da região dos poros que está preenchida com gás, p. 128
δ_{ML}	Espessura da região dos poros que está preenchida com líquido, p. 128
\dot{n}_{G_i}	Vazão molar de i no gás, p. 117
$\dot{n}_{G_{\text{alim}_i}}$	Vazão molar de i na alimentação do gás, p. 118
\dot{n}_{L_i}	Vazão molar de i no líquido, p. 117
$\dot{n}_{L_{\text{alim}_i}}$	Vazão molar de i na alimentação do líquido, p. 118
\dot{n}_{P_i}	Vazão molar de i no permeado, p. 32
\dot{n}_{R_i}	Vazão molar de i no retido, p. 48
\dot{n}_{alim_i}	Vazão molar de i na alimentação, p. 32
\dot{v}_{in}	Vazão volumétrica da corrente interna, p. 42
$\eta_{\text{compressor}}$	Eficiência do compressor, p. 69

\mathbb{D}	Coeficiente de dispersão da mistura, p. 25
\mathbb{D}_{G_i}	Difusividade de i no gás, p. 124
\mathbb{D}_{L_i}	Difusividade de i no líquido, p. 126
$\mathbb{D}_{L_{MEA}}$	Difusividade do MEA no líquido, p. 130
\mathbb{D}_{MG_i}	Difusividade de i nos poros preenchidos com gás, p. 128
\mathbb{D}_{ML_i}	Difusividade de i nos poros preenchidos com líquido, p. 128
\mathbb{K}_i	Coeficiente global de TM de i , p. 29
\mathbb{K}_{ref-i}	Coeficiente de referência global de TM de i , p. 122
\mathbb{K}_{p_i}	Coeficiente global de TM de i operando com molhamento parcial, p. 108
\mathbb{K}_{t_i}	Coeficiente global de TM de i operando com molhamento total, p. 108
M	Porcentagem de molhamento da membrana, p. 120
P_i	Permeância de i , p. 27
\mathbb{R}_{G_i}	Resistência de TM do i na fase gás, p. 123
\mathbb{R}_{L_i}	Resistência de TM do i na fase líquida, p. 124
\mathbb{R}_{MG_i}	Resistência de TM do i nos poros preenchidos com gás, p. 123
\mathbb{R}_{ML_i}	Resistência de TM do i nos poros preenchidos com líquido, p. 124
\mathbb{R}_{global_i}	Resistência global de TM de i , p. 30
\mathcal{P}_i	Permeabilidade de i pela membrana, p. 26
C_p	Capacidade calorífica à pressão constante, p. 69
C_v	Capacidade calorífica à volume constante, p. 69
D_{0_i}	Difusividade do componente puro i pela membrana, p. 53
F_i	Fator de imobilização de i , p. 53
Ha	Número de Hatta, p. 129
N	Número de estágio de compressão, p. 69

Re	Número de Reynolds, p. 125
Sc _i	Número de Schmidt de <i>i</i> , p. 125
Sh _{G_i}	Número de Sherwood de <i>i</i> no gás, p. 124
T _L	Temperatura do líquido, p. 129
W _{compressor}	Potência do compressor, p. 69
X _{CO₂}	CO ₂ <i>loading</i> , p. 132
b _i	Constante de afinidade das cavidades por <i>i</i> , p. 53
k _{D_i}	Coefficiente de solubilidade de <i>i</i> da lei de Henry, p. 53
C' _{H_i}	Constante de saturação das cavidades por <i>i</i> , p. 53
μ	Viscosidade dinâmica do fluido, p. 125
μ _{in}	Viscosidade dinâmica da corrente interna, p. 42
φ _{R_i}	Coefficiente de fugacidade de <i>i</i> nas condições do retido, p. 53
ρ	Massa específica do fluido, p. 125
τ _M	Tortuosidade da membrana, p. 128
θ	Densidade de empacotamento, p. 42
ε _M	Porosidade da membrana, p. 128
ν	Viscosidade cinemática do fluido, p. 125
c _i	Concentração molar de <i>i</i> , p. 25
d	Diâmetro da fibra oca, p. 41
d _h	Diâmetro hidráulico, p. 125
d _x	Diâmetro de referência, p. 127
d _{Gln}	Média logarítmica dos diâmetros <i>d_{int}</i> e <i>d_{out}</i> , p. 108
d _{Lln}	Média logarítmica dos diâmetros <i>d_{int}</i> e <i>d_{in}</i> , p. 108
d _{mod}	Diâmetro do módulo, p. 42
d _{int}	Diâmetro da interface líquido-gás, p. 108

d_{in}	Diâmetro interno da fibra oca, p. 42
d_{ln}	Média logarítmica dos diâmetros d_{in} e d_{out} , p. 108
d_{out}	Diâmetro externo da fibra oca, p. 48
f_i	Fugacidade de i na corrente de alta pressão (retido), p. 53
i	Índice de referência do componente, p. 25
j_i	Vazão molar transmembrana de i , p. 26
k_{G_i}	Coefficiente de TM de i no gás, p. 107
$k_{GCO_2}^{ext}$	Coefficiente de TM do gás e da membrana combinado, p. 130
k_{L_i}	Coefficiente de TM de i no líquido, p. 107
$k_{LCO_2}^{ext}$	Coefficiente de TM do líquido e da membrana combinado, p. 130
k_{MG_i}	Coefficiente de TM de i nos poros preenchidos com gás, p. 121
k_{ML_i}	Coefficiente de TM de i nos poros preenchidos com líquido, p. 121
k_{M_i}	Coefficiente de TM de i pelos poros da membrana, p. 107
k_r	Constante da reação irreversível de segunda ordem entre CO_2 e MEA, p. 129
l	Espessura da fibra oca, p. 26
n_f	Número de fibras ocas por módulo, p. 41
p_{G_i}	Pressão parcial de i no gás, p. 106
p_{LG_i}	Pressão parcial de i na interface líquido-gás, p. 107
p_{MG_i}	Pressão parcial de i na interface membrana-gás, p. 107
r	Comprimento radial, p. 25
t	Dimensão temporal, p. 25
v	Velocidade do fluido, p. 125
v_z	Velocidade axial do fluido, p. 25
x	Comprimento característico, p. 124

y_{Pi}	Fração molar de i no permeado, p. 27
y_{Ri}	Fração molar de i no retido, p. 27
y_{alim_i}	Fração molar de i na alimentação, p. 32
z	Comprimento axial, p. 25

Lista de Acrônimos

ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica, p. 16
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, p. 5
BEN	Balço Energético Nacional, p. 11
CAGR	<i>Compound annual growth rate</i> ou Taxa de crescimento anual composta, p. 19
CAPEX	<i>Capital expenditure</i> , p. 39
CPTP	Condição padrão de temperatura e pressão, p. 28
GNL	Gás natural liquefeito, p. 16
GNV	Gás natural veicular, p. 11
GPU	<i>Gas permeation unit</i> ou Unidade de permeação gasosa, p. 28
IEA	<i>International Energy Agency</i> , p. 9
OPEX	<i>Operational expenditure</i> , p. 43
PP	Polipropileno, p. 109
PSA	<i>Pressure swing adsorption</i> , p. 4
PTFE	Politetrafluoretileno, p. 109
PVDF	Fluoreto de polivinilideno, p. 109
STP	<i>Standard temperature and pressure</i> , p. 28
TM	Transporte de massa, p. 2
UEP	Unidade Estacionária de Produção, p. 17

Capítulo 1

Introdução

1.1 Organização do texto

Esta dissertação foi estruturada em cinco capítulos:

- Capítulo 1 – Introdução;
- Capítulo 2 – Gás natural: um breve panorama;
- Capítulo 3 – Permeação gasosa;
- Capítulo 4 – Contactador por membrana;
- Capítulo 5 – Conclusão.

O **Capítulo 1** apresenta uma introdução ao tema, explica as principais motivações da pesquisa, discute os assuntos abordados e delimita os principais objetivos da dissertação.

Em seguida, o **Capítulo 2** apresenta um breve panorama sobre o combustível gás natural: (i) aborda os conceitos básicos de sua classificação e discute sobre o contexto histórico da evolução tecnológica que permitiu a exploração de reservatórios conhecidos como “não convencionais”; (ii) apresenta como ocorreu o aumento da utilização deste combustível no cenário mundial; (iii) além disso, destaca a sua participação no cenário brasileiro, no qual disserta sobre a quantidade de reservas e de produção nacional e sobre a dinâmica do comércio externo ao longo dos últimos vinte anos e (iv) por fim, apresenta as características da exploração das reservas de pré-sal no litoral do Brasil.

Os dois capítulos seguintes são destinados a detalhar e examinar as tecnologias de membranas focadas na separação de misturas gasosas – com destaque à remoção de CO₂ durante o tratamento de gás natural. O **Capítulo 3** aborda o processo de permeação gasosa e é dividido em cinco seções: a **Seção 3.1** apresenta a fundamentação teórica dos processos com membrana no qual: (i) aborda o panorama

histórico e as principais descobertas que permitiram a comercialização e desenvolvimento industrial dos módulos de permeação gasosa; (ii) evidencia as características morfológicas e de transporte de massa (TM) que são pontos fundamentais para a escolha adequada das membranas para cada processo de separação; (iii) em seguida, apresenta o desenvolvimento matemático da equação de conservação de massa que é a base para a modelagem dos equipamentos; (iv) aprofunda no modelo de sorção-difusão voltado para modelagem dos módulos de permeação gasosa e (v) destaca os principais parâmetros utilizados para caracterizar o desempenho e eficiência dos equipamentos.

Após discutir os principais assuntos necessários para compreensão da tecnologia de membranas, a **Seção 3.2** apresenta os detalhes da revisão bibliográfica utilizada para construção do embasamento teórico da dissertação e para avaliar as principais lacunas na literatura que podem servir de oportunidades a serem exploradas durante o desenvolvimento da pesquisa. O foco da revisão foi a análise dos modelos matemáticos de equipamentos de permeação gasosa destinados a remoção de CO_2 . Os principais pontos abordados da revisão da literatura foram: (i) o panorama histórico desde 1950 dos modelos de permeação gasosa; (ii) a comparação dos principais resultados envolvendo os parâmetros de fabricação dos módulos, os parâmetros operacionais do processo e seus efeitos sobre a eficiência dos equipamentos e (iii), também, a identificação das variáveis que mais afetam a viabilidade econômica do processo.

A **Seção 3.3** detalha o desenvolvimento do modelo de permeação gasosa: (i) primeiramente, são expostas as considerações e hipóteses simplificadoras que serviram de base para a construção do modelo matemático; (ii) depois, apresenta as etapas para obtenção do sistema de equações que descreve o balanço de massa por componente e a variação de pressão da corrente de permeado ao longo do comprimento do equipamento de permeação gasosa. Além disso, a seção detalha como o efeito de plastificação causado pela presença do poluente CO_2 afeta o cálculo da permeância dos componentes; (iii) por último, apresenta a técnica de volumes finitos utilizada para discretizar a coordenada axial com a intenção de transformar o sistema de equações diferenciais em um sistema de equações algébricas.

Depois do desenvolvimento e implementação computacional do modelo de permeação gasosa, a **Seção 3.4** apresenta a metodologia utilizada nos conjuntos de simulações. Em seguida, a **Seção 3.5** expõe a discussão dos resultados obtidos a cerca da viabilidade técnica da tecnologia de permeação gasosa na remoção de CO_2 do gás natural. As duas Seções 3.4 e 3.5 apontam, respectivamente, a metodologia e os resultados sobre: (i) a validação do modelo com dados da literatura; (ii) o ajuste dos parâmetros das equações de permeância de CO_2 e CH_4 a fim de mensurar o efeito da plastificação da membrana; (iii) a análise do cenário de projeto com o di-

menção da unidade de permeação e (iv) a estimativa da demanda energética do processo.

Após finalizar a análise dos resultados da unidade de permeação gasosa, o **Capítulo 4** aborda o processo de contactor por membrana e também é dividido em cinco seções com estrutura similar ao capítulo anterior: a **Seção 4.1** é destinada a fundamentação teórica e aborda: (i) as características básicas do processo e sua diferença em relação a permeação gasosa; (ii) as características do TM e a sua modelagem; (iii) as principais características morfológicas das membranas utilizadas nos contactores.

Em seguida, a **Seção 4.2** discute a revisão bibliográfica das publicações sobre contactores por membrana e aponta: (i) as perspectivas e os principais desafios que precisam ser superados no cenário atual, visto que esta tecnologia ainda é considerada como emergente e se encontra na etapa de pesquisa e desenvolvimento; (ii) o atual estágio da modelagem dos contactores, apresenta as principais abordagens empregadas e avalia os principais resultados da literatura.

A **Seção 4.3** detalha o desenvolvimento do modelo de contactor por membrana: (i) inicialmente, são apresentadas as considerações e hipóteses simplificadoras; (ii) em seguida, mostra quais foram as etapas de para obtenção do sistema de equações que descreve o balanço de massa por componente ao longo do equipamento de contactor por membrana; (iii) além disso, a seção detalha como o percentual de molhamento dos poros da membrana afeta a eficiência do TM do equipamento; (iv) apresenta detalhadamente as correlações utilizadas para determinar os coeficientes de TM dos componentes; (v) apresenta a modelagem do equilíbrio químico envolvendo o CO_2 e o líquido absorvente; (vi) por último, apresenta o procedimento de discretização da coordenada axial utilizando a técnica de volumes finitos a fim de transformar o sistema de equações diferenciais em um sistema de equações algébricas.

Depois do desenvolvimento e implementação computacional do modelo de contactor por membrana, a **Seção 4.4** apresenta a metodologia utilizada nos conjuntos de simulações. Em seguida, a **Seção 4.5** expõe a discussão dos resultados obtidos a cerca da viabilidade técnica da tecnologia de contactor por membrana na remoção de CO_2 do gás natural. As duas Seções 4.4 e 4.5 apontam, respectivamente, a metodologia e os resultados sobre: (i) a avaliação da resistência global de TM dos componentes e a influência de determinadas variáveis do sistema; (ii) a análise do cenário de projeto com o dimensionamento da unidade de contactor; (iii) a estimativa do custo energético do processo e, (iv) por fim, compara as duas tecnologias de membrana pela avaliação de seis indicadores de desempenho: (1) a área de membrana necessária para atingir as metas estipuladas durante o projeto da unidade; (2) a quantidade de perda de CH_4 ; (3) a quantidade de perda dos hidrocarbonetos C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} – representados como C_{2+} ; (4) a demanda energética da uni-

dade e (5) o rendimento energético que é definido como sendo a razão da quantidade de gás natural obtido pela demanda energética da unidade.

Após finalizar a análise dos resultados da unidade de contactor por membrana e comparar as duas tecnologias de membrana, o **Capítulo 5** de conclusão encerra a dissertação e: (i) faz uma ponderação acerca dos resultados discutidos nas partes anteriores; (ii) aponta as principais conclusões sobre o potencial das tecnologias de membranas e (iii) finaliza o trabalho com recomendações de pesquisas para trabalhos futuros.

1.2 Motivação

Nas últimas décadas, o desenvolvimento de tecnologias para redução da emissão de gases poluentes ganhou destaque significativo – tanto na comunidade científica quanto no setor industrial –, principalmente, por causa dos alertas de mudança climática a nível global. Essa preocupação é uma consequência direta do período conhecido como segunda revolução industrial que foi marcado pela substituição do carvão pelo petróleo como principal fonte da matriz energética mundial e que, consequentemente, promoveu grandes mudanças nos setores social, econômico e financeiro durante meados da primeira metade do século XIX até o início da Segunda Guerra Mundial em 1939.

Por muitos anos, o gás natural oriundo das reservas de petróleo foi considerado um subproduto indesejado porque a sua presença encarecia economicamente o processo devido à necessidade de maiores despesas na exploração do reservatório. Porém, à medida que a tecnologia de exploração e produção do petróleo era aperfeiçoada, maior era o destaque que o gás natural recebia como fonte energética. Além disso, ao longo da segunda metade do século XX, movimentos ambientalistas começaram a promover discussões à cerca de diversas questões ambientais, levando a maior consciência da importância de políticas de preservação ambiental. Atualmente, diversos países discutem mudanças que possibilitem a transição energética de uma matriz baseada em combustíveis fósseis para uma voltada na geração de energia por fontes renováveis. Nesta conjuntura, o gás natural passou a ser considerado uma fonte estratégica para esta transição porque, embora seja um combustível fóssil, a sua queima emite, respectivamente, em torno de 27% e 44% menos CO_2 que a queima do petróleo e a do carvão.

Desta maneira, esta tendência incentivou a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias capazes de aumentar a viabilidade da exploração do gás natural. Em relação a remoção do poluente CO_2 , os primeiros processos que se estabelecerem comercialmente foram as tecnologias de absorção física, absorção química, adsorção (PSA – *pressure swing adsorption*) e separação criogênica. Todavia, esses processos – que

ficaram conhecidos como tecnologias convencionais – necessitam de altos investimentos e apresentam diversas dificuldades operacionais. Por causa disso, o mercado continuou promovendo o desenvolvimento de novas tecnologias não convencionais que tivessem vantagens econômicas. Uma dessas alternativas foi a tecnologia de membrana voltada na separação de misturas gasosas que, a partir da década de 1980, despertou o interesse industrial por causa de sua simplicidade de operação, manutenção e tamanho reduzido quando comparado com os processos convencionais.

Em relação ao cenário brasileiro, apesar de suas particularidades, o país apresentou a mesma tendência de mudança da matriz energética que ocorria no cenário mundial. E, em 2007, o Brasil alcançou posição estratégica com maior relevância devido às descobertas das reservas de pré-sal com elevada relação de gás por óleo. Desta forma, o país passou a incentivar ainda mais o desenvolvimento das tecnologias não convencionais de membranas, pois: (i) de acordo com a determinação da Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), para o gás poder ser comercializado no Brasil a composição de CO_2 deve ser no máximo 3% em mol, contudo, o gás natural oriundo do pré-sal pode atingir uma composição de CO_2 de 25%; (ii) o uso de processos convencionais exige que o gás natural não tratado seja transportado até a costa para poder ser processado, contudo, isto inviabiliza a armazenagem do poluente após sua remoção, por outro lado, (iii) os processos com membrana permitem que o tratamento do gás natural ocorra diretamente na plataforma marítima (*offshore*) e que a corrente rica de CO_2 seja reinjetada no próprio reservatório e, desta forma, mantém a pressão do poço e, ao mesmo tempo, estabelece um destino final para a armazenagem do poluente.

Ao longo das últimas décadas, dois processos com membranas alcançaram maior destaque para remoção de CO_2 de misturas gasosas: (i) a tecnologia de permeação gasosa – que atualmente, embora tenha determinadas limitações, já se encontra estabelecida comercialmente no setor industrial – e (ii) a tecnologia de contactores por membrana – que, embora ainda esteja na fase de pesquisa e desenvolvimento, possui promissores indicadores de desempenho. A principal limitação do processo de permeação gasosa é o efeito conhecido como plastificação da membrana no qual a interação das moléculas do CO_2 causa a modificação da estrutura polimérica do material da membrana e reduz consideravelmente a eficiência de separação dos módulos de permeação.

Portanto, inteirado sobre a relevância do tema tanto para a comunidade científica e para o setor industrial quanto, principalmente, para o setor social, esta dissertação propõe o desenvolvimento e implementação computacional dos modelos matemáticos das tecnologias não convencionais de permeação gasosa e contactores por membrana e, em seguida, a simulação, avaliação e comparação da etapa de remoção de CO_2 em duas unidades de processamento de gás natural utilizando exclusivamente uma

das tecnologias de membrana. Além disso, propõe-se investigar qual o impacto que as principais limitações de cada processo – (i) o efeito de plastificação nos equipamentos de permeação e (ii) o efeito de molhamento dos poros das membranas nos equipamentos de contactores – acarretam no dimensionamento da unidade de tratamento. Por fim, a dissertação espera contribuir com métricas que indiquem se realmente os contactores possuem potencial tecnológico capaz de superar o processo já estabelecido de permeação gasosa.

1.3 Objetivos geral e específicos

O objetivo geral desta dissertação foi:

- Comparar os parâmetros de desempenho do processo de remoção de CO_2 do gás natural utilizando duas tecnologias de membrana: (1) permeação gasosa, que já está estabelecida comercialmente no setor industrial, e (2) contactor por membrana, que se encontra na fase de pesquisa e desenvolvimento.

E os objetivos específicos foram:

- Desenvolvimento dos modelos matemáticos de permeação gasosa e contactor por membrana;
- Implementação dos modelos matemáticos em *software* de simulação;
- Avaliar o impacto de determinadas condições operacionais e do efeito de plastificação da membrana nos equipamentos de permeação gasosa e no dimensionamento da unidade de processamento de gás natural;
- Avaliar o impacto de determinadas condições operacionais e do efeito de molhamento dos poros nos equipamentos de contactores por membrana e no dimensionamento da unidade de processamento de gás natural;
- Por meio de parâmetros de desempenho, comparar as duas unidades de processamento de gás natural e suas respectivas tecnologias de membrana.

Capítulo 2

Gás natural: um breve panorama

2.1 Conceitos básicos

O gás natural é uma mistura que, nas condições atmosféricas normais, encontra-se no estado gasoso e que é composto por hidrocarbonetos, com predominância de metano e, em menores proporções, de etano e hidrocarbonetos pesados. Além disso, dependendo do processo de formação e das condições naturais do reservatório, o gás pode apresentar uma composição variada de não hidrocarbonetos, como gás carbônico, nitrogênio, água, ácido clorídrico, gás sulfídrico, compostos de enxofre e outros componentes [1, 2] As principais classificações utilizadas para identificar o gás natural levam em consideração a sua origem nos reservatórios geológicos, que são formados por rochas porosas capazes de reter o gás [3]:

- Gás convencional:
 - (i) Associado
 - (ii) Não associado
- Gás não convencional:
 - (i) Reservatórios profundos (*deep gas*)
 - (ii) Reservatórios em águas profundas (*deep water*)
 - (iii) Reservatórios de baixa permeabilidade (*tight gas*)
 - (iv) Gás de xisto (*shale gas*)
 - (v) Gás de carvão (*coalbed methane*)
 - (vi) Zonas geopressurizadas (*geopressurized zones*)
 - (vii) Reservatórios de hidratos de metano (*methane hydrates*)

A Figura 2.1 apresenta de maneira esquemática a localização geológica das principais classificações de reservatórios. O gás natural convencional é aquele encontrado: (i) na forma associada – junto com o petróleo, podendo estar dissolvido ou como em uma camada acima do óleo – e (ii) na forma não associada – livre de petróleo e de água [1, 3]. Na forma não associada, o foco do processo é a produção direta do gás natural enquanto que na forma associada, normalmente, primeiro a preferência é a produção do óleo e, em seguida, do gás [1].

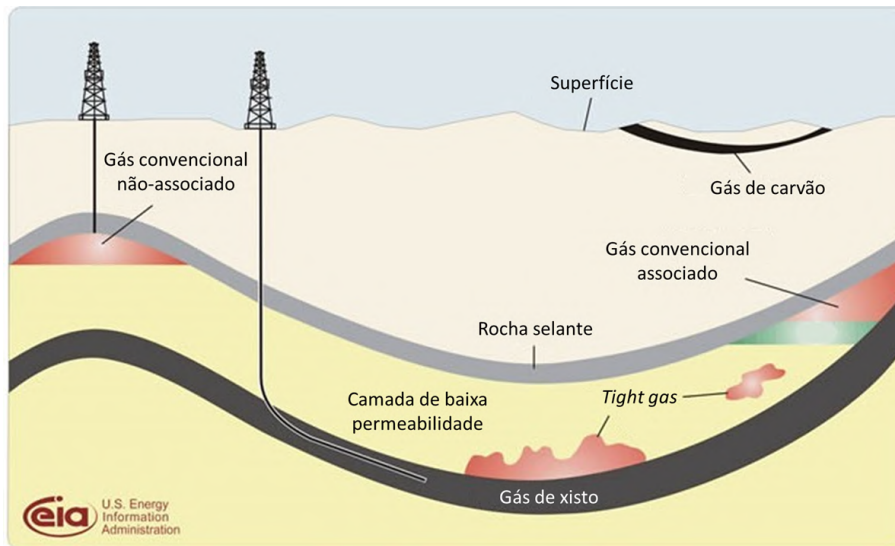


Figura 2.1: Representação das principais fontes de gás natural (Adaptado de: [4]).

A denominação convencional e não convencional representa uma classificação que, historicamente, está atrelado com a dificuldade de extração. O acesso ao gás de reservatórios não convencionais é considerado mais difícil e por causa disso, geralmente, possui menor atração econômica. Entretanto, essa classificação tem se tornado cada vez mais imprecisa, pois o avanço do conhecimento geológico e da tecnologia disponível têm aumentado o percentual de extração de gás não convencional, tornando-o uma importante fonte de suprimento [3].

O termo gás natural não convencional engloba: (i) o *deep gas* localizado em reservatórios profundos de, aproximadamente, 4.500 metros de profundidade; (ii) O *deep water* em reservatórios abaixo de lâminas d'água de pelo menos 400 metros; (iii) O *tight gas* em reservatórios de baixa permeabilidade, que para sua produção necessitam de técnicas específicas como acidificação e construção de poços horizontais e multilaterais; (iv) O gás de xisto (*shale gas*) presente em depósitos de xisto; (v) O gás de carvão (*coalbed methane*) armazenado, por adsorção, em camadas de carvão; (vi) Gás natural oriundo de zonas geopressurizadas, regiões subterrâneas entre 3.000 e 7.600 metros que estão sob pressões mais elevadas que as esperadas para a sua profundidade; (vii) O gás de metano oriundo de reservas de hidrato de metano [3].

2.2 Participação no cenário mundial

O consumo mundial de gás natural tornou-se mais intenso a partir dos anos 80 e foi o combustível fóssil que registrou o maior crescimento no mundo. Entretanto, por muito tempo, desde o século XIX, o gás natural era considerado subproduto indesejável pois, quando encontrado associado ao petróleo, encarecia as atividades de prospecção de exploração do óleo, uma vez que exigia uma série de procedimentos adicionais de segurança [2].

Recentemente, de acordo com dados da *International Energy Agency* (IEA), no cenário mundial em 2018, o gás natural ocupou a terceira posição das principais fontes de oferta de energia primária, com total de 3,26 milhões de ktoe¹, abaixo do carvão com 3,84 milhões de ktoe e do petróleo com 4,50 milhões de ktoe [5] (Figura 2.2). Em relação à geração de energia elétrica, no cenário mundial em 2018, o gás natural ocupou a segunda posição com total de 6,15 milhões de GWh, abaixo somente do carvão com 10,16 milhões de GWh [5] (Figura 2.3).

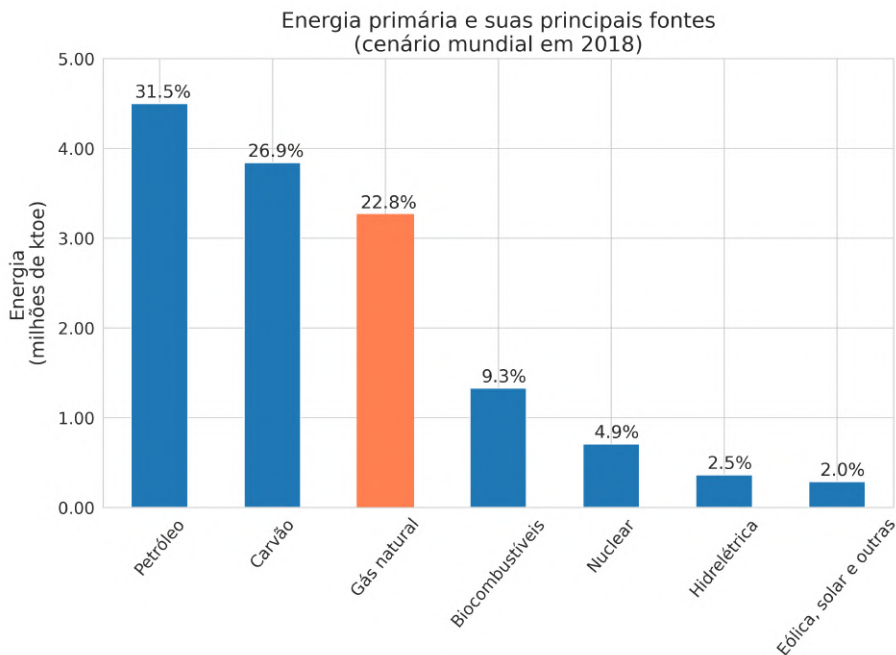


Figura 2.2: Cenário mundial das fontes de energia primária em 2018 (Figura de autoria própria com dados obtidos em [5]).

O gás natural é utilizado, principalmente, como combustível para geração de energia elétrica em diferentes setores econômicos: industrial, residencial, serviços comerciais e públicos, transportes, entre outros. No cenário mundial, os principais

¹ ktoe (quilotonelada de óleo equivalente) ou ktep (quilotonelada equivalente de petróleo) é a unidade de energia que equivale ao calor liberado pela combustão de uma quilotonelada de petróleo cru.

consumidores finais são os setores industrial e residencial, como pode ser observado na Figura 2.4 [5]. Além disso, o gás natural possui a vantagem de produzir a menor emissão de poluentes durante toda sua cadeia produtiva, comparado com os demais combustíveis fósseis [6].

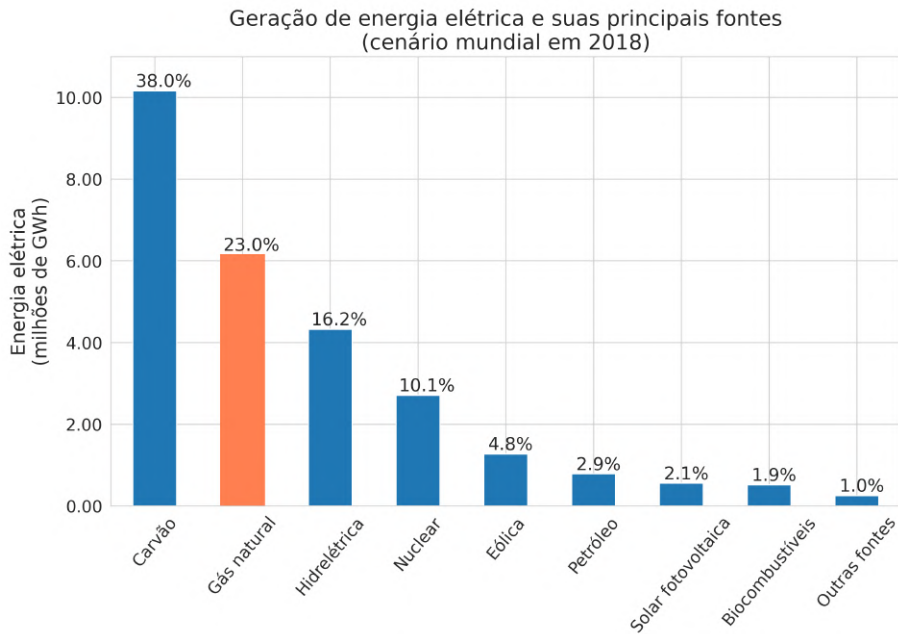


Figura 2.3: Cenário mundial das fontes de geração de energia elétrica. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [5]).

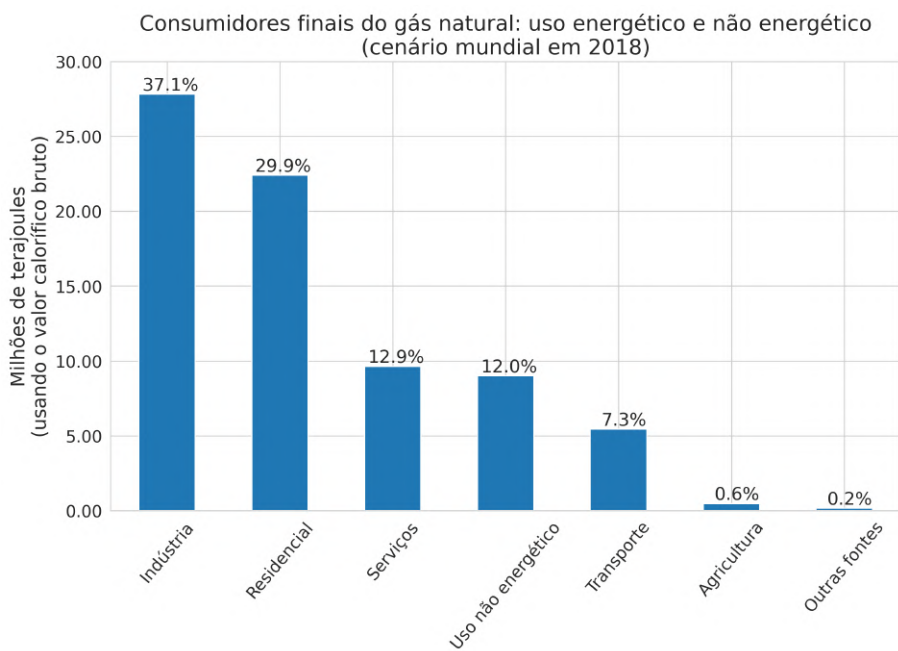


Figura 2.4: Cenário mundial dos consumidores finais de gás natural em 2018. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [5])

2.3 Participação no cenário do Brasil

A evolução da matriz energética no Brasil revela a importância de desenvolver atividades de exploração e produção de gás natural, uma vez que seguindo a tendência do cenário mundial, o consumo de gás natural no Brasil atingiu um elevado crescimento nas últimas décadas. De acordo com dados do Balanço Energético Nacional (BEN), o consumo total de gás natural² no país aumentou de 1,08 a 36,76 bilhões de m³ de 1980 a 2019, com um ponto de máximo de 43,23 bilhões de m³ em 2014 (Figura 2.5) [7].

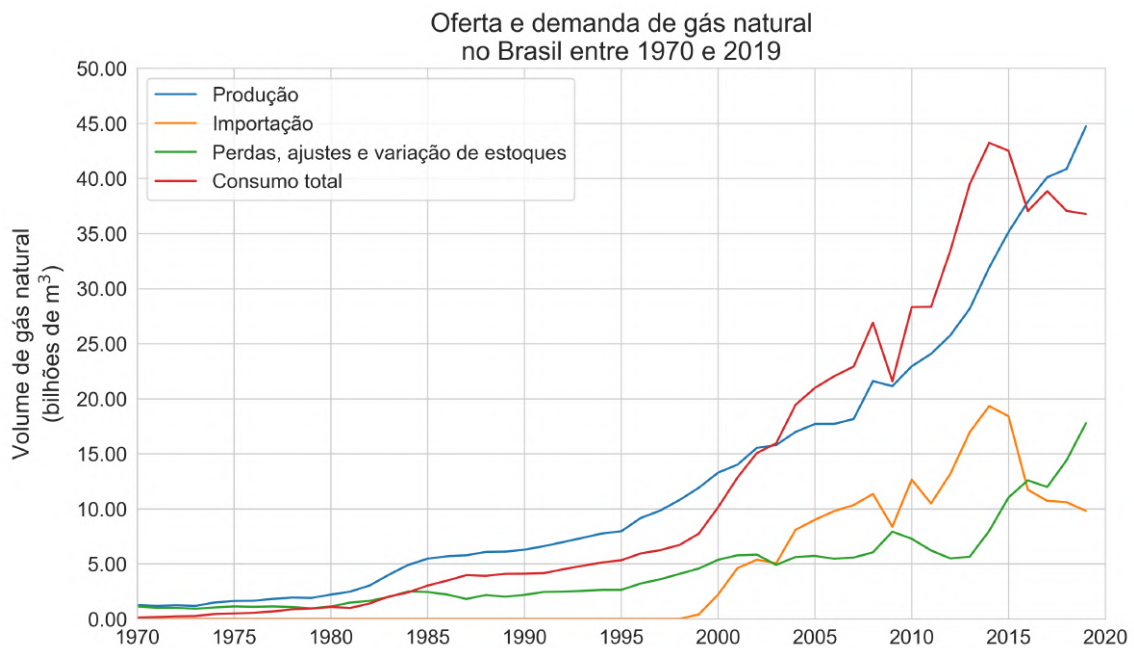


Figura 2.5: Oferta e demanda de gás natural no Brasil entre 1970 e 2019. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [7])

Em relação aos consumidores finais de gás natural, percebe-se uma diferença entre o cenário mundial (Figura 2.4) e o brasileiro (Figura 2.6). No Brasil, as maiores participações são dos setores industrial e de transporte, enquanto que no cenário mundial são dos setores industrial e residencial [5]. Em relação ao setor de transporte, o uso de gás natural veicular (GNV) é considerado, do ponto de vista ambiental, social e econômico, como a melhor solução disponível para o transporte sustentável, com menores emissões de gases de efeito estufa [8].

Em relação a oferta de energia primária no Brasil, o petróleo é a principal fonte e é seguido pelas fontes biocombustíveis e hidrelétrica. Em 2019, o gás natural ocupou a quarta posição em relação as principais fontes de energia primária (Figura 2.7).

²Consumo total = Produção + Importação – Variação do estoque – Perdas – Ajustes*

*Ajustes = Não aproveitado + Reinjeção

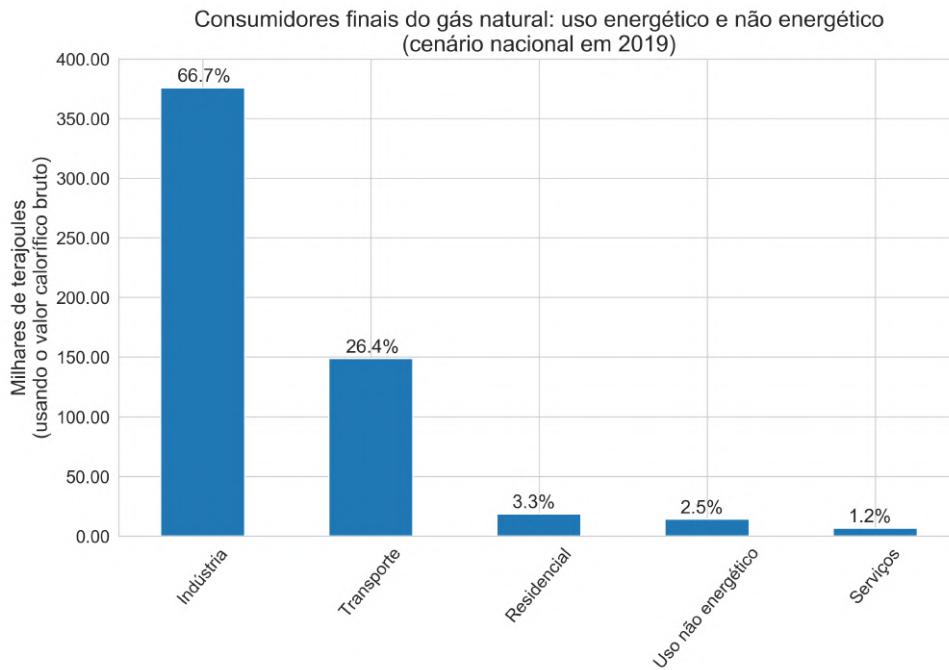


Figura 2.6: Cenário nacional em 2019: consumidores finais de gás natural. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [5])

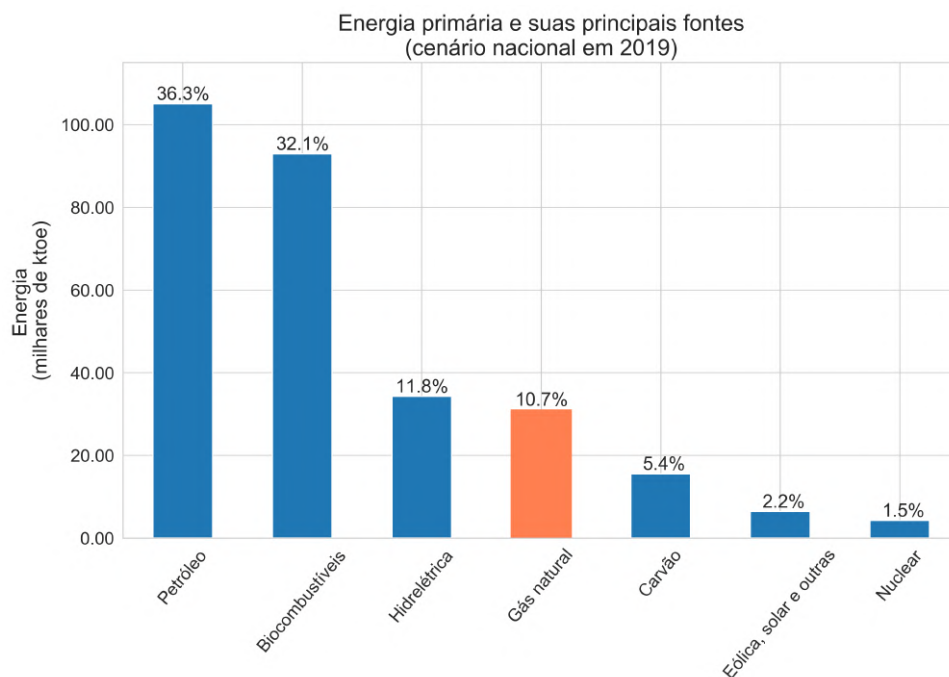
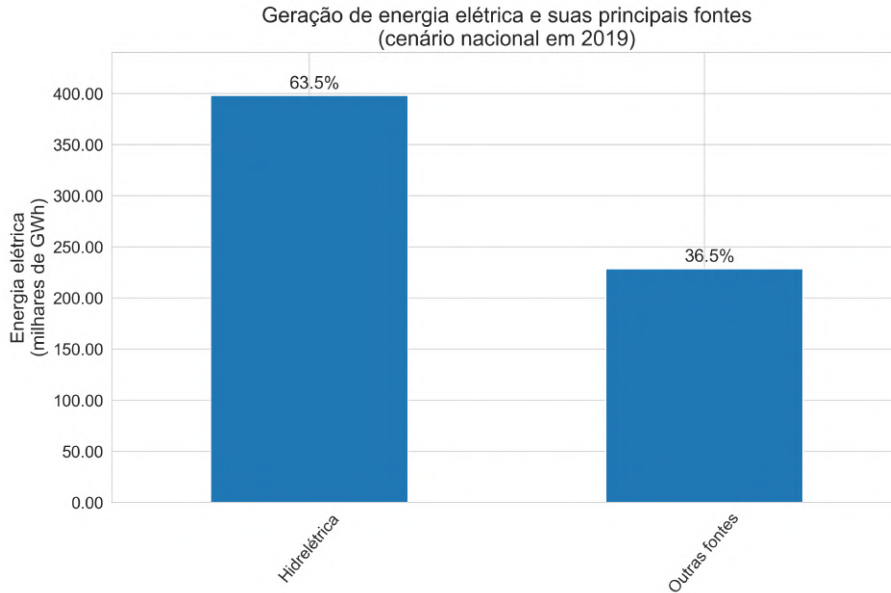


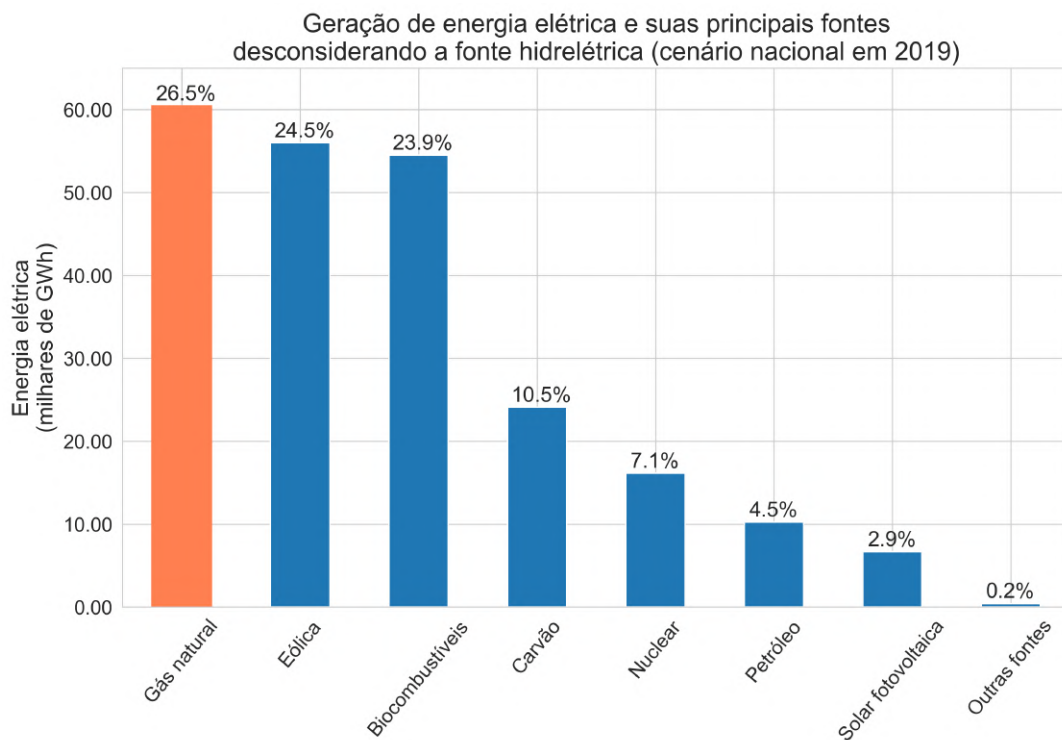
Figura 2.7: Cenário nacional em 2019: energia primária. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [5])

Em relação a geração de energia elétrica, como pode ser constatado na Figura 2.8a, o Brasil possui uma dependência com fonte hidrelétrica que, em 2019, foi a responsável por gerar 63,5% de toda energia elétrica do país. Pela análise das

outras fontes – desconsiderando a parcela da energia hidrelétrica (Figura 2.8b) – percebe-se que o gás natural esteve na primeira posição dentre as outras fontes de geração de energia elétrica em 2019.



(a)



(b)

Figura 2.8: Cenário nacional em 2019: (a) Fontes para geração energia elétrica; (b) Fontes para geração de energia elétrica desconsiderando a fonte hidrelétrica (Figura de autoria própria com dados obtidos em [5]).

2.3.1 Reservas e produção de gás natural

No Brasil, aproximadamente 80% da produção de gás natural em 2019 foi de origem marítima (*offshore*) e estava atrelada a produção do petróleo, uma vez que a maior parte do gás encontra-se em reservatórios na forma associada [1]. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), no ranking mundial de 2018 dos países com maior quantidade de reservas provadas, o Brasil ocupou a 32ª colocação em relação às reservas de gás natural e a 15ª colocação em relação às reservas de petróleo. Já no ranking mundial de 2018 dos países com maior produção, o Brasil ocupou a 31ª colocação em relação à produção de gás natural e a 10ª colocação em relação à produção de petróleo [9].

Durante o ano de 2018, o volume das reservas totais de gás natural foi de 570 bilhões de m³ e o volume das reservas provadas foi de 368,9 bilhões de m³. Além disso, é necessário ressaltar a importância estratégica dos poços marítimos visto que, em 2018, as reservas marítimas representavam 81,1% das reservas provadas [9].

Em relação à produção de gás natural, o Brasil apresentou uma taxa de crescimento médio de 6,6% ao ano entre 2009 e 2018, obtendo produção de 40,9 bilhões de m³ em 2018, no qual 80,4% foi oriunda de reservas marítimas (Figura 2.9), com destaque para a produção no estado do Rio de Janeiro. Em 2019, os poços marítimos mais produtivos estavam localizados na Bacia de Santos, que atingiram uma produção de 1.900 mil m³/dia de gás bruto³ [9].

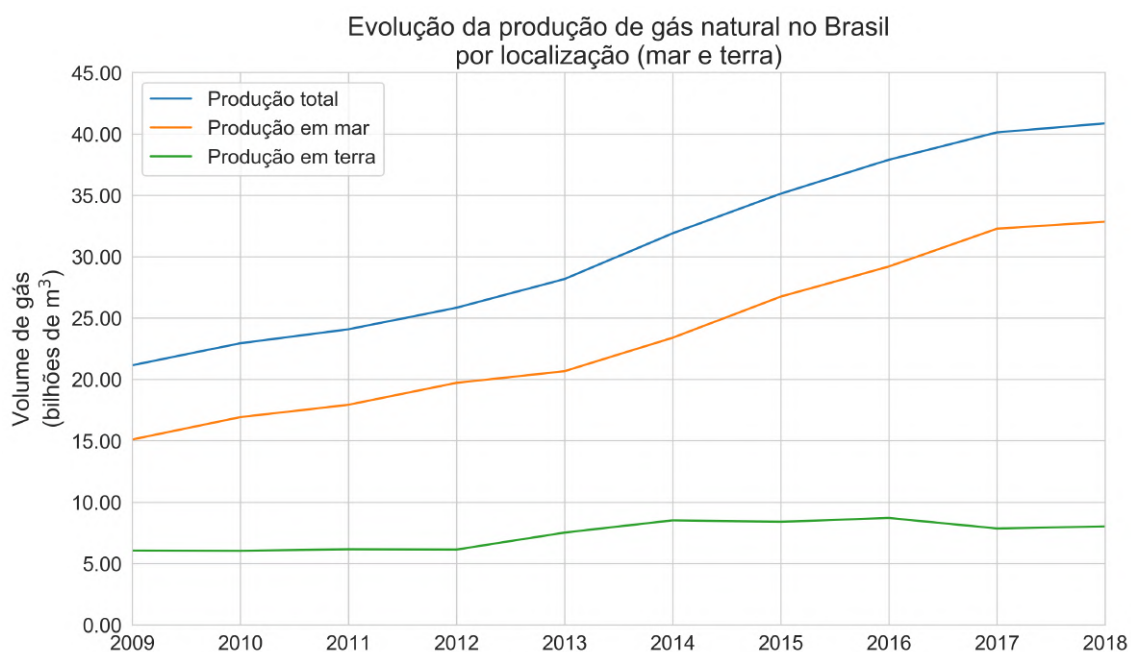


Figura 2.9: Produção de gás natural no Brasil por localização (mar e terra) entre 2009 e 2018. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [9])

³O volume de gás bruto considera a quantidade de gás natural mais os seus contaminantes.

O estado do Rio de Janeiro possui enorme importância estratégica na produção nacional de gás natural e de petróleo pois é o estado que possui as maiores parcelas de reservas provadas e os maiores índices de produção de óleo e gás. Em 2018, o estado do Rio de Janeiro continha 62,5% das reservas provadas do país, o que equivale a 230,7 bilhões de m³ de gás natural (Figura 2.10). Além disso, a produção de gás natural do estado foi de 20,2 bilhões de m³ em 2018, o que equivale a 49,4% da produção nacional ou a 61,5% de toda produção marítima do país.

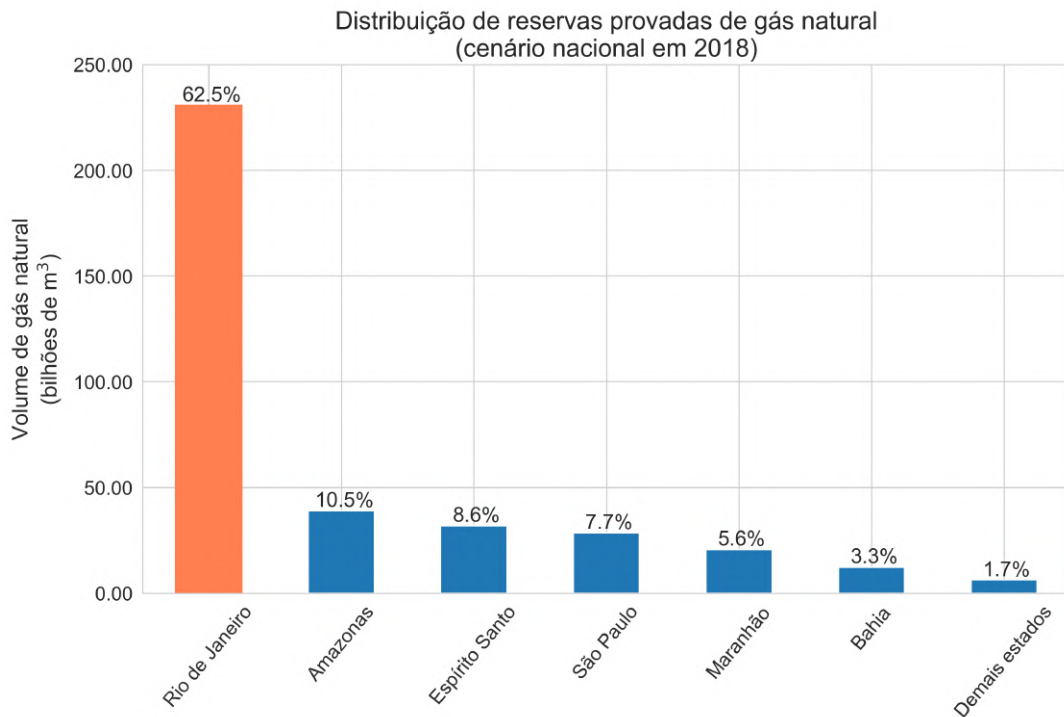


Figura 2.10: Distribuição das reservas provadas de gás natural entre as Unidades da Federação em 2018. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [9])

2.3.2 Comércio externo

Comparado com o cenário mundial, a oferta de gás natural oriunda da América Central e da América do Sul é pouco significativa, visto que oscila em torno de apenas 1% da oferta global. Entretanto, a importância da produção de gás natural mostra-se como sendo regional, no qual pode-se destacar a relação comercial Bolívia-Brasil-Argentina e a existência da rede de gasodutos para transporte do gás [2].

A Bolívia é o principal país fornecedor de gás natural pois, em quase todos os anos entre 2000 e 2009, mais de 90% do volume de gás natural importado pelo Brasil era oriundo da Bolívia [2, 9]. Embora a Argentina seja a maior produtora de gás natural da América do Sul, com sua produção atingindo 44,8 bilhões de m³ em 2007, o seu mercado interno é altamente dependente do gás. Por causa disso, comumente

a Argentina também precisa recorrer a importação do gás boliviano [2]. Em 2018, o Brasil importou 10,8 bilhões de m^3 de gás, dos quais 74,4% era oriundo da Bolívia e o restante correspondia a importações de gás natural liquefeito (GNL) de diversos outros países, os principais sendo Trinidad e Tobago, EUA e Nigéria (Figura 2.11) [9].

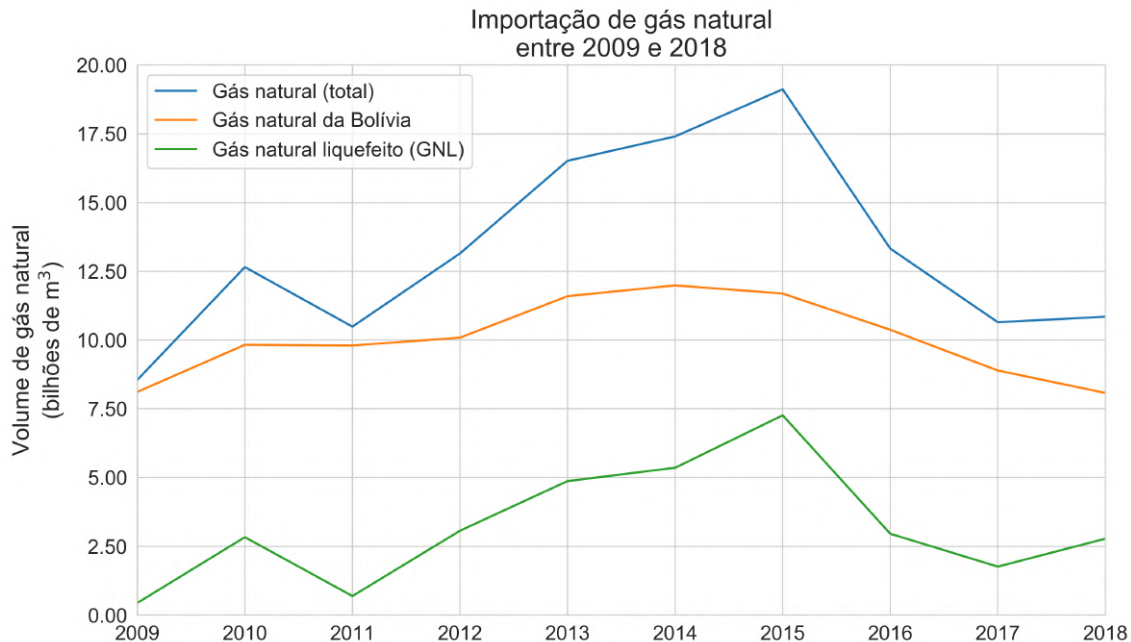


Figura 2.11: Evolução da importação de gás natural pelo Brasil entre 2009 e 2018. (Figura de autoria própria com dados obtidos em [9])

Segundo a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) [2], existe uma certa insegurança em relação ao suprimento de gás natural, uma vez que a sua importação está atrelado a política externa do país fornecedor e às relações bilaterais entre o país fornecedor e comprador. Por exemplo, em 2007, após a redução dos volumes disponíveis para importação de gás natural vindos da Bolívia e da Argentina, várias termelétricas no Brasil tiveram suas operações comprometidas em um período de seca [2].

Em relação à exportação, a quantidade de gás natural exportado pelo Brasil teve grandes oscilações no período de 2009 a 2018 e, aparentemente, não possui uma tendência. Além disso, o foco da política externa não foi a exportação do gás, uma vez que, entre 2009 e 2018, os valores de importação estavam na ordem de 10 bilhões de m^3 e a maior quantidade de exportação foi de apenas 517 milhões de m^3 em 2016 [9].

2.3.3 Exploração dos reservatórios de pré-sal

A descoberta em 2007 dos reservatórios de pré-sal em águas profundas no litoral do país representou um marco na exploração e produção brasileira de óleo e gás, colocando o país em posição estratégica devido o aumento da demanda mundial de energia [1].

Em comparação com os demais reservatórios brasileiros, o óleo presente nas reservas de pré-sal apresenta elevada razão gás por óleo. Além disso, o gás natural dessa região apresenta maior poder calorífico e maior valor comercial devido à maior composição dos hidrocarbonetos pesados que podem ser transformados em produtos de elevado valor comercial [1].

Em relação à composição de CO_2 , o gás oriundo do pré-sal possui teores variados. Por exemplo, enquanto na jazida compartilhada de Lula os teores variam entre 8% a 25%, na jazida de Iracema é menor que 1%. Uma prática comum nos reservatórios que apresentam elevada composição de CO_2 é realizar a separação em uma Unidade Estacionária de Produção (UEP) e utilizar a corrente rica de CO_2 para reinjeção com o objetivo de evitar a emissão de gases de efeito estufa e manter a pressão no reservatório [1].

Porém, devido a limitações dos processos de separação com membranas utilizados nessas unidades, uma parcela de gás natural é perdida junto com a corrente rica de CO_2 e gera uma queda da produção final. Por exemplo, nas bacias de Campos e de Santos, a quantidade de gás destinada à reinjeção tem aumentado cada vez mais, alcançando valores de aproximadamente 50% da produção bruta [1]. Portanto, o aprimoramento desses equipamentos se tornou uma tarefa fundamental para otimizar as unidades de produção de gás natural.

Capítulo 3

Permeação gasosa

3.1 Fundamentação teórica

3.1.1 Panorama histórico

As membranas são materiais que atuam como barreiras seletivas, permitindo a passagem de certos constituintes e retendo outros [10]. Os processos de separação por membranas alcançaram importante interesse industrial e comercial com uma diversificada faixa de aplicações [10, 11]. Apesar do seu desenvolvimento ainda ser considerado recente, as vantagens econômicas tornaram as membranas uma tecnologia concorrente aos tradicionais processos de separação na indústria química, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente e cristalização, entre outros [10].

Historicamente, a comercialização e o desenvolvimento de membranas se intensificaram no final da década de 1950, após a descoberta por Loeb-Sourirajan de uma nova técnica de fabricação de membranas que, além de promover uma elevada retenção de sais no processo de dessalinização por osmose inversa, aumentou em dez vezes o fluxo de água permeada comparado com as demais membranas da época. Com base nessa técnica, novas formas de preparação de membranas foram desenvolvidas, como a polimerização interfacial, a formação de multicamadas e o revestimento composto. As membranas tornavam-se cada vez mais seletivas e apresentavam elevado desempenho [10, 11].

O desenvolvimento de membranas voltadas para o processo de separação de gases iniciou-se a partir de 1980. Neste época, os processos de microfiltração, ultrafiltração, osmose inversa e eletrodialise já estavam sendo utilizados em escala industrial. A empresa pioneira foi a estadunidense Monsanto que introduziu o processo com membranas na separação de hidrogênio oriundo de correntes de purga em unidades de produção de amônia. Posteriormente, as empresas Dow, Ube e Du Pont/Air Liquid desenvolveram sistemas de membranas para separar nitrogênio

presente no ar e as empresas Cynara, Separex e Grace Membrana Systems, para remover o dióxido de carbono do gás natural [10, 11].

Durante os anos 90, a taxa de crescimento da tecnologia tornou-se cada vez mais evidente, com avanços no desenvolvimento de novos materiais, novas formas de fabricação das membranas e novas possíveis áreas de aplicação [12]. No início dos anos 2000, apesar da incorporação industrial da tecnologia de permeação gasosa, o mercado revelou que ainda existiam certas limitações que impediam a competição frente aos processos convencionais de separação [13]. Por exemplo, um dos materiais mais difundidos comercialmente para tratamento do gás natural é o acetato de celulose, no entanto, sua principal limitação é a plastificação – causada pela presença de moléculas de CO_2 e H_2S – que reduzem consideravelmente a seletividade dos módulos de permeação gasosa [14].

Nos últimos anos, o mercado de membranas tem registrado um crescimento significativo – não apenas na separação de misturas gasosas – e a expectativa é que esse crescimento continue em diversas áreas de aplicação [15]. Considerando apenas o mercado dos Estados Unidos, a estimativa é um crescimento de US\$ 3,8 bilhões em 2018 para US\$ 5,1 bilhões em 2023, a uma taxa de crescimento anual composta – *Compound annual growth rate (CAGR)* – de 6,0% entre 2018 e 2023 [16].

3.1.2 Morfologia e transporte de massa

Existe uma enorme diversidade de membranas, cada uma com diferentes propriedades físico-químicas e destinada a modos distintos de operação. A morfologia e o material da membrana, bem como o mecanismo de transporte dos componentes são características fundamentais para a escolha adequada do tipo de membrana para cada processo de separação [10].

(I) Classificação morfológica

Do ponto de vista comercial, as membranas sintéticas são majoritariamente preparadas a partir de materiais poliméricos e são divididas, morfológicamente, em dois grupos: porosas e densas [10].

As membranas porosas consistem em uma fase heterogênea com poros distribuídos de maneira aleatória, com tamanhos distintos e interconectados [10]. Ao utilizar membranas porosas, a eficiência de separação possui forte relação com o tamanho molecular dos componentes da mistura e com a distribuição do tamanho de poros da membrana [11]. De maneira geral, todos os componentes maiores que o maior tamanho de poro não vão permear pela membrana. Os componentes com tamanho entre o menor e maior tamanho de poro serão parcialmente rejeitados, de acordo com a distribuição de tamanho de poro na membrana. Por último, todas

as partículas menores que o menor tamanho de poro vão permear totalmente pela membrana [11].

Em contrapartida, as membranas densas consistem em uma fase homogênea, ou seja, são completamente uniformes na sua composição e estrutura [10]. A eficiência de separação das membranas densas está diretamente relacionada com a difusividade e solubilidade dos componentes da mistura através do material da membrana, embora também exista certa influência do tamanho molecular dos componentes nesta relação [11].

Tanto as membranas porosas quanto as densas podem ser divididas em mais duas categorias: isotrópicas (ou simétricas) e anisotrópicas (ou assimétricas). Membranas formadas por uma única camada de mesma estrutura morfológica ao longo de toda sua secção transversal são classificadas como isotrópicas. Enquanto que membranas formadas por múltiplas camadas de diferentes estruturas morfológicas são classificadas como anisotrópicas [10]. Além disso, as membranas anisotrópicas podem ser identificadas pelo material de suas camadas: são anisotrópicas integrais se as camadas forem do mesmo material e são anisotrópicas compostas se as camadas forem de materiais diferentes [10, 11]. A Figura 3.1 apresenta de forma esquematizada as principais classificações morfológicas discutidas.

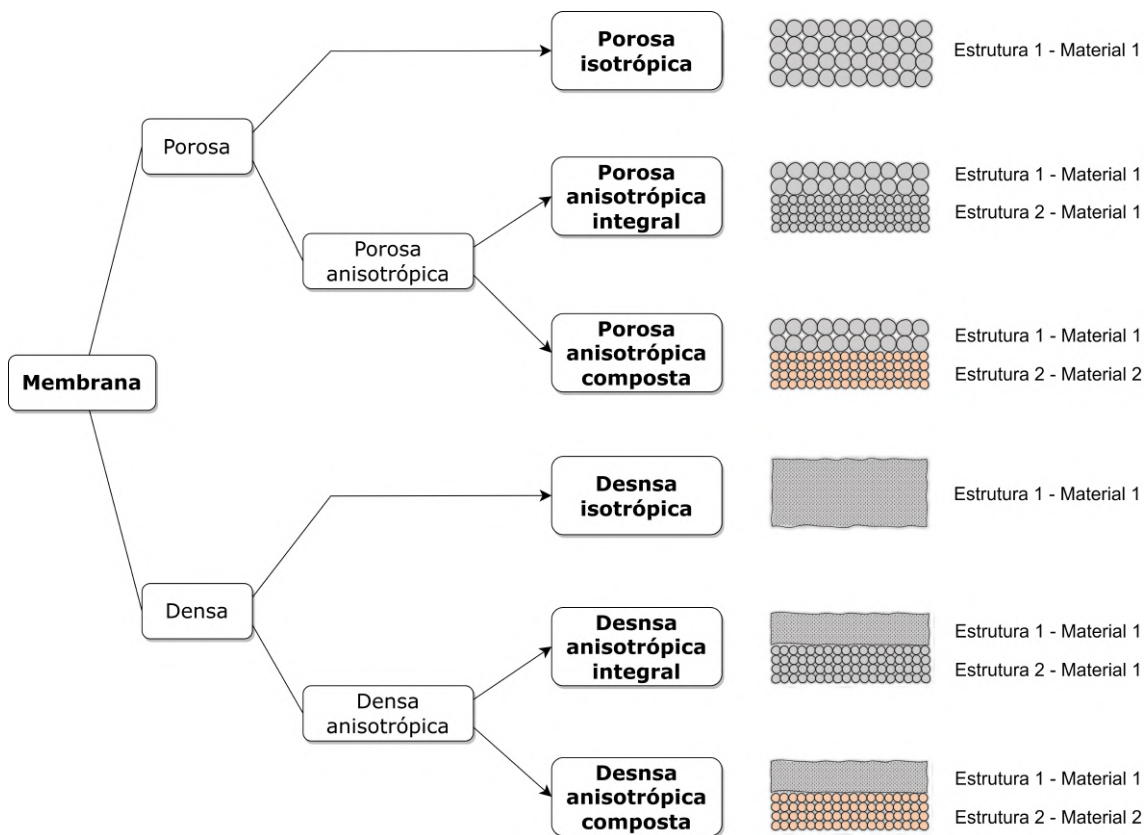


Figura 3.1: Esquemático das principais classificações morfológicas das membranas.

A fabricação de membranas anisotrópicas compostas – constituídas por suporte poroso e pele densa – foi um dos maiores avanços da tecnologia de membranas. Nesta estrutura, a camada porosa promove a resistência mecânica da membrana, enquanto que a pele densa é responsável pelo aumento da seletividade do processo e, como sua espessura é reduzida, o fluxo transmembrana permanece elevado [11].

(II) Mecanismos de transporte de massa

O mecanismo de transporte de massa (TM) define as etapas de movimentação dos componentes pela membrana – o qual necessita da existência de uma força motriz – a fim de gerar a separação de um determinado componente da sua mistura inicial. De modo geral, do ponto de vista termodinâmico, a força motriz do processo é o gradiente de energia entre as duas regiões separadas pela membrana. Na maioria dos processos comerciais, são aplicados um gradiente de potencial elétrico ou um gradiente de potencial químico. Além disso, o gradiente de potencial químico pode ser expresso como gradiente de pressão, de temperatura ou de concentração [10].

A existência do gradiente de energia entre as fases separadas gera o fluxo transmembrana das espécies a fim de alcançar o equilíbrio termodinâmico do sistema. Neste cenário, a membrana atua como uma barreira seletiva, uma vez que sua estrutura promove fluxos de diferentes magnitudes para cada componente e, desta forma, gera a separação das espécies químicas. Essa capacidade de controlar o fluxo de permeação das espécies é a propriedade mais importante das membranas e está diretamente relacionada: (i) com as diferentes categorias morfológicas – apresentadas anteriormente – e (ii) com o mecanismo de TM através da membrana [11].

(II.A) Transporte em membranas porosas:

Em relação às membranas porosas, o mecanismo de TM está relacionado com a distribuição do tamanho dos poros. Se os poros estiverem em uma faixa relativamente grande, entre $0,10$ e $10\mu\text{m}$, o transporte será por fluxo advectivo. Todavia, no caso da separação de misturas gasosas, o escoamento advectivo não é ideal pois não promove a separação dos componentes. Em tamanhos menores que $0,10\mu\text{m}$, o transporte é governado pela difusão de Knudsen, no qual as moléculas colidem com as paredes de um poro longo com diâmetro estreito. Em poros pequenos, na ordem de $5\text{--}10\text{\AA}$, o transporte é governado por um mecanismo mais complexo, o qual envolve peneiramento molecular e adsorção superficial [11]. No caso da separação de misturas gasosas, as membranas porosas não são utilizadas em larga escala na área industrial, embora seja possível utilizar membranas que geram difusão de Knudsen ou peneiramento molecular [11]. Além disso, nos casos de microfiltração e ultrafil-

tração que utilizam membranas porosas, em geral, os processos conseguem separar de maneira eficaz somente as moléculas que possuem razoável diferença de tamanho [11].

(II.B) Transporte em membranas densas:

Em relação às membranas densas, o mecanismo de TM é governado pelo fluxo difusivo e segue o modelo de sorção-difusão: (i) inicialmente, os componentes da mistura são adsorvidos e solubilizam-se na superfície do material da membrana, (ii) em seguida, se difundem pelo interior da estrutura interna da membrana, seguindo um gradiente de potencial químico (iii) e, por fim, são desorvidos na superfície oposta da membrana [10, 11].

Ao contrário das membranas porosas, os processos com membranas densas são capazes de separar componentes que possuem tamanho molecular semelhante, pois, neste caso, os dois fatores determinantes do TM são a solubilidade e a difusão dos componentes pelo material da membrana [10, 11]. A maioria das membranas utilizadas nos processos de permeação gasosa, pervaporação e osmose inversa são membranas poliméricas de pele densa e, a fim de aumentar o fluxo transmembrana, possuem estrutura anisotrópica composta formada por um suporte poroso [11].

A Figura 3.2 apresenta os principais mecanismos de TM discutidos até o momento. Além disso, devido à importância do modelo de sorção-difusão para descrever o mecanismo de TM do processo de permeação gasosa, o modelo matemático é apresentado com mais detalhes na Subseção 3.1.4.

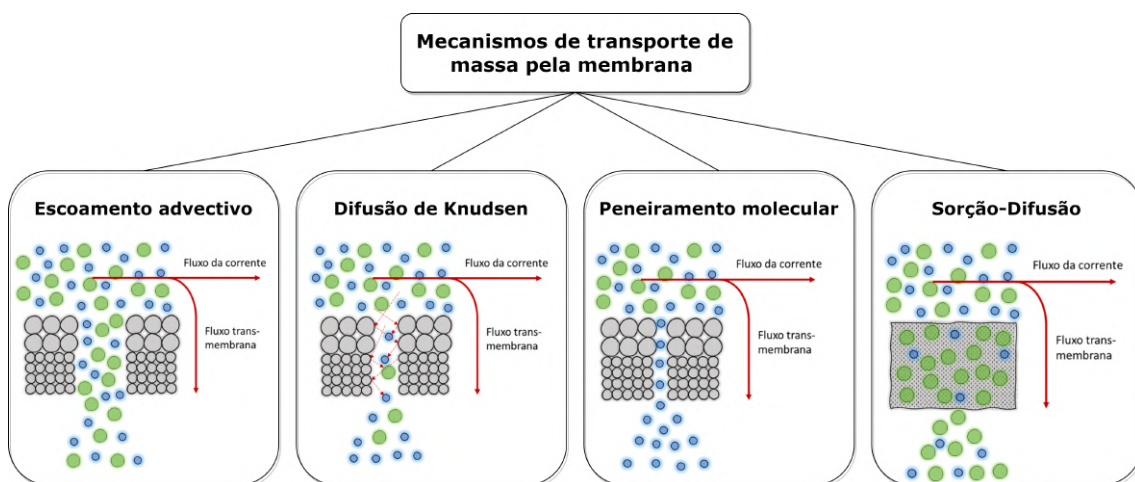


Figura 3.2: Mecanismos de transporte de massa através de membranas.

3.1.3 Equação de conservação de massa

A modelagem dos equipamentos que envolvem o TM promovido pelo uso de membranas utiliza a aplicação da equação de conservação de massa para cada componente i da mistura em um ponto fixo do espaço denominado de volume de controle [17]:

$$[\text{Acúmulo}] = [\text{Entrada}] - [\text{Saída}] + [\text{Geração}] \quad (3.1)$$

No caso de módulos constituído por n_f fibras ocas, o volume de controle pode ser definido como sendo a região externa entorno de somente uma fibra oca e que é constituída pela parte anelar entre os raios R e R_e e de comprimento infinitesimal ∂z (Figura 3.3).

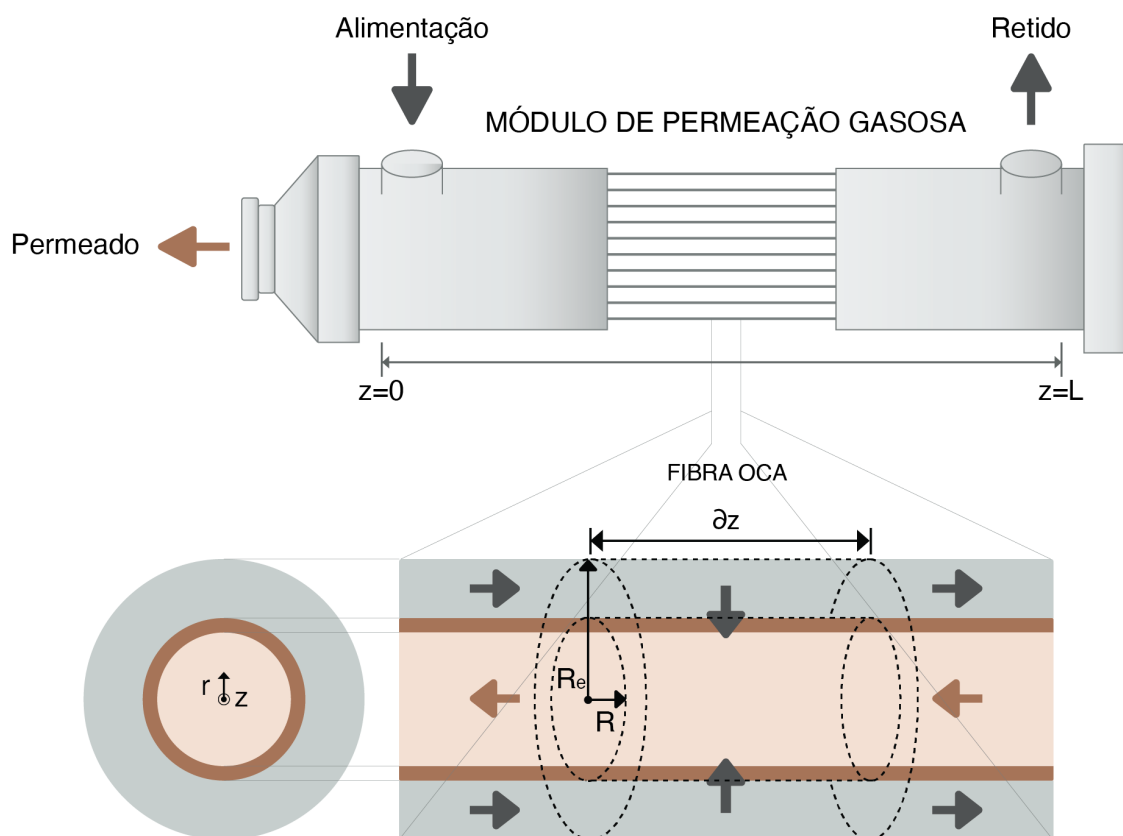


Figura 3.3: Representação do módulo de permeação gasosa, do sistema de coordenadas adotado na modelagem e do volume de controle infinitesimal envolvendo somente uma única fibra oca.

Além disso, ao considerar que a mistura é alimentada pelo região externa das fibras ocas e que não ocorre reação química no equipamento, então, a variação do número de mols de i será resultado da transferência de massa devido à advecção e difusão do escoamento ao longo da corrente e, também, à permeação pela membrana. Desta forma, a Equação 3.1 pode ser reescrita: (i) ao anular o termo de geração,

pois, não ocorre reação química e (ii) ao dar destaque aos termos de entrada e saída pela membrana:

$$[\text{Acúmulo}] = [\text{Entrada}] + [\text{Entrada pela membrana}] - [\text{Saída}] - [\text{Saída pela membrana}] \quad (3.2)$$

Por causa do sentido da permeação pela membrana – o qual ocorre da região externa para a região interna –, o termo [Entrada pela membrana] no volume de controle entre R e R_e é nulo e os demais termos da Equação 3.2 são iguais a:

Termo de acúmulo:

$$[\text{Acúmulo}] = A_t \cdot \partial z \cdot \frac{\partial c_i}{\partial t}$$

Termo de entrada:

$$[\text{Entrada}] = A_t \cdot N_{zi}|_z = \left(A_t \cdot v_z \cdot c_i - A_t \cdot \mathbb{D} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_z$$

Termo de saída:

$$[\text{Saída}] = A_t \cdot N_{zi}|_{z+\partial z} = \left(A_t \cdot v_z \cdot c_i - A_t \cdot \mathbb{D} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) \Big|_{z+\partial z}$$

Termo saída pela membrana:

$$[\text{Saída pela membrana}] = (\partial A_p) \cdot N_{ri}|_{r=R} = (2 \cdot \pi \cdot R \cdot \partial z) \cdot N_{ri}|_{r=R}$$

no qual:

- i = Índice de referência do componente
- t = Coordenada temporal
- z = Comprimento axial
- r = Comprimento radial
- A_t = Área da seção transversal ao escoamento
- A_p = Área de permeação pela membrana
- c_i = Concentração molar de i
- v_z = Velocidade axial do fluido
- \mathbb{D} = Coeficiente de dispersão da mistura
- $N_{zi}|_z$ = Fluxo molar axial de i na posição z
- $N_{ri}|_{r=R}$ = Fluxo molar radial de i na posição $r = R$ (fluxo pela membrana)
- R = Raio da fibra oca
- R_e = Raio da região externa no entorno fibra oca

A área da seção transversal ao escoamento da corrente e área de permeação pela membrana são, respectivamente, iguais a $A_t = \pi \cdot (R_e^2 - R^2)$ e $A_p = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \partial z$. Desta maneira, após substituir a definição de cada termo e as áreas A_t e A_p na equação de conservação de massa, Equação 3.2, e tender ∂z a zero, obtém-se a forma diferencial da equação de conservação de massa no volume de controle:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} + \underbrace{\frac{\partial(c_i \cdot v_z)}{\partial z}}_{\text{Entrada e saída por advecção}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(\mathbb{D} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \right)}_{\text{Entrada e saída por difusão}} - \underbrace{\frac{2R}{(R_e^2 - R^2)} N_{ri}|_{r=R}}_{\text{Saída pela membrana}} \quad (3.3)$$

Nota-se na equação obtida, Equação 3.3, que o fluxo molar axial de i , $N_{zi}|_z$ e $N_{zi}|_{z+\partial z}$, nas posições z e $z + \partial z$ foi decomposto em duas partes: termo de fluxo por advecção e o termo de fluxo por difusão. Além disso, o fluxo molar radial de i , $N_{ri}|_{r=R}$, na posição $r = R$ também é denominado de fluxo pela membrana ou fluxo transmembrana e seu cálculo – utilizando o modelo de sorção-difusão – é apresentado com mais detalhes na Subseção 3.1.4. A partir deste ponto do texto, a fim de que a notação utilizada nesta dissertação seja a mais semelhante possível à notação frequentemente utilizada na literatura, o símbolo de fluxo transmembrana ($N_{ri}|_{r=R}$) é substituído por J_i .

Além disso, cabe ressaltar que: (i) se a alimentação fosse pelo interior da fibra oca e (ii) se o volume de controle adotado não fosse a região anelar no entorno da parte externa das fibras ocas e, ao invés disso, fosse a região circular da parte interna das fibras ocas, a área da seção transversal ao escoamento da corrente seria igual a $A_t = \pi \cdot R^2$, o termo [Entrada pela membrana] não seria nulo e a Equação 3.3 seria igual a:

$$\underbrace{\frac{\partial c_i}{\partial t}}_{\text{Acúmulo}} + \underbrace{\frac{\partial(c_i \cdot v_z)}{\partial z}}_{\text{Entrada e saída por advecção}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(\mathbb{D} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \right)}_{\text{Entrada e saída por difusão}} + \underbrace{\frac{2}{R} N_{ri}|_{r=R}}_{\text{Entrada pela membrana}} \quad (3.4)$$

3.1.4 Modelo de sorção-difusão

Conforme mencionado na Subseção 3.1.2, o modelo de sorção-difusão é empregado para descrever o transporte de massa (TM) envolvendo separação de componentes utilizando módulos de permeação gasosa com membranas poliméricas densas. De acordo com tal modelo, o mecanismo de TM segue três etapas [10, 11, 18]:

1. Sorção das moléculas de gás no material da superfície da membrana;
2. Difusão das moléculas de gás através do interior da estrutura polimérica da pele densa da membrana;
3. Dessorção das moléculas de gás na superfície oposta da membrana.

Além disso, o modelo de sorção-difusão assume que a etapa 1 de sorção e a etapa 3 de dessorção estão relacionadas com a Lei de Henry enquanto a etapa 2 de difusão está relacionada com a Lei de Fick. A influência das três etapas em conjunto é mensurada pela permeabilidade, o qual representa o produto entre o coeficiente de sorção do componente i na superfície do material polimérico e o coeficiente de difusão do componente i através da estrutura polimérica [11, 18]:

$$\mathcal{P}_i = S_i \cdot D_i \quad (3.5)$$

no qual:

- \mathcal{P}_i = Permeabilidade de i pela membrana
- S_i = Coeficiente de sorção de i na superfície do material polimérico
- D_i = Coeficiente de difusão de i através da estrutura polimérica

A vazão transmembrana de i – ou vazão de permeação de i – representa o número de mols do componente i que atravessa determinada área de membrana por unidade de tempo [12]:

$$\underbrace{j_i}_{\text{Vazão transmembrana de } i} = \underbrace{(n_f \cdot 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \partial z)}_{\text{Área de membrana do tipo fibra oca}} \cdot \underbrace{\left(\frac{\mathcal{P}_i}{l}\right)}_{\text{Permeabilidade de } i \text{ pela espessura da pele densa}} \cdot \underbrace{\Delta p_i}_{\text{Diferença de pressão parcial de } i \text{ através da membrana}} \quad (3.6)$$

O fluxo transmembrana i pode ser obtido pela divisão da Equação 3.6 pela área de membrana [12]:

$$\underbrace{J_i}_{\text{Fluxo transmembrana de } i} = \left(\frac{\mathcal{P}_i}{l}\right) \cdot \Delta p_i \quad (3.7)$$

Além disso, como frequentemente não é possível medir experimentalmente a espessura efetiva da pele densa da membrana, é comum mensurar a razão entre a permeabilidade e a espessura, visto que, de acordo com a Equação 3.7, esta razão é igual ao fluxo transmembrana dividido pela diferença de pressão parcial [11, 12]:

$$\mathbb{P}_i = \left(\frac{\mathcal{P}_i}{l} \right) = \frac{J_i}{\Delta p_i} \quad (3.8)$$

no qual:

- \mathbb{P}_i = Permeância de i
- \mathcal{P}_i = Permeabilidade de i
- l = Espessura da pela densa da fibra oca

A diferença de pressão parcial do componente i através da membrana pode ser expressa em termos da pressão total da corrente de retido e de permeado [10–12]:

$$\Delta p_i = P_R \cdot y_{Ri} - P_P \cdot y_{Pi} \quad (3.9)$$

no qual:

- P_R = Pressão total do retido
- P_P = Pressão total do permeado
- y_{Ri} = Fração molar de i no retido
- y_{Pi} = Fração molar de i no permeado

Dessa forma, substituindo as Equações 3.8 e 3.9 na Equação 3.7, defini-se o fluxo transmembrana sendo igual a:

$$J_i = \mathbb{P}_i \cdot (P_R \cdot y_{Ri} - P_P \cdot y_{Pi}) \quad (3.10)$$

É importante ressaltar que a Equação 3.10 é uma função pontual ao longo da coordenada z , ou seja, o fluxo transmembrana de i depende da posição axial e seu valor varia à medida que se percorre o equipamento, uma vez que, a permeância, pressões e frações molares variam de acordo com a posição axial [12].

Por fim, ao substituir a expressão do fluxo de permeação, Equação 3.10, na Equação 3.3, obtém-se a expressão da equação de conservação de massa do modelo unidimensional do processo de permeação gasosa:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial(c_i \cdot v_z)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\mathbb{D} \cdot \frac{\partial c_i}{\partial z} \right) - \frac{2R}{(R_e^2 - R)} \cdot \mathbb{P}_i \cdot (P_R \cdot y_{Ri} - P_P \cdot y_{Pi}) \quad (3.11)$$

(I) Unidades utilizadas

Dependendo da área de atuação, na pesquisa acadêmica ou na aplicação industrial, é comum deparar-se com diferentes unidades para as medidas de vazão, fluxo, permeabilidade e permeância [11, 12]. A Tabela 3.1 apresenta as principais unidades

utilizadas e alguns fatores de conversão. A permeabilidade é comumente mensurada em Barrer, unidade em homenagem a R. M. Barrer devido ao seu pioneirismo na medição da permeabilidade de diversos gases [11, 12]. A permeância é geralmente mensurada em termos de *gas permeation unit* (GPU) – ou unidade de permeação gasosa [10, 11]. Além disso, é importante destacar que os coeficientes de sorção e de difusão, presentes na Equação 3.5, precisam ter unidades compatíveis com a unidade escolhida para a permeabilidade [11].

Tabela 3.1: Principais unidades das variáveis do modelo de permeação gasosa

Quantidade	Unidade de engenharia	Unidade nos sistemas SI e CGS	
Vazão transmembrana	–	$\left(\frac{mol}{s}\right)$	$\left(\frac{cm^3_{STP}}{s}\right)^{*1}$
Fluxo transmembrana ^{*1}	–	$\left(\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right)$	$\left(\frac{cm^3_{STP}}{cm^2 \cdot s}\right)$
Permeabilidade	Barrer ^{*2}	$\left(\frac{mol \cdot m}{m^2 \cdot s \cdot Pa}\right)$	$\left(\frac{cm^3_{STP} \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}\right)$
Permeância	GPU ^{*3}	$\left(\frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}\right)$	$\left(\frac{cm^3_{STP}}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}\right)$

^{*1} STP: *Standard temperature and pressure* – ou Condição padrão de temperatura e pressão (CPTP) em português do Brasil – refere-se a temperatura de 273,15 K e pressão absoluta de 10^5 Pa (igual a 1 bar) como condição padrão para medições experimentais e, desta forma, permite a comparação entre diferentes conjuntos de dados.

$$^{*2} 1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \frac{cm^3_{STP} \cdot cm}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg}$$

$$^{*3} 1 \text{ GPU} = 10^{-6} \frac{cm^3_{STP}}{cm^2 \cdot s \cdot cmHg} \approx 3,30 \cdot 10^{-10} \frac{mol}{m^2 \cdot s \cdot Pa}$$

(II) Membranas anisotrópicas compostas

À medida que a tecnologia de permeação gasosa foi sendo aperfeiçoada, percebeu-se que pequenos defeitos na camada seletiva geravam uma drástica queda de desempenho. Tal fato ocorria pois a mistura gasosa passava a escoar por fluxo advectivo pelos defeitos da camada densa. Para contornar este problema, as membranas do processo de permeação gasosa passaram a ser fabricadas com uma estrutura polimérica anisotrópica composta que é formada por: (i) suporte poroso, (ii) camada ou multicamada fina, densa e seletiva e (iii) revestimento de proteção [11] (Figura 3.4).

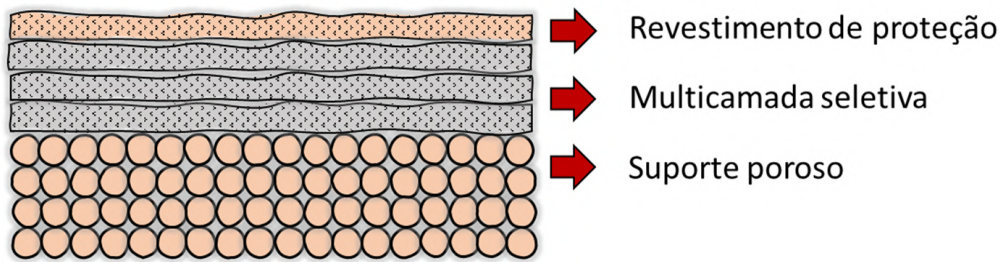


Figura 3.4: Estrutura morfológica da membrana anisotrópica composta constituída por suporte poroso, multicamada densa e revestimento de proteção.

A camada (ou multicamadas) densa é responsável pela seletividade e separação dos componentes. O suporte poroso promove resistência mecânica o que permite a diminuição da espessura da camada seletiva e, conseqüentemente, gera o aumento do fluxo transmembrana. Por fim, o revestimento de proteção é uma camada densa polimérica adicional, geralmente de silicone, de alta permeabilidade, que não altera significativamente a seletividade do processo e ao mesmo tempo impede o fluxo advectivo pelos defeitos da camada seletiva [11].

De maneira rigorosa, o modelo de sorção-difusão descreve o mecanismo de TM através de membranas isotrópicas de pele densa, ou seja, através apenas de uma única camada densa. No caso de membranas anisotrópicas compostas, o modelo de resistência – que faz uma analogia com fluxo em circuitos elétricos – é a opção que melhor representa o processo de permeação gasosa. No modelo de resistências, o fluxo transmembrana é expresso pelo coeficiente de transferência de massa [19, 20]:

$$J_i = \mathbb{K}_i \cdot (P_R \cdot y_{Ri} - P_P \cdot y_{Pi}) \quad (3.12)$$

no qual:

- \mathbb{K}_i = Coeficiente global de TM de i

Comparando as Equações 3.10 e 3.12, o coeficiente global de TM de i é igual a permeância de i em uma única camada de membrana densa. No caso de membranas anisotrópicas compostas, considera-se que as camadas estão organizadas em série. Neste caso, o coeficiente \mathbb{K}_i é igual ao inverso da resistência global de TM que, por sua vez, contabiliza os efeitos de todas as resistências individuais de cada camada [19, 20]:

$$\mathbb{K}_i = \frac{1}{\mathbb{R}_{global_i}} \quad (3.13)$$

no qual:

- \mathbb{R}_{global_i} = Resistência global de TM de i

Nos equipamentos de permeação gasosa, a resistência ao transporte devido ao suporte poroso é muito baixa. Por causa disso, a não ser que o mecanismo de transporte seja por difusão de Knudsen ou por peneiramento molecular, o termo do suporte poroso pode ser desconsiderado no cálculo da resistência global de TM. Essa é uma das hipóteses adotada na modelagem do processo de permeação gasosa apresentada com mais detalhes na Seção 3.3.

3.1.5 Parâmetros de desempenho

Diversos parâmetros podem ser utilizados para caracterizar o desempenho obtido nos processos de separação. No caso dos equipamentos de membranas, os principais parâmetros de desempenho utilizados são:

- Seletividade ideal;
- Seletividade real (ou fator de separação);
- Remoção de determinado componente;
- Perda de determinado componente;

No caso do tratamento do gás natural, o objetivo do processo é a remoção do poluente CO₂ a ponto de obter uma corrente final de retido com a fração molar máxima de CO₂ exigida pela legislação ambiental de determinado país e, ao mesmo tempo, evitar perdas significativas de CH₄ e dos demais hidrocarbonetos pesados.

(I) Seletividade ideal

A seletividade é um dos parâmetros mais utilizados para caracterizar o desempenho de membranas. Enquanto a permeabilidade mensura a habilidade da membrana de permitir a permeação de determinado componente i , a seletividade mensura a habilidade da membrana de separar o componente i de outro componente j [10, 11]. De modo geral, a permeabilidade está relacionada com a quantidade obtida após a separação e a seletividade com a qualidade da separação.

A seletividade ideal é determinada pela razão entre a permeabilidade de dois componentes puros através da membrana:

$$\alpha_{ij} = \frac{\mathcal{P}_i}{\mathcal{P}_j} \quad (3.14)$$

no qual:

- α_{ij} = Seletividade ideal de i em relação a j

- \mathcal{P}_i = Permeabilidade de i
- i = Índice de referência do componente de maior permeabilidade
- j = Índice de referência do componente de menor permeabilidade

De acordo com a Equação 3.14, como $\mathcal{P}_i \geq \mathcal{P}_j$, a seletividade ideal sempre será maior ou igual a um. Quanto maior for a seletividade, melhor é a capacidade da membrana em separar os dois componentes [11]. Além disso, ao substituir a definição de permeabilidade, Equação 3.5, na Equação 3.14, a seletividade ideal pode ser definida como o produto da razão dos coeficientes de sorção e de difusão dos componentes i e j [11]:

$$\alpha_{ij} = \left(\frac{S_i}{S_j} \right) \cdot \left(\frac{D_i}{D_j} \right) \quad (3.15)$$

Os termos presentes na Equação 3.15 podem ser utilizados para caracterizar diferenças do mecanismo de transporte nos materiais poliméricos. A razão (S_i/S_j) é denominada solubilidade seletiva ou sorção seletiva, enquanto que a razão (D_i/D_j) é denominada mobilidade seletiva [11].

É importante ressaltar que, como a Equação 3.15 considera a permeação de gases puros, o valor da seletividade ideal pode desviar consideravelmente no cenário de permeação de misturas gasosas – caso típico do processo industrial. Isso ocorre pois um dos componentes pode solubilizar o material polimérico, modificar suas propriedades de transporte e, conseqüentemente, alterar tanto a permeabilidade dos demais componentes quanto a seletividade da membrana [11]. Tal fenômeno é conhecido como efeito de plastificação da membrana e, quando ocorre, a maneira mais adequada de mensurar a qualidade da separação do equipamento é por meio da seletividade real cuja definição está presente adiante. Por exemplo, no cenário de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de permeação gasosa, o efeito de plastificação é uma das principais desvantagens do processo. As membranas de acetato de celulose são amplamente utilizadas comercialmente para remoção de CO_2 , contudo, esse material é suscetível a plastificação nas condições de alta pressão típicas das unidades de processamento do gás natural. Desta maneira, o material polimérico das membranas permite maior permeação do produto, o qual é perdido na corrente rica de CO_2 e, conseqüentemente, a seletividade do processo sofre uma queda expressiva [14].

(II) Seletividade real ou fator de separação

O termo fator de separação é frequentemente utilizado para caracterizar a extensão da separação em um processo ou equipamento. Na literatura da tecnologia

de membranas, esse termo é mais conhecido como seletividade real [12]:

$$\alpha_{ij}^{\text{real}} = \left(\frac{y_{P_i}}{y_{P_j}} \right) \cdot \left(\frac{y_{\text{alim}_j}}{y_{\text{alim}_i}} \right) \quad (3.16)$$

no qual:

- $\alpha_{ij}^{\text{real}}$ = Seletividade real (ou fator de separação) de i em relação a j
- y_{alim_i} = Fração molar de i na alimentação
- y_{P_i} = Fração molar de i no permeado

A seletividade real determina o estágio de separação do processo e depende da composição molar das correntes de alimentação e permeado [12].

(III) Remoção e perda de determinado componente

Na definição dos indicadores de remoção e perda de determinados componentes é necessário levar em consideração o objetivo de cada processo de separação. No caso do tratamento de gás natural, o desempenho pode ser caracterizado pelas porcentagens de (i) remoção de CO_2 , (ii) perda de CH_4 e (iii) perda de hidrocarbonetos pesados. Na modelagem considerada nesta dissertação, os hidrocarbonetos pesados referem-se aos componentes C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} e são representados pelo símbolo C_{2+} :

$$\text{Remoção}_{\text{CO}_2} = \left(\frac{\dot{n}_{\text{P}_{\text{CO}_2}}}{\dot{n}_{\text{alim}_{\text{CO}_2}}} \right) \cdot 100 (\%) \quad (3.17)$$

$$\text{Perda}_{\text{CH}_4} = \left(\frac{\dot{n}_{\text{P}_{\text{CH}_4}}}{\dot{n}_{\text{alim}_{\text{CH}_4}}} \right) \cdot 100 (\%) \quad (3.18)$$

$$\text{Perda}_{\text{C}_{2+}} = \left(\frac{\dot{n}_{\text{P}_{\text{C}_2\text{H}_6}} + \dot{n}_{\text{P}_{\text{C}_3\text{H}_8}} + \dot{n}_{\text{P}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}}{\dot{n}_{\text{alim}_{\text{C}_2\text{H}_6}} + \dot{n}_{\text{alim}_{\text{C}_3\text{H}_8}} + \dot{n}_{\text{alim}_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}} \right) \cdot 100 (\%) \quad (3.19)$$

no qual:

- $\text{Remoção}_{\text{CO}_2}$ = Porcentagem de remoção de CO_2
- $\text{Perda}_{\text{CH}_4}$ = Porcentagem de perda de CH_4
- $\text{Perda}_{\text{C}_{2+}}$ = Porcentagem de perda de hidrocarbonetos pesados (C_{2+})
- \dot{n}_{P_i} = Vazão molar de i no permeado
- \dot{n}_{alim_i} = Vazão molar de i na alimentação

3.2 Revisão bibliográfica

3.2.1 Metodologia de busca, seleção e análise

Tanto a revisão bibliográfica do processo de permeação gasosa – apresentada nesta Seção 3.2 – quanto a do contactor por membranas – apresentada na Seção 4.2 – seguiram a mesma metodologia:

- (i) Inicialmente, realizou-se uma busca de publicações na base científica *Web of Science*. A busca foi realizada utilizando as palavras: *Gas separation* e CO_2 no campo “Tópico” – que se refere a uma pesquisa em título, resumo e palavras-chaves – e *Membrane* e *Model* no campo “Título”. Além disso, não foi estipulado um período de busca, de modo que o intervalo considerado foi o disponível pela base: de 1945 até fevereiro de 2020.
- (ii) Depois, a partir de estatísticas fornecidas pela própria base científica, realizou-se uma avaliação preliminar para obter um panorama geral da literatura disponível;
- (iii) O artigos apontados com maior relevância foram selecionados e, após a breve leitura do resumo, foram catalogados e separados em três grupos: permeação gasosa, contactor por membranas ou ambos processos;
- (iv) Por fim, o desenvolvimento da revisão bibliográfica foi realizado a partir da leitura crítica dos artigos selecionados e catalogados. Além disso, as citações presentes nesses artigos serviram de fontes para obter outras publicações, que não compuseram a amostra inicial mas tinham relevância para aprofundar a análise do tema.

3.2.2 Avaliação preliminar da revisão bibliográfica

A busca na base científica *Web of Science* resultou em 221 publicações e, a partir de suas informações estatísticas, foi realizado uma análise preliminar com a finalidade de determinar o panorama geral da literatura disponível sobre a modelagem de processos com membrana envolvendo a remoção do poluente dióxido de carbono.

A revista com maior número de publicações foi a *Journal of Membrane Science* com 44 publicações (19,9%), o qual representou uma parcela elevada se comparado com o número de publicações das duas revistas seguintes: a *Separation and Purification Technology* com 16 publicações (7,2%) e a *Industrial Engineering Chemistry Research* com 11 publicações (5,0%). Os dois países com mais publicações foram o Irã e os EUA com, respectivamente, 61 (27,6%) e 32 publicações (14,5%).

Em relação à evolução histórica das publicações, de acordo com a Figura 3.5, durante os anos 90 até 2006, foram publicados no máximo dois artigos por ano. Entretanto, a partir de 2007, percebe-se um acentuado crescimento no número de publicações por ano: seis em 2007, dezoito em 2013 e vinte e oito em 2018 – ano com maior número. Em fevereiro de 2020 – data em que esta busca foi realizada – já havia cinco publicações disponíveis. Além disso, de acordo com a Figura 3.6, um perfil semelhante foi observado em relação ao número de citações que essas publicações receberam por ano, no qual ocorreu um acentuado crescimento a partir de meados da segunda metade dos anos 2000 e que atingiu mais de 500 citações em 2018 e 2019.

Total de publicações

221

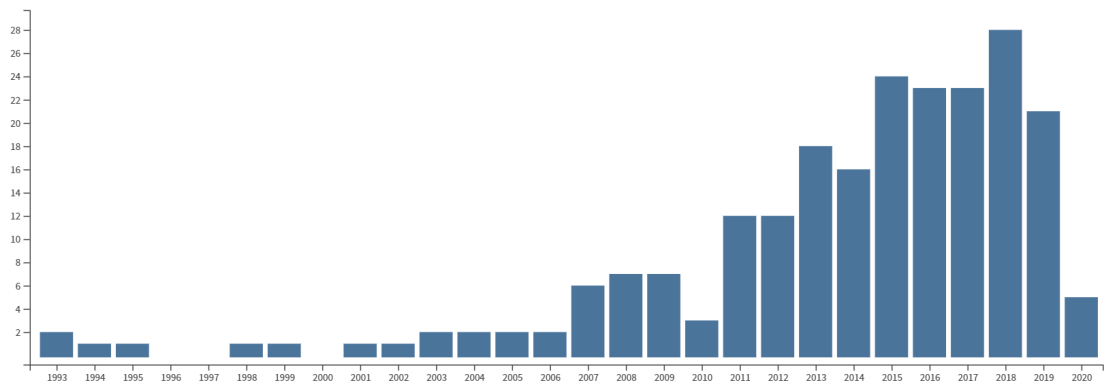


Figura 3.5: Número total de publicações obtidas pela metodologia de busca da revisão bibliográfica.

Número de citações por ano

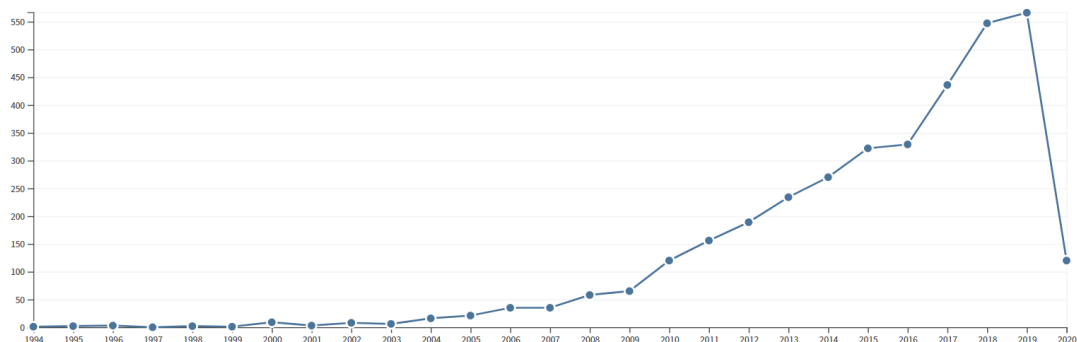


Figura 3.6: Número de citações das publicações obtidas pela metodologia de busca da revisão bibliográfica.

Esses dados podem ser considerados um indicativo que corrobora com o fato de que a tecnologia de membranas é relativamente recente na área de separação de misturas gasosas, surgindo em meados dos anos 80 e, posteriormente, se intensificando devido as suas vantagens em aplicações industriais. Além disso, o crescimento do número de citações e publicações nos últimos anos é um incentivo para o desenvolvimento desta dissertação, uma vez que revela a importância do aprofundamento científico e a importância das contribuições econômicas e sociais que essa tecnologia pode proporcionar.

3.2.3 Panorama histórico da modelagem

Com o avanço da tecnologia de membranas, o uso de modelos matemáticos tornou-se fundamental para a análise, projeto e otimização dos processos de separação. Desta maneira, um grande esforço tem sido realizado nas últimas décadas para desenvolver formulações matemáticas e métodos de solução com a finalidade de simular o fenômeno de remoção e recuperação em equipamentos com membranas.

Em 1950, a partir das expressões de balanço de massa, Weiler e Steiner [21] desenvolveram modelos para separação de misturas binárias em módulos de membranas simétricas de pele densa. Os autores desconsideraram a queda de pressão das correntes e formularam soluções para o caso específico de mistura perfeita dos gases em ambas as corrente com escoamento transversal do permeado. Em 1965, com o objetivo de simular a recuperação de hélio presente no gás natural, Stern e colaboradores [22] utilizaram a hipótese de mistura perfeita para obter modelo de separação de mistura ternária. Todavia, essa hipótese resulta em modelos que desconsideram os efeitos do padrão de escoamento das correntes. Durante os anos 70, Stern [23, 24] e Blaisdell e colaboradores [25] propuseram diferentes métodos para solucionar o cenário proposto por Weiler e Steiner [21], porém, considerando tanto o padrão de escoamento contracorrente quanto o co-corrente.

Durante os anos 80, foram propostos modelos para resolução da permeação de misturas multicomponentes. Em 1985, Shido e colaboradores [26] expandiram os modelos de misturas binárias desenvolvidos anteriormente e apresentaram formulações matemáticas para separação de misturas multicomponentes utilizando membranas simétricas de pele densa e considerando a representação das cinco principais configurações de escoamento dos modelos de permeação gasosa: (i) mistura perfeita: no qual ambas correntes de retido e de permeado possuem composição uniforme; (ii) mistura perfeita apenas na corrente de baixa pressão: no qual a corrente de retido esco de forma empistonado e a corrente de permeado possui composição uniforme; (iii) escoamento transversal: no qual a corrente de retido esco de forma empistonado e a composição do permeado não depende do sentido da corrente de

permeado; (iv) escoamento co-corrente: no qual as correntes de retido e permeado possuem o mesmo sentido e escoam de forma empistonado e (v) escoamento contracorrente: no qual as correntes de retido e permeado possuem o sentidos opostos e escoam de forma empistonado. A Figura 3.7 apresenta a representação de cada categoria de escoamento adotada nos modelos. Posteriormente, em 1995, Bansal e colaboradores [27] mostraram que, ao introduzir quatro números adimensionais, o sistema de equações dos modelos de mistura perfeita, escoamento transversal, escoamento co-corrente e escoamento contracorrente podiam ser reduzidos a uma única forma geral.

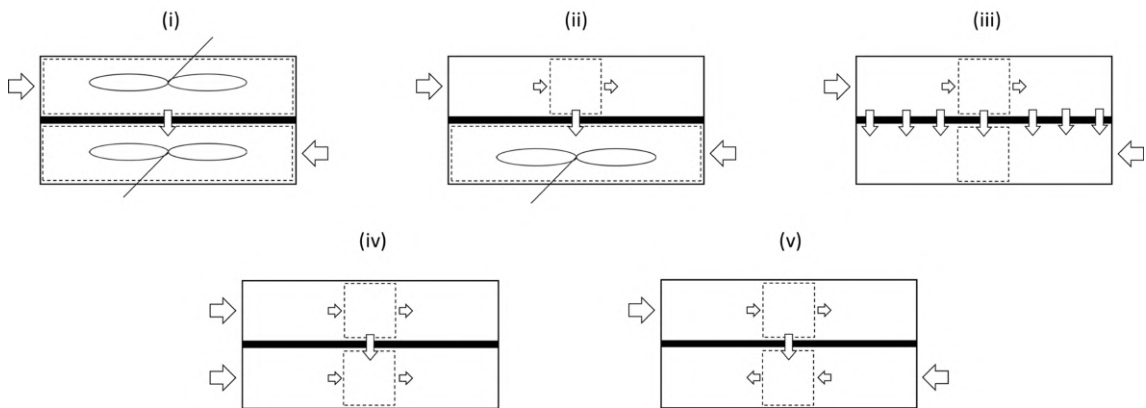


Figura 3.7: Representação das cinco principais configurações de escoamento dos modelos de permeação gasosa: (i) mistura perfeita; (ii) mistura perfeita apenas na corrente de baixa pressão; (iii) escoamento transversal; (iv) escoamento co-corrente e (v) escoamento contracorrente.

Além disso, o nível de complexidade da resolução do sistema de equações aumentou devido ao maior número de variáveis independentes envolvendo os modelos multicomponentes. Ainda nos anos 80, os métodos iterativos de tentativa e erro utilizados, apesar de serem simples quando aplicados em sistemas binários, apresentavam maior dificuldade de convergência do resultado em sistemas multicomponentes e possuíam grande dependência da estimativa inicial [28]. Em 1986, Pan [29] propôs a formulação do modelo de permeação de misturas multicomponentes utilizando membranas assimétricas de suporte poroso e pele densa, de escoamento em contracorrente ou co-corrente e de elevado fluxo transmembrana. O modelo considerou a queda de pressão da corrente de permeado no interior das fibras ocas. Entretanto, para contornar o uso do método de tentativa e erro, Pan [29] também abordou o caso específico de pressão constante no interior das fibras ocas, no qual foi possível obter uma solução analítica. Posteriormente, em 1988, Haraya e colaboradores [30] constataram, por meio de resultados experimentais, que os modelos até então desenvolvidos para membranas simétricas de pele densa também tinham ele-

vada capacidade de predição da permeação em membranas assimétricas de suporte poroso e pele densa, embora o modelo proposto por Pan [29] seja mais específico para este caso.

No início dos anos 90, Kovvali e colaboradores [31] apresentaram uma revisão da literatura e discussão das principais estratégias de modelagem do processo de permeação gasosa publicadas até 1992. Os autores indicaram soluções analíticas e soluções aproximadas dos principais modelos de sistemas binários e multicomponentes considerando tanto pressão constante quanto queda de pressão do permeado. Além disso, os autores também avaliaram os cenários nos quais o escoamento empistonado (ou *plug flow*) ideal – utilizado nos modelos contracorrente, co-corrente e transversal – promovia perda de acurácia do modelo, visto que era necessário considerar a dispersão axial das correntes ou a dispersão radial do permeado.

Em 1998, Coker e colaboradores [32] apresentaram uma alternativa ao método de tentativa e erro que diminuiu a complexidade de resolução do sistema de equações envolvendo misturas multicomponentes e, ao mesmo tempo, permitiu a inclusão de mais hipóteses que aproximava o modelo ao fenômeno real como, por exemplo, a inclusão da queda de pressão da corrente interna e da relação de dependência entre a permeabilidade dos componentes e as condições operacionais do sistema como pressão, temperatura e composição da mistura. O método utilizado pelos autores consistia em: inicialmente, considerar a hipótese de escoamento unidimensional e, em seguida, aplicar a discretização ao longo da fibra oca, dividindo-a em um determinado número de estágios. Desta forma, as equações de conservação de massa e variação de pressão foram aplicadas em cada estágio da fibra oca. Esta metodologia transformou o sistema de equações diferenciais em um sistema de equações algébricas que, por fim, foi organizado na forma de uma matriz tridiagonal e isto permitiu uma rápida convergência ao ser resolvido pelo método de Algoritmo de Thomas [32]. Esse procedimento de discretização apresentado pelos autores é equivalente ao uso da discretização pelo método de diferenças finitas de primeira ordem ou pelo método de volumes finitos com a técnica de interpolação *upwind* de primeira ordem.

Posteriormente, em 1999, Coker e colaboradores [33] consideraram a hipótese de processo não isotérmico e adicionaram a resolução da equação de conservação de energia no modelo isotérmico desenvolvido anteriormente [32] e cujo resultado era utilizado como estimativa inicial. A inclusão desta etapa permitiu analisar o aquecimento ou resfriamento das correntes devido o transporte de moléculas através da membrana. Em relação à remoção de CO₂ do gás natural, os autores argumentaram que o modelo isotérmico poderia obter resultados com erros significativos na estimativa da quantidade de gás capaz de ser tratado. Isso acontecia porque a expansão gasosa da corrente de alta para baixa pressão promovia o resfriamento da corrente

e levava a diminuição da permeabilidade da membrana que, conseqüentemente, diminuía a quantidade de gás permeado [33]. De acordo com os cenários avaliados por Coker e colaboradores [33], a variação ΔT – entre a temperatura na saída do retido e a temperatura na entrada da alimentação – apresentou: (i) uma queda de até 40°C na separação de uma mistura binária de CH₄ e CO₂ – e (ii) uma queda de até 30°C – na separação de uma mistura multicomponente de CO₂, N₂, CH₄, C₂H₆ e C₃H₈.

Após décadas de desenvolvimento das técnicas computacionais e de aprimoramento das formulações matemáticas do processo de permeação gasosa, os modelos de base fenomenológica tornaram-se fundamentais para a melhoria do processo de separação. As descobertas e avaliações oriundas das publicações mais recentes são apresentadas e discutidas nas duas próximas subseções – Subseção 3.2.4 e 3.2.5.

3.2.4 Estudos sobre a eficiência de separação

A substituição em escala industrial de processos convencionais por uma tecnologia emergente acontece de maneira gradual e está relacionado com (i) o tempo de depreciação dos equipamentos instalados e (ii) com o avanço e consolidação da nova tecnologia. A avaliação da eficiência de separação e o estudo da viabilidade econômica do processo são etapas fundamentais para confirmar o potencial da tecnologia de permeação gasosa. Em relação a etapa de remoção de CO₂ da corrente de gás natural, o processo tem, de maneira geral, dois principais objetivos:

- Maximizar a remoção de CO₂, enquadrando a fração molar de CO₂ do retido dentro da faixa exigida pela legislação do país;
- Minimizar a perda de produto (CH₄ e hidrocarbonetos pesados).

Neste cenário, a eficiência do processo de permeação gasosa está relacionada: (i) tanto com parâmetros de fabricação dos módulos de membranas – por exemplo, espessura, diâmetro e comprimento das fibras ocas, número de fibras ocas por módulo, densidade de empacotamento do módulo e permeabilidade e seletividade dos componentes – (ii) quanto com parâmetros operacionais – por exemplo, área de permeação necessária, razão entre as pressões das correntes, vazão e composição da alimentação, quantidade de gás permeado, grau de pureza do produto e padrão de escoamento no módulo [34–36]. A seguir é apresentado uma breve discussão, com base nas pesquisas presentes na literatura, sobre como tais parâmetros influenciam a remoção do CO₂ do gás natural.

(I) Influência da área de permeação necessária

A determinação da área efetiva de permeação é uma importante decisão durante a etapa de projeto e fabricação dos módulos de membrana. Seu valor está atrelado a diversos outros parâmetros como, por exemplo, a composição e pressão da alimentação e a seletividade da membrana. Quanto maior for a área necessária para atingir as especificações do processo, maior será o *capital expenditure* (CAPEX) – investimento destinado à aquisição de bens de capital [35].

Durante a etapa de projeto, a área de permeação pode ser alterada para que o desempenho exigido na separação seja atingido. Por outro lado, na indústria, a operação mais comum é a avaliação do desempenho do processo com uma área de permeação fixa e pré-determinada [35].

(I.A) Relação entre a seletividade e a área necessária:

Para que a corrente de retido atinja determinado grau de pureza, quanto maior for a seletividade do material da membrana, menor será a área de permeação necessária. Isso ocorre, pois, à medida que a permeabilidade do CO₂ torna-se maior que a dos demais componentes, menor é a composição de CO₂ na corrente de retido para uma determinada área de permeação. Além disso, como módulos de membrana com elevada seletividade necessitam de menor área de permeação, o comprimento das fibras pode ser reduzido, o que reduz a queda de pressão na corrente interna da fibra oca [37]. Por meio de simulação computacional, Lock e colaboradores [37] constataram que para uma alimentação com composição de 10% em mol de CO₂ atingir 2% no retido, em um processo em contracorrente, o aumento da seletividade do CO₂ de 10 para 40 reduziu área de permeação necessária em 69,13% (indo de 13.720 até 4.235m²) e, também, reduziu a queda de pressão no interior da fibra oca em 19,51% (indo de 4,1 até 3,3atm).

(I.B) Relação entre a composição de CO₂ e a área necessária:

Em relação à composição da corrente de alimentação, para atingir as especificações desejadas do processo, inicialmente, quanto maior for a composição de CO₂, maior será a área de permeação necessária e, conseqüentemente, maior será a perda de hidrocarbonetos [34]. Por meio de simulação computacional, Chu e colaboradores [34] constataram que, para atingir uma composição de 2,5% em mol de CO₂ no retido utilizando membranas de acetato de celulose, o aumento da composição de CO₂ na alimentação de 10% para 30% mol aumentou a área específica de permeação

necessária em 4,85% (indo de 4,70 até 6,98^{m²/kmol/h}) e, também, aumentou a perda de hidrocarbonetos em 77,57% (indo de 10,7% até 19,0%).

No entanto, Chu e colaboradores [34] perceberam que, a partir de 35% em mol, o aumento da composição de CO₂ na alimentação reduzia ligeiramente a área específica de permeação necessária. Lock e colaboradores [37] obtiveram resultados semelhantes na análise de um sistema de dois estágios no qual: (i) na região de baixa composição de CO₂, o acréscimo da composição causa um aumento da área necessária, todavia, (ii) após 35% em mol de CO₂, o acréscimo da composição gera um decréscimo da área necessária porque o efeito do aumento da força motriz (diferença da pressão parcial de CO₂) passa a ter maior relevância. Desta forma, segundo as publicações [34, 37], à medida que se aumenta a composição de CO₂ na alimentação, a área total de permeação apresenta um ponto de máximo.

(I.C) Relação entre a vazão de alimentação e a área necessária:

Em relação à vazão de alimentação, para uma área de permeação constante, à medida que a vazão aumenta, menor é o tempo de contato entre a mistura gasosa e a superfície da fibra oca e, conseqüentemente, menor é quantidade de CO₂ removida no processo e menor é a pureza do produto [36]. Por meio de simulação computacional da permeação de uma mistura binária 50% de CO₂ e CH₄, Shamsabadi e colaboradores [36] constataram que, ao dobrar a vazão de alimentação de 30 para 60 mol/s, a pureza de CH₄ (composição molar de CH₄) no retido reduziu em 7,14% (indo de 98% até 91%). Portanto, é necessário maior área de permeação para compensar o aumento da vazão da alimentação e atingir o grau de pureza desejado.

(II) Influência das características geométricas do módulo

(II.A) Influência do comprimento e número de fibras:

Durante a etapa de projeto, após determinar a área de permeação, é necessário definir o comprimento e o número de fibras do equipamento. Os módulos podem ser construídos com uma maior quantidade de fibras curtas ou com uma menor quantidade de fibras compridas. Considerando que a área de permeação e o diâmetro das fibras são constantes, de acordo com a equação da área $A_p = n_f \cdot \pi \cdot d \cdot L$, o comprimento das fibras e o número de fibras por módulo são inversamente proporcionais [35]:

$$L \cdot n_f = \left(\frac{A_p}{\pi \cdot d} \right) = \text{constante} \quad (3.20)$$

no qual:

- A_p = Área de permeação pela membrana
- L = Comprimento da fibra oca
- d = Diâmetro da fibra oca
- n_f = Número de fibras ocas por módulo

Segundo Khalilpour e colaboradores [35], em relação à eficiência de separação, a opção mais vantajosa é o uso de módulos com uma maior quantidade de fibras curtas. Segundo Chu e colaboradores [34], ao quadruplicar o número de fibras ocas por módulo – e, a fim de manter a área constante, reduzindo o comprimento da fibra oca de 2,0 para 0,5m – a composição de CH₄ no retido (pureza do produto) aumentou de 93,88% para 94,02% em mol, entretanto, a perda de CH₄ teve um ligeiro aumento, indo de 3,028% até 3,038%.

É importante enfatizar que, se área de permeação puder ser alterada, a relação de proporcionalidade presente na Equação 3.20 não é mais válida. Neste caso, o aumento do comprimento da fibra vai levar ao aumento da área de permeação e, conseqüentemente, maior será a pureza do produto [36]. Segundo Shamsabadi e colaboradores [36], o aumento do comprimento da fibra oca de 0,5 para 2,0m aumentou a composição de CH₄ no retido (pureza do produto) em 50,79% (indo de 63% até 95% em mol).

(II.B) Influência do diâmetro da fibra:

Em relação ao diâmetro da fibra, a sua variação tem conseqüências na queda de pressão no interior da fibra oca. De acordo com a equação de Hagen-Poiseuille, ao manter as demais variáveis constantes, a queda de pressão da corrente interna é inversamente proporcional ao diâmetro da fibra elevado a quatro. Cabe ressaltar que esta equação é obtida em condições diferentes do cenário de permeação em fibras ocas e, portanto, seu uso é considerado uma aproximação [32]:

$$\frac{dP_{in}}{dz} = \left(\frac{128 \cdot \mu_{in}}{n_f \cdot \pi \cdot d_{in}^4} \right) \cdot \dot{v}_{in} \quad (3.21)$$

no qual:

- P_{in} = Pressão da corrente interna
- μ_{in} = Viscosidade dinâmica da corrente interna
- \dot{v}_{in} = Vazão volumétrica da corrente interna
- n_f = Número de fibras por módulo
- d_{in} = Diâmetro interno da fibra oca
- z = Comprimento axial

De acordo com a relação presente na Equação 3.21, membranas com maiores diâmetros possuem menor queda de pressão da corrente interna e, conseqüentemente, a força motriz ao longo do comprimento do módulo será maior [34]. Segundo Chu e colaboradores [34], por meio de simulações de módulos com $0,6m$ de comprimento das fibras ocas e de $1,00atm$ de pressão na saída da corrente de permeado (no interior da fibra oca), as membranas com diâmetro de $100\mu m$ obtiveram uma queda de pressão igual a quase 10%, enquanto que membranas com diâmetros maiores que $200\mu m$ a queda de pressão foi reduzida a menos que 1%.

(II.C) Influência da densidade de empacotamento:

Outra característica relevante durante a fabricação dos equipamentos é a escolha da densidade de empacotamento (θ) dos módulos, que é igual a razão entre a área total de permeação (A_p) e o volume do módulo (V_{mod}) [38]. No caso de membranas de fibra oca, A_p é igual a $\pi \cdot d \cdot L \cdot n_f$ e V_{mod} é igual a $\pi \cdot d_{mod}^2 \cdot L_{mod}/4$, portanto, a densidade de empacotamento é igual a:

$$\theta = 4 \cdot n_f \cdot \left(\frac{d}{d_{mod}^2} \right) \cdot \left(\frac{L}{L_{mod}} \right) \quad (3.22)$$

no qual:

- θ = Densidade de empacotamento
- n_f = Número de fibras por módulo
- d = Diâmetro da fibra oca
- d_{mod} = Diâmetro do módulo
- L = Comprimento da fibra oca
- L_{mod} = Comprimento do módulo

De acordo com a Equação 3.22, ao reduzir apenas o diâmetro do módulo, maior é a densidade de empacotamento. Tal fato precisa ser levado em consideração, principalmente, quando o objetivo é instalar a unidade de separação em plataformas marítimas (*offshore*), no qual é desejável que o sistema tenha dimensões reduzidas [34]. Porém, uma elevada densidade de empacotamento pode causar a queda de pressão na região externa das fibras ocas e, geralmente, este cálculo é desconsiderado nos modelos de permeação gasosa [34]. Segundo Chu e colaboradores [34], ao reduzir o diâmetro interno do módulo de 10 até $7cm$ e, conseqüentemente, dobrar a densidade de empacotamento de 6.000 para $12.000m^2/m^3$, a queda de pressão da corrente externa não apresentou alterações significativas e pôde ser desconsiderada sem prejuízo ao resultado do modelo. Todavia, ao continuar reduzindo o diâmetro do módulo até $6,5cm$ e obter uma densidade de empacotamento de $14.250m^2/m^3$, a

pressão da corrente externa teve uma queda de quase 8%.

(III) Influência da razão entre as pressões

A pressão da alimentação (P_{alim}) e do permeado (P_{perm}) possuem uma forte influência sobre a eficiência de separação do equipamento. Ao aumentar a razão $P_{\text{alim}}/P_{\text{perm}}$ – a partir do aumento da pressão de alimentação e/ou da redução da pressão de permeado – obtém-se o aumento da força motriz de separação dos componentes entre as correntes [36]. É importante ressaltar que o aumento da razão entre as pressões gera o acréscimo da força motriz de todos os componentes do sistema, entretanto, no caso do tratamento do gás natural, o acréscimo da força motriz do CO_2 é maior comparado com a força motriz dos demais componentes [36]. Segundo Shamsabadi e colaboradores [36], ao manter a pressão do permeado em 1,013 bar e aumentar a pressão de alimentação de 25 para 40 bar, a pureza de CH_4 (composição molar) no retido aumentou em 14,29% (indo de 84% para 96% em mol). Por outro lado, ao manter a pressão de alimentação em 35 bar e reduzir a pressão de permeado de 4 para 1 bar, a pureza de CH_4 (composição molar) no retido aumentou em 3,33% (indo de 90% para 93% em mol).

3.2.5 Estudos sobre os aspectos econômicos

A escolha área de permeação e da razão $P_{\text{alim}}/P_{\text{perm}}$ são duas decisões importantes a serem tomadas durante a etapa de projeto, uma vez que, além do impacto na eficiência, elas estão relacionadas com aspectos econômicos do processo [36]. Enquanto a área de permeação influencia nos gastos com investimentos destinados a aquisição de bens de capital (CAPEX), a pressão de alimentação e de permeado influenciam nos gastos com despesas operacionais (OPEX) [35]. Desta forma, uma elevada área de permeação resulta em um alto CAPEX, enquanto uma alta pressão de alimentação (ou baixa pressão de permeado) resulta em um alto OPEX.

Tecnicamente, o aumento da força motriz do processo – diferença de pressão parcial entre a corrente de retido e de permeado – pode ser obtida de duas maneiras: (i) a primeira opção consiste em utilizar compressores para pressurizar a corrente de alimentação, enquanto a corrente de permeado permanece em condições atmosféricas; (ii) A segunda opção consiste em utilizar bombas de vácuo para reduzir a pressão da corrente de permeado a condições de vácuo. Neste caso, devido a limitação do material das membranas, a menor pressão de permeado possível é de 0,2 bar [35].

Em relação às duas opções, a porcentagem da quantidade de gás permeado – fre-

quentemente denominado na literatura de *stage-cut*¹ – obtido pelo processo a vácuo é significativamente menor que o obtido pelo processo pressurizado [35]. Segundo Khalilpour e colaboradores [35], para a mesma razão de pressões, o *stage-cut* do processo à vácuo foi de apenas 2,8% (co-corrente) e 2,4% (contracorrente), enquanto que o processo pressurizado foi de 12,2% (co-corrente) e 11,8% (contracorrente). Apesar da menor capacidade de permeação, o processo à vácuo tornou-se uma opção economicamente viável, por exemplo, no tratamento do gás de pós-combustão em usinas termoelétricas, pois diminui os custos com compressores da corrente de alimentação [35]. Por outro lado, no tratamento de gás natural, o processo a vácuo não é necessariamente o ideal, visto que a corrente de alimentação encontra-se em condições de alta pressão e, também, porque a corrente de permeado rica em CO₂ precisa ser re-pressurizada a fim de ser reinjetada no reservatório.

Ramasubramanian e colaboradores [39] realizaram a avaliação econômica de um processo em dois estágios para a remoção de CO₂ no tratamento do gás de pós-combustão do carvão em usinas termoelétricas. O objetivo dos autores era, utilizando apenas a tecnologia de membranas e aumentando o preço da energia produzida em no máximo 35%, determinar a área de permeação e a razão entre as pressões capaz de atingir a remoção de no mínimo 90% do CO₂ presente na alimentação e obter o permeado com pelo menos 95% em mol de CO₂. Além da etapa de separação, a avaliação econômica considerou também a etapa de compressão da corrente gasosa de CO₂ obtida para um gasoduto a 150 atm e os custos associado ao transporte, armazenamento e monitoramento. De maneira geral, os resultados apontaram que a energia destinada à bomba de vácuo representa cerca de 70% dos gastos da etapa de separação com membranas o qual equivale a 30% do gasto energético total do processo. A diminuição da razão de pressões, com o objetivo de reduzir os custos com a bomba de vácuo, exigiria maior área de permeação e também a utilização de membranas mais seletivas que as disponíveis comercialmente. É importante ressaltar que o modelo utilizado por Ramasubramanian e colaboradores [39] não considerou a queda de pressão devido o escoamento no interior das fibras ocas, por causa disso, os resultados podem estar subestimados e o impacto da razão de pressões sobre os custos do processo pode ser maior do que o previsto.

Independentemente do cenário com pressurização da alimentação ou com bomba a vácuo no permeado, a decisão dos valores ótimos de área de permeação e razão entre as pressões está relacionado com o *trade-off*² entre os custos com o material da membrana e os custos energéticos [35]. Portanto, é fundamental avaliar como a área e a razão entre as pressões influenciam na eficiência de separação e na perda de produtos e subprodutos durante do processo a fim de definir a melhor opção.

¹O *stage-cut* é igual a razão entre a vazão da saída do permeado e a vazão da alimentação.

²*Trade-off* consiste no ato de priorizar uma opção em detrimento de outra opção.

3.3 Modelagem matemática

A modelagem matemática dos equipamentos de permeação gasosa consiste na resolução de um sistema algébrico-diferencial oriundo da aplicação das leis fundamentais de conservação de massa, conforme foi previamente discutido nas Subseções 3.1.3 e 3.1.4. Os módulos de permeação permitem o uso de diferentes configurações de escoamento e de localização da entrada da corrente de alimentação. A modelagem apresentada a seguir se refere a equipamentos com escoamento em contracorrente, a alimentação escoando pela região externa das fibras ocas (*shell side*) e o permeado escoando pela região interna da fibra oca (*tube side*), como pode ser observado na Figura 3.3. A formulação matemática de outras configurações, por exemplo, módulos com escoamento co-corrente, pode ser obtida de maneira semelhante pelo procedimento de modelagem que é apresentado nesta Seção 3.3.

Ademais, a Figura 3.3 também mostra a referência do sistema de coordenadas adotado nas equações apresentadas ao longo desta Seção 3.3, no qual a alimentação e a saída do retido estão localizados, respectivamente, em $z = 0$ e $z = L$ e a saída do permeado está localizada em $z = 0$.

3.3.1 Considerações e hipóteses simplificadoras

1. Em relação ao equipamento:
 - (a) Equipamentos de membrana de fibra oca, de material polimérico e estrutura anisotrópica composta constituída por suporte poroso, camada de pele densa seletiva e revestimento de proteção;
 - (b) A camada densa é a responsável pela seletividade e separação dos componentes e a transferência de massa (TM) nesta região segue o modelo de sorção-difusão apresentado e discutido na Subseção 3.1.4;
 - (c) O suporte poroso somente proporciona resistência mecânica à membrana e não promove a separação dos componentes, por causa disso, a sua contribuição no cálculo da resistência ao TM pode ser desconsiderada;
 - (d) O revestimento polimérico de proteção possui elevada permeabilidade e não altera significativamente a seletividade da camada de pele densa, por causa disso, a sua contribuição no cálculo da resistência ao TM pode ser desconsiderada;
 - (e) A permeância de cada componente depende de propriedades morfológicas do material da membrana e de propriedades físico-química dos componentes;

- (f) Em condições sob pressão, as deformações ao longo da fibra oca podem ser desconsideradas, por causa disso, o diâmetro interno e externo das fibras ocas podem ser considerados constantes ao longo de todo comprimento.

2. Em relação ao processo e ao modelo:

- (a) Processo isotérmico e em estado estacionário;
- (b) O módulo possui a seguinte configuração: (i) Escoamento em contracorrente; (ii) Alimentação pela região externa das fibras ocas; (iii) Permeado pelo interior da fibra oca;
- (c) Modelo unidimensional axial no qual a composição de cada componente e demais propriedades variam ao longo do comprimento das fibras ocas;
- (d) De acordo com as Hipóteses 1b, 1c e 1d, pode-se considerar que a TM depende somente da camada densa e, por causa disso, a TM total segue o modelo de sorção-difusão;
- (e) Todas as fibras do módulo seguem o mesmo modelo de TM dos componentes;
- (f) Em relação ao escoamento, a advecção axial é preponderante sobre a difusão axial por causa do elevado número de Péclet³ de magnitude igual a 10^3 . O número de Péclet é um grupo adimensional que representa a razão entre o transporte de massa por advecção e o transporte de massa por difusão [17];
- (g) A variação de pressão da corrente de retido foi negligenciada visto que considerou-se módulos cuja a densidade de empacotamento não é elevada o suficiente para causar variação de pressão na região no entorno das fibras ocas;
- (h) A variação de pressão da corrente de permeado foi determinada pela equação de Hagen-Poiseuille. Embora o cenário de permeação gasosa tenha determinadas características que não são consideradas na dedução da equação de Hagen-Poiseuille como, por exemplo, a compressibilidade da mistura gasosa e a permeabilidade da fibra oca [32], esta equação foi utilizada devido ao número considerável de publicações [29–37, 41–43] que a usam como aproximação aceitável;
- (i) A fase gasosa possui comportamento não ideal e as propriedades termodinâmicas das correntes de retido e permeado são obtidas pelo uso da equação de estado Peng-Robinson e regras de misturas (ver Apêndice A.1).

³O número de Péclet é igual a $x \cdot v / \mathbb{D}$ no qual x é o comprimento característico, v é a velocidade do fluido e \mathbb{D} a difusividade de i no fluido [17, 40].

3.3.2 Balanço de massa por componente

Desenvolvimento do modelo

Na Subseção 3.1.3 foi apresentada o equacionamento genérico do balanço de massa no entorno de somente uma fibra oca. Por outro lado, para a modelagem do equipamento de permeação gasosa, dois diferentes volumes de controle envolvendo as n_f fibras ocas do módulo podem ser definidos: (i) a região externa no entorno das n_f fibras ocas e de comprimento Δz representa o volume de controle do retido; (ii) Enquanto a região interna das n_f fibras ocas e de comprimento Δz representa o volume de controle do permeado. A Figura 3.8 mostra a representação de cada um dos volumes de controle adotados.

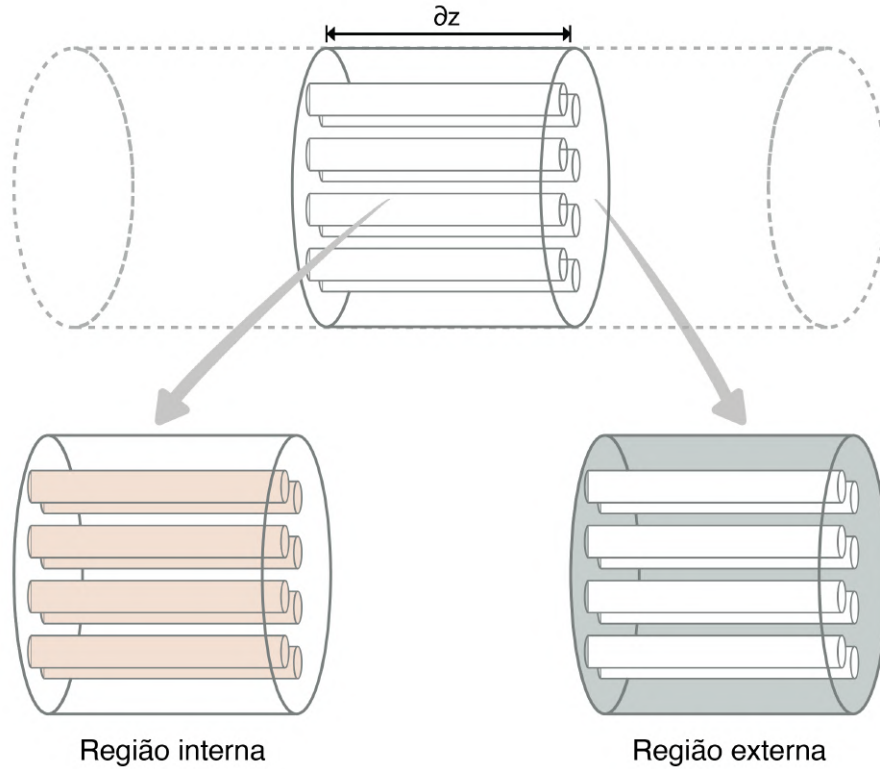


Figura 3.8: Volume de controle infinitesimal na região interna e externa.

Considerando o sistema de coordenada axial adotado e o sentido de cada corrente, o balanço de massa molar do i -ésimo componente na corrente de retido (região externa) é igual a:

$$\underbrace{\dot{n}_{R_i}|_z}_{\text{Termo de entrada}} = \underbrace{\dot{n}_{R_i}|_{z+\Delta z}}_{\text{Termo de saída}} + \underbrace{(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f \cdot \Delta z) \cdot P_i \cdot \Delta p_i}_{\text{Termo de saída pela membrana}} \quad (3.23)$$

no qual:

- \dot{n}_{R_i} = Vazão molar de i no retido
- d_{out} = Diâmetro externo da fibra oca
- n_f = Número de fibra por módulo
- \mathbb{P}_i = Permeância do componente i
- Δp_i = Diferença de pressão parcial de i entre o retido e o permeado
- z = Comprimento axial

Enquanto o balanço de massa molar do i -ésimo componente na corrente de permeado é igual a:

$$\underbrace{\dot{n}_{P_i}|_{z+\Delta z}}_{\text{Termo de entrada}} + \underbrace{(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f \cdot \Delta z) \cdot \mathbb{P}_i \cdot \Delta p_i}_{\text{Termo de entrada pela membrana}} = \underbrace{\dot{n}_{P_i}|_z}_{\text{Termo de saída}} \quad (3.24)$$

no qual:

- \dot{n}_{P_i} = Vazão molar de i no permeado

Rearranjando os termos das Equações 3.23 e 3.24 e, posteriormente, aplicando o limite de Δz tendendo a zero, obtém-se a seguinte equação diferencial:

$$\frac{d(\dot{n}_{R_i})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{P_i})}{dz} = -(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_i \cdot \Delta p_i \quad (3.25)$$

Observe que o mesmo resultado da Equação 3.25 também pode ser obtida a partir da Equação 3.11, ao aplicar a Hipótese 2a que anula o termo da derivada no tempo, a Hipótese 2f que anula o termo da difusão mássica axial e, em seguida, multiplicar o resultado pela área transversal ao escoamento no entorno das fibras ocas $A_t = n_f \cdot \pi \cdot (R_e^2 - R^2)$.

Ademais, a diferença de pressão parcial do componente i através da membrana pode ser expressa em termos da pressão total da corrente de retido e de permeado [10–12]:

$$\Delta p_i = P_R \cdot y_{R_i} - P_P \cdot y_{P_i} \quad (3.26)$$

no qual:

- P_R = Pressão total do retido
- P_P = Pressão total do permeado
- y_{R_i} = Fração molar de i no retido
- y_{P_i} = Fração molar de i no permeado

As frações molares do i -ésimo componente em cada corrente são iguais a:

$$y_{R_i} = \frac{\dot{n}_{R_i}}{\sum \dot{n}_{R_i}} \quad (3.27)$$

$$y_{P_i} = \frac{\dot{n}_{P_i}}{\sum \dot{n}_{P_i}} \quad (3.28)$$

Além disso, as frações molares nas correntes possuem a seguinte restrição:

$$\sum y_{R_i} = \sum y_{P_i} = 1 \quad (3.29)$$

Substituindo as Equações 3.27 e 3.28 na Equação 3.26 e, em seguida, substituindo o resultado na Equação 3.25, obtém-se a expressão do balanço de massa das correntes de retido e permeado ao longo do comprimento z da fibra oca:

$$\frac{d(\dot{n}_{R_i})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{P_i})}{dz} = -(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_i \cdot \left(\frac{P_R \cdot \dot{n}_{R_i}}{\sum \dot{n}_{R_i}} - \frac{P_P \cdot \dot{n}_{P_i}}{\sum \dot{n}_{P_i}} \right) \quad (3.30)$$

De acordo com o padrão de escoamento em contracorrente e com o sistema de coordenadas utilizado, a resolução do balanço de massa do retido envolve a integração da Equação 3.30 de $z = 0$ até $z = L$. Enquanto a resolução do balanço de massa do permeado envolve a integração da Equação 3.30 de $z = L$ até $z = 0$. Além disso, os procedimentos para determinar a pressão das correntes e a permeância dos componentes estão, respectivamente, nas Seções 3.3.3 e 3.3.4.

Condições de contorno

A condição de contorno do retido está relacionada com a alimentação da corrente no início da fibra (em $z = 0$):

$$\dot{n}_{R_i} \Big|_{z=0} = \dot{n}_{\text{alim}_i} \quad (3.31)$$

no qual:

- \dot{n}_{alim_i} = vazão molar de i na corrente de alimentação

Enquanto a condição de contorno do permeado está relacionada com a vazão nula no final da fibra oca (em $z = L$) devido à parede do módulo:

$$\dot{n}_{P_i} \Big|_{z=L} = 0 \quad (3.32)$$

3.3.3 Variação da pressão

Em relação a perda de carga ao longo do escoamento, de acordo com a Hipótese 2g, a pressão na região externa das fibras ocas pode ser considerada constante e, portanto, a pressão do retido é igual a da alimentação:

$$P_R = P_{\text{alim}} \quad (3.33)$$

no qual:

- P_R = Pressão do retido
- P_{alim} = Pressão da alimentação

Enquanto, de acordo com a Hipótese 2h, a pressão na região interna das fibras ocas pode ser determinada pela equação de Hagen-Poiseuille [17] e, portanto, a pressão do permeado é igual a:

$$\frac{dP_P}{dz} = \left(\frac{128 \cdot \mu_P}{n_f \cdot \pi \cdot d_{in}^4} \right) \cdot \dot{v}_P \quad (3.34)$$

no qual:

- P_P = Pressão do permeado
- μ_P = Viscosidade dinâmica do permeado
- \dot{v}_P = Vazão volumétrica do permeado
- n_f = Número de fibras ocas por módulo
- d_{in} = Diâmetro interno da fibra oca
- z = Comprimento na coordenada axial

O volume molar do permeado estabelece a relação entre a vazão molar e a vazão volumétrica do permeado:

$$\dot{v}_P = \dot{n}_P \cdot v_P \quad (3.35)$$

no qual:

- \dot{n}_P = Vazão molar do permeado
- v_P = Volume molar do permeado

A vazão molar total é determinada pela soma da vazão molar de cada componente i presente na mistura, portanto, a vazão molar do permeado é igual a:

$$\dot{n}_P = \sum \dot{n}_{P_i} \quad (3.36)$$

no qual:

- \dot{n}_{P_i} = Vazão molar de i no permeado

Substituindo a Equação 3.36 na 3.35 e, em seguida, substituindo o resultado na Equação 3.34, obtém-se a expressão para determinar o perfil da pressão do permeado ao longo do comprimento z da fibra oca:

$$\frac{dP_P}{dz} = \left(\frac{128 \cdot \mu_P \cdot v_P}{n_f \cdot \pi \cdot d_{in}^4} \right) \cdot \sum \dot{n}_{P_i} \quad (3.37)$$

De acordo com o padrão de escoamento em contracorrente e com o sistema de coordenadas utilizado, a resolução da variação da pressão do permeado envolve a integração da Equação 3.37 de $z = L$ até $z = 0$. Além disso, de acordo com a Consideração 2i, a viscosidade dinâmica e o volume molar do permeado foram obtidos pelo *plugin* VRTherm considerando comportamento não ideal da mistura gasosa e utilizando a equação de estado Peng-Robinson e regras de misturas. O procedimento utilizado encontra-se nos Apêndices A.1 e A.2.

Condição de contorno

A condição de contorno da pressão do permeado está relacionada com a pressão mantida na saída do permeado – localizada no início da fibra oca (em $z = 0$):

$$P_P|_{z=0} = P_{saída-perm} \quad (3.38)$$

no qual:

- $P_{saída-perm}$ = Pressão do permeado na saída do módulo

3.3.4 Permeância dos componentes

A determinação da permeância dos componentes pela membrana é uma etapa fundamental da modelagem dos equipamentos de permeação gasosa. A presença do CO_2 na corrente de alimentação/retido causa modificações morfológicas no material polimérico da membrana e, conseqüentemente, altera as propriedades de transporte e eficácia de separação do equipamento. Esse fenômeno é conhecido como efeito de plastificação da membrana [11].

(I) Permeância do CO_2 e do CH_4

As funções matemáticas desenvolvidas por Saberi e colaboradores [44, 45] foram utilizadas para determinar o perfil das permeâncias de CO_2 e CH_4 ao longo do comprimento das fibras ocas. Os autores assumiram a hipótese de que a difusividade de todos os componentes através da membrana é dependente exclusivamente

do componente plastificante, neste caso, o CO_2 [44, 45]. Além disso, os autores utilizaram como base o modelo de sorção-difusão para determinar a permeabilidade e/ou permeância de misturas gasosas em membranas densas formadas por polímeros vítreos. Para representar o modelo de sorção-difusão, as equações desenvolvidas tiveram como base a teoria de dupla sorção, a teoria de sorção de imobilização parcial e a teoria de sorção competitiva [44, 45].

A teoria de dupla sorção é, frequentemente, utilizada para descrever o perfil de sorção de gás em polímeros na forma vítrea, ou seja, em temperatura abaixo da temperatura de transição do polímero [46]. O modelo desenvolvido por Saberi e colaboradores [44, 45] utiliza uma extensão da teoria de dupla sorção ao adicionar um termo que representa a sorção competitiva entre os componentes da mistura gasosa. Além disso, os autores também incluíram em seu modelo a teoria de sorção parcialmente imobilizada que considera que uma fração das moléculas solubilizadas não se movimentam pelas cavidades da matriz polimérica e, conseqüentemente, não contribuem para a permeação gasosa [44, 45]. Caso o leitor queira se aprofundar no desenvolvimento das funções que descrevem a permeabilidade e/ou permeância de misturas gasosas em membranas de polímeros vítreos, a dissertação de da Motta [47] apresenta uma ampla revisão bibliográfica sobre o assunto.

Apesar de Saberi e colaboradores [44] considerarem o cenário de mistura binária CO_2/CH_4 para formular as equações de permeância, a modelagem desta dissertação considerou o uso dessas equações no cenário de mistura multicomponente por causa: (i) da maior porcentagem de CO_2 e CH_4 na composição do gás natural a ser tratado e (ii) da menor permeabilidade dos demais componentes comparados com a permeabilidade do CO_2 e CH_4 :

$$\mathbb{P}_{\text{CO}_2} = \frac{\left(\frac{D_{0\text{CO}_2}}{l}\right)}{\beta_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2}} \cdot \left\{ -1 + \exp \left[\beta_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot \left(k_{\text{D}_{\text{CO}_2}} + \frac{F_{\text{CO}_2} \cdot C'_{\text{H}_{\text{CO}_2}} \cdot b_{\text{CO}_2}}{1 + b_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2} + b_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4}} \right) \right] \right\} \quad (3.39)$$

$$\mathbb{P}_{\text{CH}_4} = \left(\frac{D_{0\text{CH}_4}}{l}\right) \cdot \left\{ \exp \left[\beta_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot \left(k_{\text{D}_{\text{CO}_2}} + \frac{F_{\text{CO}_2} \cdot C'_{\text{H}_{\text{CO}_2}} \cdot b_{\text{CO}_2}}{1 + b_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2} + b_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4}} \right) \right] \right. \\ \left. \cdot \left(k_{\text{D}_{\text{CH}_4}} + \frac{F_{\text{CH}_4} \cdot C'_{\text{H}_{\text{CH}_4}} \cdot b_{\text{CH}_4}}{1 + b_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2} + b_{\text{CH}_4} \cdot f_{\text{CH}_4}} \right) \right\} \quad (3.40)$$

no qual:

- \mathbb{P}_i = Permeância de i
- f_i = Fugacidade de i na corrente de alta pressão (retido)
- k_{D_i} = Coeficiente de solubilidade de i da lei de Henry

- C'_{H_i} = Constante de saturação das cavidades por i
- b_i = Constante de afinidade das cavidades por i
- β_i = Parâmetro de plastificação de i
- F_i = Fator de imobilização de i
- D_{0_i} = Difusividade do componente puro i pela membrana
- l = Espessura da membrana

e considerando:

- i igual a CO_2 ou CH_4
- P_i em $cm/(s \cdot kPa)$
- f_i em kPa
- k_{D_i} em $cm^3(STP)/[cm^3(\text{polímero}) \cdot kPa]$
- C'_{H_i} em $cm^3(STP)/cm^3(\text{polímero})$
- b_i em kPa^{-1}
- β_i é adimensional
- F_i é adimensional
- D_{0_i} em cm^2/s
- l em cm

Os parâmetros presentes nas Equações 3.39 e 3.40 foram determinados a partir de dados experimentais de permeação com uma membrana comercial de acetato de celulose. O procedimento de estimação de parâmetros e o resultado obtido são apresentados, respectivamente, nas Subseções 3.4.2 e 3.5.2. Além disso, a fugacidade do CO_2 e do CH_4 na corrente de alta pressão (retido), presentes nas Equações 3.39 e 3.40 são iguais a:

$$f_{CO_2} = y_{R_{CO_2}} \cdot \phi_{R_{CO_2}} \cdot P_R \quad (3.41)$$

$$f_{CH_4} = y_{R_{CH_4}} \cdot \phi_{R_{CH_4}} \cdot P_R \quad (3.42)$$

no qual:

- y_{R_i} = Fração molar de i no retido
- ϕ_{R_i} = Coeficiente de fugacidade de i nas condições do retido
- P_R = Pressão do retido

O coeficiente de fugacidade ϕ_{R_i} é dependente da composição, pressão e temperatura da corrente de retido e, de acordo com a Consideração 2i, foi obtido pelo *plugin* VRTherm considerando comportamento não ideal da mistura gasosa e utilizando a equação de estado Peng-Robinson.

(II) Permeâncias dos hidrocarbonetos C_{2+} e do N_2

Em relação aos demais componentes, devido ao menor percentual da composição no gás natural, as suas permeâncias foram determinadas a partir de dados de seletividade e regras heurísticas presentes na literatura para membranas de acetato de celulose: (i) conforme os dados das publicações de Bhide e Stern [48] e de Chu e colaboradores [34], a permeância do N_2 pode ser considerada igual a do CH_4 ; (ii) através da média da razão entre as permeâncias do C_2H_6 e CH_4 – obtidas nas publicações de Pan [29], de Bhide e Stern [48] e de Chu e colaboradores [34] – a permeância do C_2H_6 foi considerada igual a 35% da permeância do CH_4 ; (iii) por fim, de acordo com a regra heurística adotada por Arinelli [49] em sua tese sobre a modelagem do processamento de gás natural, as permeâncias do C_3H_8 e C_4H_{10} podem ser consideradas, respectivamente, iguais a 10% e 1% da permeância do C_2H_6 – no qual a regra considera que os hidrocarbonetos C_3H_8 e C_4H_{10} possuem permeâncias muito baixas e que seu valor perde 90% de magnitude por cada molécula de carbono a mais:

$$\mathbb{P}_{C_2H_6} = 0,35 \cdot \mathbb{P}_{CH_4} \quad (3.43)$$

$$\mathbb{P}_{C_3H_8} = 0,10 \cdot \mathbb{P}_{C_2H_6} \quad (3.44)$$

$$\mathbb{P}_{C_4H_{10}} = 0,01 \cdot \mathbb{P}_{C_2H_6} \quad (3.45)$$

$$\mathbb{P}_{N_2} = \mathbb{P}_{CH_4} \quad (3.46)$$

3.3.5 Discretização do modelo em volumes finitos

Devido à complexidade dos problemas não lineares encontrados na engenharia, a obtenção da solução analítica torna-se uma tarefa complexa e, frequentemente, impossível. Por causa disso é necessário a aplicação de métodos numéricos para obtenção de soluções aproximadas [50].

No caso dos processos de separação com membranas em que o perfil da composição, da vazão e da pressão variam ao longo do comprimento das fibras ocas, métodos de discretização do domínio espacial podem ser aplicados. Alguns dos métodos disponíveis são: o método de diferenças finitas, o de volumes finitos, o de elementos finitos e o de colocação ortogonal.

Nesta dissertação, o método de volumes finitos foi utilizado para discretizar a coordenada axial do modelo desenvolvido nesta Seção 3.3. Desta forma, o

sistema algébrico-diferencial do modelo foi transformado em um sistema de equações algébricas. O procedimento utilizado é detalhado nesta Subseção 3.3.5.

A primeira etapa do método de volumes finitos consiste na discretização das equações diferenciais do retido – região externa das fibras ocas – e das equações diferenciais do permeado – região interna das fibras ocas – em malhas unidimensionais de n_v volumes finitos espaçados de maneira uniforme e igualmente alinhados, de tal forma que cada volume finito j da malha do retido esteja conectado com o volume finito j da malha do permeado. A Figura 3.9 apresenta a estrutura das malhas do retido e permeado no qual cada volume finito j está conectado com os volumes finitos adjacentes $(j - 1)$ e $(j + 1)$ e também está conectado, devido à vazão transmembrana, com o volume finito j da malha da outra corrente. O conjunto de número inteiros $j = \{1, 2, \dots, (n_v - 1), n_v\}$ foi utilizado como índice para representar a posição do centro do volume finito, enquanto os termos fracionários $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$ foram utilizados para representar a posição das bordas, respectivamente, à esquerda e à direita do centro do volume finito j .

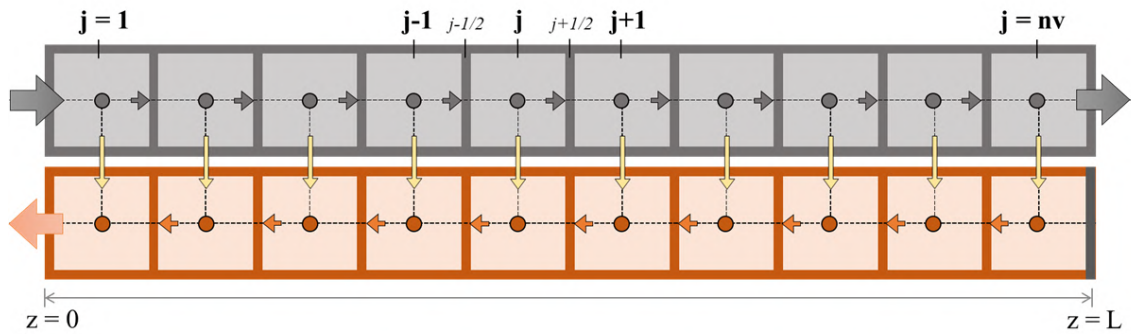


Figura 3.9: Discretização dos domínios do retido e permeado em malhas de n_v volumes finitos igualmente espaçados. As setas cinzas e laranjas indicam, respectivamente, o sentido de escoamento da corrente de retido e de permeado. As setas amarelas indicam o escoamento transmembrana.

A segunda etapa consiste na integração das Equações 3.30 e 3.37 entre as bordas $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$ para cada volume finito j . O sentido do intervalo de integração deve seguir o sentido do escoamento de cada corrente, ou seja, para o retido a integração ocorre de $(j - 1/2)$ até $(j + 1/2)$ enquanto que para o permeado a integração ocorre de $(j + 1/2)$ até $(j - 1/2)$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{j-1/2}^{j+1/2} \left[\frac{d(\dot{n}_{R_i})}{dz} \right] dz = \int_{j-1/2}^{j+1/2} \left[-(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_i \cdot \left(\frac{P_R \cdot \dot{n}_{R_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R_i}} - \frac{P_P \cdot \dot{n}_{P_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P_i}} \right) \right] dz \\ \int_{j+1/2}^{j-1/2} \left[\frac{d(\dot{n}_{P_i})}{dz} \right] dz = \int_{j+1/2}^{j-1/2} \left[-(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_i \cdot \left(\frac{P_R \cdot \dot{n}_{R_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R_i}} - \frac{P_P \cdot \dot{n}_{P_i}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P_i}} \right) \right] dz \\ \int_{j+1/2}^{j-1/2} \left[\frac{d(P_P)}{dz} \right] dz = \int_{j+1/2}^{j-1/2} \left[\left(\frac{128 \cdot \mu_P \cdot \nu_P}{n_f \cdot \pi \cdot d_{in}^4} \right) \cdot \sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P_i} \right] dz \end{array} \right. \quad (3.47)$$

considerando:

$$\bullet i = \{1, \dots, n_c\}$$

A integração do lado esquerdo da Equação 3.47 resulta no valor da variável calculada nas bordas $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$ de cada volume finito j . Enquanto para o lado direito da igualdade, o cálculo da variável média pode ser utilizado na integração dos termos. Para simplificar a notação, as variáveis média \bar{x} terão a mesma notação das variáveis contínuas x . Após o processo de integração obtém-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{n}_{R_i}|_{j+1/2} - \dot{n}_{R_i}|_{j-1/2} = -(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_{(i,j)} \cdot \left[\frac{P_{Rj} \cdot \dot{n}_{R(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R(i,j)}} - \frac{P_{Pj} \cdot \dot{n}_{P(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j)}} \right] \cdot \Delta z \\ \dot{n}_{P_i}|_{j-1/2} - \dot{n}_{P_i}|_{j+1/2} = +(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_{(i,j)} \cdot \left[\frac{P_{Rj} \cdot \dot{n}_{R(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R(i,j)}} - \frac{P_{Pj} \cdot \dot{n}_{P(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j)}} \right] \cdot \Delta z \\ P_P|_{j-1/2} - P_P|_{j+1/2} = - \left(\frac{128 \cdot \mu_{Pj} \cdot \nu_{Pj}}{n_f \cdot \pi \cdot d_{in}^4} \right) \cdot \sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j)} \cdot \Delta z \end{array} \right. \quad (3.48)$$

considerando:

$$\begin{array}{l} \bullet i = \{1, \dots, n_c\} \\ \bullet j = \{1, \dots, n_v\} \end{array}$$

A terceira etapa do método consiste em escolher um esquema de aproximação para os valores das variáveis nas bordas $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$, presentes no lado esquerdo da igualdade da Equação 3.48. Os esquemas de aproximação relacionam os valores das variáveis nas bordas com os valores das variáveis médias dos volumes finitos adjacentes. Além disso, os valores das variáveis nas bordas $j = (1 - 1/2)$ e $j = (n_v + 1/2)$, localizados nos volumes finitos de fronteira, são obtidos pelas condições de contorno.

No caso do cenário de permeação gasosa, o esquema de primeira ordem conhecido como *upwind* é um dos mais indicados para o problema, pois, o escoamento do retido e do permeado possuem dominância do termo advectivo (Hipótese 2f). Desta

maneira, o esquema de aproximação *upwind* (Figura 3.10) estabelece que o valor da variável na borda $(j - 1/2)$ vai ser aproximado – dependendo do sentido da corrente – pelo valor da variável média do volume finito $(j - 1)$ ou j e que o valor da variável na borda $(j + 1/2)$ vai ser aproximado – dependendo do sentido da corrente – pelo valor da variável média do volume finito j ou $(j + 1)$.

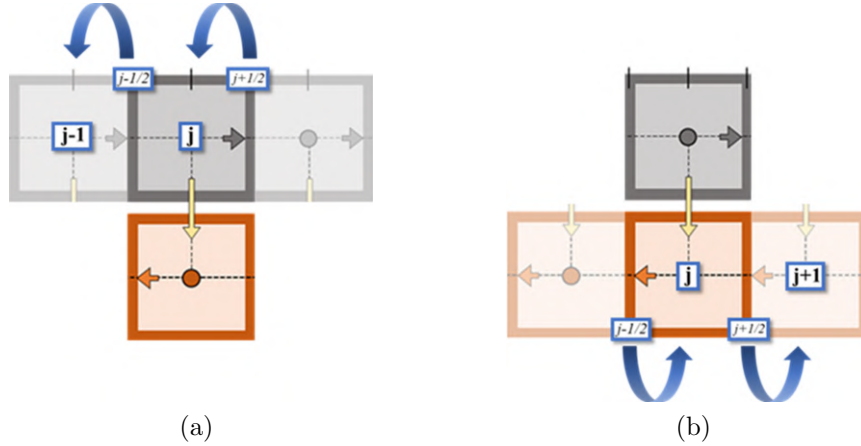


Figura 3.10: Esquema de aproximação *upwind*: (a) para o balanço de massa no retido e (b) para o balanço de massa no permeado.

Para as equações de balanço de massa no retido (Figura 3.10a), devido ao sentido do escoamento de $z = 0$ até $z = L$, o valor da variável na borda $(j - 1/2)$ vai ser aproximado pelo valor da variável média do volume $(j - 1)$ e o valor da variável na borda $(j + 1/2)$ vai ser aproximada pelo valor da variável média do volume j . Ademais, devido à posição da condição de contorno em $z = 0$, o valor da variável na borda de fronteira $(1 - 1/2)$ é obtido pelo valor da condição de contorno presente na Equação 3.31:

$$\dot{n}_{R_i}|_{1-1/2} = \dot{n}_{\text{alim}_i} \quad (\text{condição de contorno}) \quad (3.49)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = 1$

$$\begin{cases} \dot{n}_{R_i}|_{j-1/2} = \dot{n}_{R(i,j-1)} \\ \dot{n}_{R_i}|_{j+1/2} = \dot{n}_{R(i,j)} \end{cases} \quad (3.50)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{2, \dots, n_v\}$

Para as equações de balanço de massa no permeado (Figura 3.10b), devido ao sentido do escoamento de $z = L$ até $z = 0$, o valor da variável na borda $(j - 1/2)$ vai ser aproximado pelo valor da variável média do volume j e o valor da variável na borda $(j + 1/2)$ vai ser aproximada pelo valor da variável média do volume $(j + 1)$. Ademais, devido à posição da condição de contorno em $z = L$, o valor da variável na borda de fronteira $(n_v + 1/2)$ é obtido pelo valor da condição de contorno presente na Equação 3.32:

$$\dot{n}_{P_i}|_{n_v+1/2} = 0 \quad (\text{condição de contorno}) \quad (3.51)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = n_v$

$$\begin{cases} \dot{n}_{P_i}|_{j-1/2} = \dot{n}_{P(i,j)} \\ \dot{n}_{P_i}|_{j+1/2} = \dot{n}_{P(i,j+1)} \end{cases} \quad (3.52)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{1, \dots, (n_v - 1)\}$

Para as equações de variação de pressão do permeado, devido à localização da condição de contorno em $z = 0$, o valor da variável na borda de fronteira $(1 - 1/2)$ é obtido pelo valor da condição de contorno presente na Equação 3.38, o valor da variável na borda $(j - 1/2)$ vai ser aproximado pelo valor da variável média do volume $(j - 1)$ e o valor da variável na borda $(j + 1/2)$ vai ser aproximada pelo valor da variável média do volume j :

$$P_P|_{1-1/2} = P_{\text{saída-perm}} \quad (\text{condição de contorno}) \quad (3.53)$$

considerando:

- $j = 1$

$$\begin{cases} P_P|_{j-1/2} = P_{P(j-1)} \\ P_P|_{j+1/2} = P_{P_j} \end{cases} \quad (3.54)$$

considerando:

- $j = \{2, \dots, n_v\}$

(I) Balanço de massa do retido:

Ao substituir as aproximações das Equações 3.49 e 3.50 nas equações do balanço de massa do retido presentes na Equação 3.48, obtém-se:

$$\dot{n}_{R(i,j=1)} = \dot{n}_{\text{alim}_i} - (\pi \cdot d_{\text{out}} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_{(i,j=1)} \cdot \left[\frac{P_{R(j=1)} \cdot \dot{n}_{R(i,j=1)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R(i,j=1)}} - \frac{P_{P(j=1)} \cdot \dot{n}_{P(i,j=1)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j=1)}} \right] \cdot \Delta z \quad (3.55)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = 1$

$$\dot{n}_{R(i,j)} = \dot{n}_{R(i,j-1)} - (\pi \cdot d_{\text{out}} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_{(i,j)} \cdot \left[\frac{P_{Rj} \cdot \dot{n}_{R(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R(i,j)}} - \frac{P_{Pj} \cdot \dot{n}_{P(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j)}} \right] \cdot \Delta z \quad (3.56)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{2, \dots, n_v\}$

(II) Balanço de massa do permeado:

Ao substituir as aproximações das Equações 3.51 e 3.52 nas equações do balanço de massa do permeado presentes na Equação 3.48, obtém-se:

$$\dot{n}_{P(i,j)} = \dot{n}_{P(i,j+1)} + (\pi \cdot d_{\text{out}} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_{(i,j)} \cdot \left[\frac{P_{Rj} \cdot \dot{n}_{R(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R(i,j)}} - \frac{P_{Pj} \cdot \dot{n}_{P(i,j)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j)}} \right] \cdot \Delta z \quad (3.57)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{1, \dots, (n_v - 1)\}$

$$\dot{n}_{P(i,j=n_v)} = (\pi \cdot d_{\text{out}} \cdot n_f) \cdot \mathbb{P}_{(i,j=n_v)} \cdot \left[\frac{P_{R(j=n_v)} \cdot \dot{n}_{R(i,j=n_v)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{R(i,j=n_v)}} - \frac{P_{P(j=n_v)} \cdot \dot{n}_{P(i,j=n_v)}}{\sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j=n_v)}} \right] \cdot \Delta z \quad (3.58)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = n_v$

(III) Variação da pressão do permeado:

Ao substituir as aproximações das Equações 3.53 e 3.54 nas equações da variação de pressão do permeado presentes na Equação 3.48, obtém-se:

$$P_{P(j=1)} = P_{\text{saída-perm}} + \left(\frac{128 \cdot \mu_{P(j=1)} \cdot v_{P(j=1)}}{n_f \cdot \pi \cdot d_{in}^4} \right) \cdot \sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j=1)} \cdot \Delta z \quad (3.59)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = 1$

$$P_{Pj} = P_{P(j-1)} + \left(\frac{128 \cdot \mu_{Pj} \cdot v_{Pj}}{n_f \cdot \pi \cdot d_{in}^4} \right) \cdot \sum_{i=1}^{n_c} \dot{n}_{P(i,j)} \cdot \Delta z \quad (3.60)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{2, \dots, n_v\}$

Por fim, as Equações 3.55 até 3.60 representam o conjunto de equações algébricas obtido pela discretização do modelo de permeação gasosa utilizando o método de volumes finitos.

3.4 Metodologia

O modelo de permeação gasosa desenvolvido na Seção 3.3 foi implementado no *software* EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) versão acadêmica beta 0.10.10. Diversos conjuntos de simulações foram realizados para averiguar a usabilidade técnica do sistema de permeação na etapa de remoção de CO₂ contaminante no processo de tratamento de gás natural. O *software* MATLAB versão R2018a foi utilizado para confecção das figuras dos resultados obtidos.

A metodologia seguiu as seguintes etapas:

1. Validação do modelo de permeação gasosa utilizando dados presentes na literatura;
2. Ajuste dos parâmetros das equações de permeância de CO₂ e CH₄ pela membrana com dados experimentais presentes na literatura;
3. Dimensionamento da unidade de permeação gasosa para tratamento do gás natural (cenário de projeto);

4. Análise da demanda energética da unidade de permeação gasosa para tratamento do gás natural.

3.4.1 Validação do modelo de permeação gasosa

A validação do modelo de permeação gasosa foi realizada comparando com os resultados obtidos por Chu e colaboradores [34] que utilizaram dois *softwares* distintos, o Mollocator e o ChemBrane.

A Tabela 3.2 contém os dados de entrada de dois cenários simulados pelos autores [34] para o caso da permeação gasosa da mistura binária de CO₂ e CH₄ com alimentação pelo *shell side* do módulo e escoamento em contracorrente.

Tabela 3.2: Dados de entrada da validação do modelo de permeação. Fonte: [34]

Parâmetro	Cenário		Unidade
	A	B	
Número de fibras	60.000	60.000	—
Comprimento da fibra	0,60	1,50	m
Diâmetro externo da fibra	$250 \cdot 10^{-6}$	$170 \cdot 10^{-6}$	m
Diâmetro interno da fibra	$200 \cdot 10^{-6}$	$120 \cdot 10^{-6}$	m
Material da membrana	Poliimida	Poliimida	—
Permeância do CO ₂	$3,207 \cdot 10^{-9}$	$3,207 \cdot 10^{-9}$	$mol/(m^2 \cdot Pa \cdot s)$
Permeância do CH ₄	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-10}$	$mol/(m^2 \cdot Pa \cdot s)$
Temperatura	308	308	K
Pressão da alimentação	35	15	bar
Pressão do permeado	1	1	bar
Vazão da alimentação	0,35	0,35	mol/s
CO ₂ na alimentação	10	10	% mol
CH ₄ na alimentação	90	90	% mol

Antes da comparação com os dados da literatura, os resultados oriundos do modelo de permeação gasosa passaram por uma etapa de análise de convergência da malha, no qual foi analisado tanto o tempo computacional das simulações quanto o erro relativo das variáveis na saída do retido e do permeado para malhas com diferentes números de volumes finitos.

O processo de refinamento da malha iniciou-se com uma malha de 10 volumes finitos e a cada etapa o número de volumes finitos era dobrado. O critério escolhido para interromper o refinamento da malha foi quando o módulo do erro relativo ($|e_r|$)

de todas as variáveis na saída das correntes atingisse um valor menor que 0,1%. Contudo, para as simulações após a etapa de validação do modelo, a avaliação do tempo computacional também foi considerado para determinar o número de volumes finitos. Se o tempo computacional da etapa que atingiu $|e_r| < 0,5\%$ for menor que a metade do tempo computacional da etapa que atingiu $|e_r| < 0,1\%$, então o erro relativo menor que 0,5% é considerado um critério aceitável.

A discussão dos resultados obtidos está na Seção 3.5.1.

3.4.2 Ajuste das equações de permeância

Na Subseção 3.3.4 foram apresentadas as funções de permeância do CO₂ e do CH₄, respectivamente, Equações 3.39 e 3.40, desenvolvidas por Saberi e colaboradores [44]. Essas equações predizem a influência do efeito de plastificação ocasionado pelas moléculas de CO₂ em membranas vítreas – como as membranas de acetato de celulose – e seus parâmetros foram ajustados de acordo com dados experimentais de permeação obtidos na dissertação de Cerveira (2016) [51]. Em sua pesquisa, Cerveira [51] realizou testes de permeação de misturas gasosas de CO₂/CH₄ e, também, dos gases puros em membranas comerciais assimétricas compostas de pele densa de acetato de celulose. Em relação às misturas, foram avaliadas as seguintes composições volumétricas: 20%, 40%, 50%, 60% e 80% de CO₂. Além disso, cada composição foi avaliada em três cenários distintos de pressão de alimentação, que foram iguais a 6, 11 e 16 bar.

As Equações 3.39 e 3.40 possuem ao todo 12 parâmetros: k_{D_i} , C'_{H_i} , b_i , F_i , β_i e D_{0_i} no qual i representa os componentes CO₂ e CH₄. As seguintes recomendações de Saberi e colaboradores [44, 45] foram utilizadas para ajustar os parâmetros:

- i. Como a membrana utilizada é assimétrica, ao invés de estimar o parâmetro D_{0_i} , deve ser estimado a sua razão pela espessura da pele densa, D_{0_i}/l ;
- ii. Os parâmetros F_i , β_i e D_{0_i}/l devem ser ajustados a partir dos resultados de testes de permeação de misturas gasosas CO₂/CH₄;
- iii. Enquanto que os demais parâmetros – k_{D_i} , C'_{H_i} e b_i – devem ser ajustados a partir dos resultados de testes de sorção dos componentes CO₂ e CH₄ puros.
- iv. Os parâmetros da equação de CO₂ (Equação 3.39) devem ser ajustados primeiro, uma vez que a equação do CH₄ (Equação 3.40) precisa dos parâmetros do CO₂ ajustados para estimar os parâmetros do CH₄.

Como os dados obtidos na dissertação de Cerveira [51] são somente de testes de permeação, os parâmetros oriundos de teste de sorção foram considerados iguais aos

obtidos por Saberi e colaboradores [44] para membranas assimétricas de acetato de celulose e estão presentes na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Resultados do ajuste dos parâmetros obtidos pelos testes de sorção dos componentes puros realizado por Saberi e colaboradores [44] para membranas de acetato de celulose.

	k_{D_i}	C'_{H_i}	b_i
$i = \text{CO}_2$	$1,43 \cdot 10^{-2}$	37,29	$1,32 \cdot 10^{-3}$
$i = \text{CH}_4$	$1,51 \cdot 10^{-3}$	37,00	$2,22 \cdot 10^{-4}$
Unidade	$\text{cm}^3(\text{STP})/[\text{cm}^3(\text{polímero}) \cdot \text{kPa}]$	$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{polímero})$	kPa^{-1}

As estimações foram realizadas pelo método dos mínimos quadrados, no qual a função objetivo a ser minimizada é igual a:

$$F_{\text{obj}} = \sum_{a=1}^{\text{NE}} \sum_{b=1}^{\text{NY}} \left[(y_{ab}^{\text{exp}} - y_{ab}^{\text{mod}})^2 \right] \quad (3.61)$$

no qual:

- F_{obj} = Função objetivo
- NE = Número de experimentos
- NY = Número de variáveis dependentes
- y_{ab}^{exp} = Valor da variável b obtido no experimento a
- y_{ab}^{mod} = Valor da variável b obtido pelo modelo nas condições do experimento a

A rotina de estimação de parâmetros do *software* EMSO versão acadêmica beta 0.10.10 foi utilizada para realizar os cálculos e seguiu a seguinte metodologia:

- i. A minimização da função objetivo foi realizada pelo método de ponto interior;
- ii. Os parâmetros presentes na Tabela 3.4 – os quais foram obtidos por Saberi e colaboradores [44] para a mistura binária de CO_2/CH_4 com 70,6% de CO_2 – foram utilizados como estimativa inicial dos parâmetros;
- iii. O parâmetro D_{0_i}/l teve limite inferior igual a zero, enquanto que os parâmetros β_i e F_i tiveram limites inferior e superior iguais a, respectivamente, zero e um;
- iv. A qualidade dos parâmetros foi avaliada pelo valor do intervalo de confiança e pela significância dos parâmetros (teste t com 95% de confiabilidade);
- v. A qualidade do ajuste foi avaliada pelo valor final da função objetivo, pelo coeficiente de determinação do ajuste e sua significância (teste F com 95% de confiabilidade);

- vi. De acordo com o resultado da qualidade dos parâmetros e do ajuste, considerou-se a necessidade de uma nova etapa de estimação, ao manter um dos parâmetros como constante e ajustar o valor dos demais;
- vii. Após obter os valores ótimos dos parâmetros, foi realizada uma nova análise de qualidade do ajuste e uma nova avaliação da capacidade de predição das equações.

Tabela 3.4: Ajuste dos parâmetros obtidos pelos testes de permeação de misturas gasosas de CO₂/CH₄ com 70,6% de CO₂ realizado por Saberi e colaboradores [44].

	β_i	F_i	$D_{0,i}/l$
$i = \text{CO}_2$	0,055	0,039	0,0027093
$i = \text{CH}_4$	0,043	0,24	0,0004369
Unidade	–	–	cm/s

Em relação à nova análise da qualidade de ajuste (item vii), a avaliação considerou o cálculo do intervalo de confiança dos experimentos e das equações utilizando o teste t com 95% de confiabilidade e determinado pela equação:

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta y = t(\alpha, n - 1) \cdot \frac{s}{\sqrt{n}} \\ \text{limite superior} = y + \Delta y \\ \text{limite inferior} = y - \Delta y \end{array} \right. \quad (3.62)$$

no qual:

- Δy = Intervalo de confiança da variável dependente;
- t = Estatística de teste t ;
- α = Nível de confiança ou confiabilidade;
- n = Tamanho da amostra;
- s = Desvio-padrão amostral.
- y = Valor da variável dependente;

Além disso, foi avaliado a aleatoriedade dos erros entre os valores experimentais e os obtidos pelas Equações 3.39 e 3.40 com seus parâmetros ajustados.

Em relação à capacidade de predição (item vii), a avaliação considerou qual foi o comportamento da permeância e da seletividade dos componentes em cenários distintos das condições que os experimentos foram realizados.

A discussão dos resultados obtidos está na Subseção 3.5.2.

3.4.3 Dimensionamento da unidade de permeação

Após finalizar as etapas de validação do modelo e de estimação dos parâmetros das Equações 3.39 e 3.40 de permeância de CO₂ e CH₄, o modelo implementado foi utilizado para dimensionar a unidade de permeação gasosa para remoção do poluente CO₂ durante o processo de tratamento do gás natural. Esta etapa representa o cenário de projeto, cuja finalidade é determinar o número de módulos necessários para obter uma corrente de gás natural com composição de CO₂ dentro das normas exigidas pela legislação.

Durante o dimensionamento, as simulações utilizaram uma corrente de alimentação que representa o gás natural típico dos reservatórios de pré-sal após a remoção de H₂S e que é composto por CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, N₂ e pelo contaminante CO₂. A Tabela 3.5 apresenta a composição de cada componente.

Tabela 3.5: Composição da corrente de alimentação durante o dimensionamento da unidade de permeação gasosa.

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂
% mol	53,80	6,00	3,40	2,40	0,40	34,00

A Figura 3.11 representa a unidade de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de permeação gasosa. O sistema foi composto por vasos de separação de, aproximadamente, cinco metros de comprimento. Os vasos de separação ficaram dispostos em paralelo e cada um deles continha um conjunto de cinco módulos de permeação dispostos em série. Os módulos foram construídos com membranas assimétricas de acetato de celulose (AC) no formato de fibra oca. Cada módulo possui um metro de comprimento e contém 1.000.000 fibras com 120 μ m de diâmetro externo e 100 μ m de diâmetro interno.

O dimensionamento levou em consideração o tratamento de uma corrente de um milhão de pés cúbicos padrão de gás por dia⁴ (1 MMSCFD) que, no Sistema Internacional de Unidades (SI), equivale a 0,33 m³/s. A temperatura das correntes foi de 40°C e o processo foi considerado isotérmico. Além disso, o cenário base considerou o processo com pressão de alimentação de 60 atm e com a pressão na saída da corrente de permeado mantida em 3 atm.

As permeâncias do CO₂ e do CH₄ foram determinadas, respectivamente, pelas Equações 3.39 e 3.40 cujos parâmetros foram ajustados de acordo com a metodologia apresentada na Subseção 3.4.2. As permeâncias dos demais componentes C₂H₄, C₃H₈, C₄H₁₀ e N₂ foram determinadas, respectivamente, pelas Equações 3.43, 3.44, 3.45 e 3.46.

⁴Million standard cubic feet per day

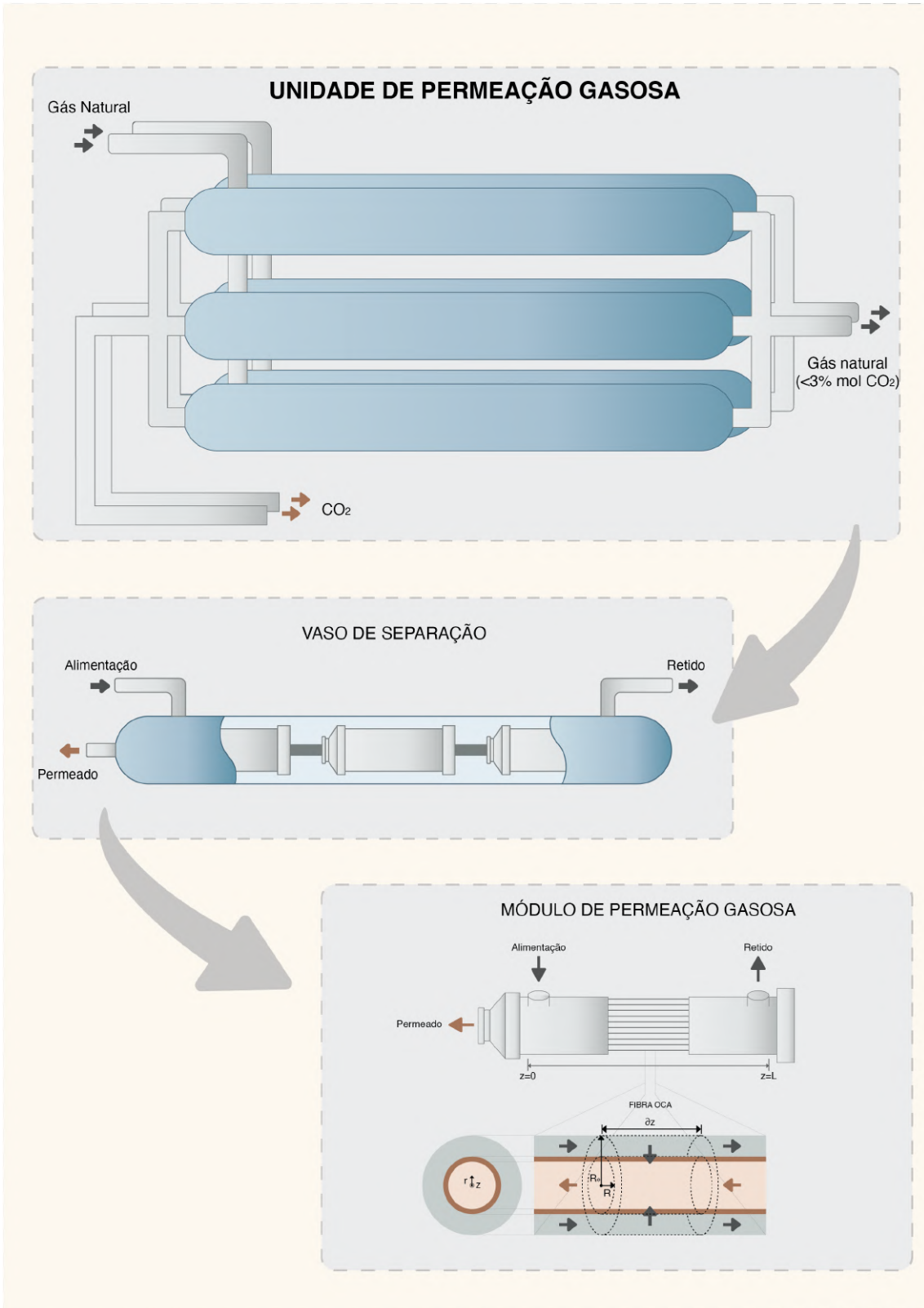


Figura 3.11: Unidade de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de permeação gasosa para remoção do contaminante CO₂.

A Tabela 3.6 compila as informações apresentadas: (i) sobre as condições operacionais das correntes de alimentação e permeado e (ii) sobre as características do módulo de permeação.

Tabela 3.6: Condições operacionais das correntes e características do módulo de permeação (cenário base).

Corrente de gás natural (alimentação)		Unidade
Composição	ver Tabela 3.5	—
Vazão volumétrica	0,33	m^3/s
Temperatura	40	$^{\circ}C$
Pressão	60	atm
Corrente de permeado		Unidade
Pressão (na saída)	3	atm
Temperatura	40	$^{\circ}C$
Características da membrana		Unidade
Morfologia	assimétrica	—
Material	acetato de celulose	—
Número de fibras	1.000.000	—
Diâmetro externo da fibra	120	μm
Diâmetro interno da fibra	100	μm
Comprimento da fibra	1	m
Características do vaso de separação		Unidade
Número de módulos em série	5	—

A etapa de dimensionamento da unidade de permeação utilizou a seguinte metodologia:

- i. Inicialmente, foi analisado a composição do contaminante na corrente de produto após a separação em um sistema formado por um único vaso de separação, que equivale a 5 módulos de permeação e tem $1885m^2$ de área total de permeação;
- ii. Em seguida, aumentou-se a área pela adição contínua de vasos em paralelo (ao multiplicar o termo n_f por números inteiros) até que a eficiência do processo fosse alta o suficiente para que a composição molar de CO_2 presente no gás natural fosse de no máximo 3%. Desta maneira, o produto final passou a estar de acordo com a especificação exigida pela legislação brasileira;

- iii. Para verificar a influência da pressão de alimentação sobre o dimensionamento da unidade, foram analisados sete cenários no qual a pressão de alimentação do cenário base foi sendo reduzida de 5 em 5 atm até atingir 30 atm, enquanto que a pressão de permeado foi mantida a 3 atm. Este dimensionamento foi denominado de Caso A;
- iv. Para verificar a influência da pressão do permeado sobre o dimensionamento da unidade, foram analisados sete cenários no qual a pressão de alimentação foi mantida a 60 atm, enquanto que a pressão de permeado do cenário base foi sendo incrementada de tal forma que se mantivesse a mesma razão de pressões obtidas na análise do item iii. Este novo dimensionamento foi denominado de Caso B;
- v. Para verificar a influência da variação da permeância ao longo do comprimento da membrana sobre dimensionamento da unidade, os cenários dos Casos A e B foram dimensionados novamente, entretanto, a permeância e a seletividade dos componentes foram consideradas constantes. Para cada cenário, as permeâncias constantes dos componentes foram determinadas pela média dos valores ao longo do comprimento da membrana obtidos nos resultados dos itens iii e iv. Estes novos dimensionamentos foram denominados de Casos C e D.

A Tabela 3.7 apresenta os valores das pressões da alimentação e do permeado em cada cenário do dimensionamento da unidade de permeação.

A discussão dos resultados obtidos está na Subseção 3.5.3.

Tabela 3.7: Pressão das correntes em cada cenário de dimensionamento da unidade de permeação.

Cenário	$P_{\text{alim}}/P_{\text{perm}}$	Casos A e C		Casos B e D	
		P_{alim}	P_{perm}	P_{alim}	P_{perm}
1 (base)	20	60	3	60	3
2	18,33	55	3	60	3,27
3	16,67	50	3	60	3,60
4	15	45	3	60	4
5	13,33	40	3	60	4,50
6	11,67	35	3	60	5,14
7	10	30	3	60	6

3.4.4 Demanda energética da unidade de permeação

Após finalizar a etapa de dimensionamento, o modelo de permeação gasosa foi utilizado para determinar uma estimativa da demanda energética da unidade de permeação. Como a etapa de recompressão da corrente de permeado – rica em CO₂ e destinada a reinjeção – representa a maior parcela dos gastos com despesa operacional (OPEX), o custo energético dos compressores foi considerado o principal indicador da demanda energética da unidade de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de permeação gasosa.

O custo energético da etapa de recompressão foi determinado apenas para os cenários dos Casos B e D – apresentados na Tabela 3.7 da Subseção 3.4.3 anterior. Essa metodologia foi escolhida porque os Casos A e C avaliam o impacto da pressão da alimentação – o qual é uma condição inerente do poço de origem do gás natural – enquanto que os Casos B e D avaliam o impacto da pressão do permeado na saída dos vasos de separação – o qual é uma variável capaz de ser otimizada. A potência dos compressores para elevar a pressão de permeado na saída do vaso de permeação até a pressão de alimentação – igual a 60 atm em todos os cenários dos Casos B e D – foi calculada de acordo com a seguinte expressão adaptada de [52–54]:

$$\begin{cases} W_{\text{compressor}} = \dot{n}_1 \cdot \left[\frac{\left(\frac{z_1+z_2}{2}\right) \cdot R \cdot T_1}{\eta_{\text{compressor}}} \cdot \left(\frac{k_s \cdot N}{k_s - 1}\right) \right] \cdot \left[\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{k_s-1}{k_s \cdot N}} - 1 \right] \\ k_s = \frac{C_{p1}}{C_{v1}} \end{cases} \quad (3.63)$$

no qual:

- $W_{\text{compressor}}$ = Potência do compressor
- $\eta_{\text{compressor}}$ = Eficiência do compressor
- N = Número de estágio de compressão
- \dot{n} = Vazão molar do permeado
- z = Fator de compressibilidade da mistura gasosa
- R = Constante universal dos gases
- T = Temperatura do permeado
- P = Pressão do permeado
- C_p = Capacidade calorífica à pressão constante
- C_v = Capacidade calorífica à volume constante
- 1 = Estado do permeado na saída do vaso de permeação
- 2 = Estado do permeado após a compressão

A eficiência do compressor foi considerada igual a 80% [37]. Os valores do fator de compressibilidade e das capacidades caloríficas a pressão e a volume constante da

mistura gasosa do permeado foram obtidos pelo *software* VRTherm utilizando o modelo termodinâmico de Peng-Robinson. Além disso, apesar de no cenário industrial ser comum empregar múltiplos estágios de compressão intercalados com *intercoolers* [53, 55, 56], o cálculo considerou apenas um único estágio, visto que o objetivo da metodologia adotada não é desenvolver uma análise energética detalhada, mas determinar uma estimativa da demanda energética.

A discussão dos resultados obtidos está na Subseção 3.5.4.

3.5 Resultados e Discussões

3.5.1 Validação do modelo de permeação gasosa

Após finalizar a implementação do modelo desenvolvido na Seção 3.3, é fundamental realizar uma etapa de validação antes de prosseguir para a etapa de simulações. A comparação entre o resultado do modelo e dados experimentais ou dados de outros modelos disponíveis na literatura minimiza a possibilidade da existência de erros devidos a descuidos durante a implementação do código e também garante a capacidade do modelo de representar o fenômeno estudado.

(I) Análise de convergência da malha

As Figuras 3.12a e 3.12b apresentam a comparação entre as malhas consecutivas das simulações dos cenários A e B, presentes na Tabela 3.2. Tanto no cenário A quanto no B, o módulo do erro relativo entre as malhas de 80 e 160 volumes finitos já era menor que 0,5%. Para atingir o critério previamente estabelecido apresentado na Subseção 3.4.1 – de erro relativo menor que 0,1% – o refinamento teve que continuar até a comparação entre as malhas de 320 e 640 volumes finitos.

Em seguida, ao avaliar o tempo computacional das simulações, constatou-se que o modelo com 640 volumes finitos levou 2,07 segundos para convergir, enquanto que o modelo com 160 volumes finitos levou 0,853 segundos, ou seja, menor que metade do tempo da malha de 640 volumes finitos. Desta forma, de acordo com o critério previamente estabelecido, apesar de não atingir o erro relativo menor que 0,1% o modelo com 160 volumes finitos e erro relativo menor que 0,5% foi considerado como critério aceitável e as próximas simulações presentes nas Subseções 3.5.3 e 3.5.4 utilizaram 160 volumes finitos.

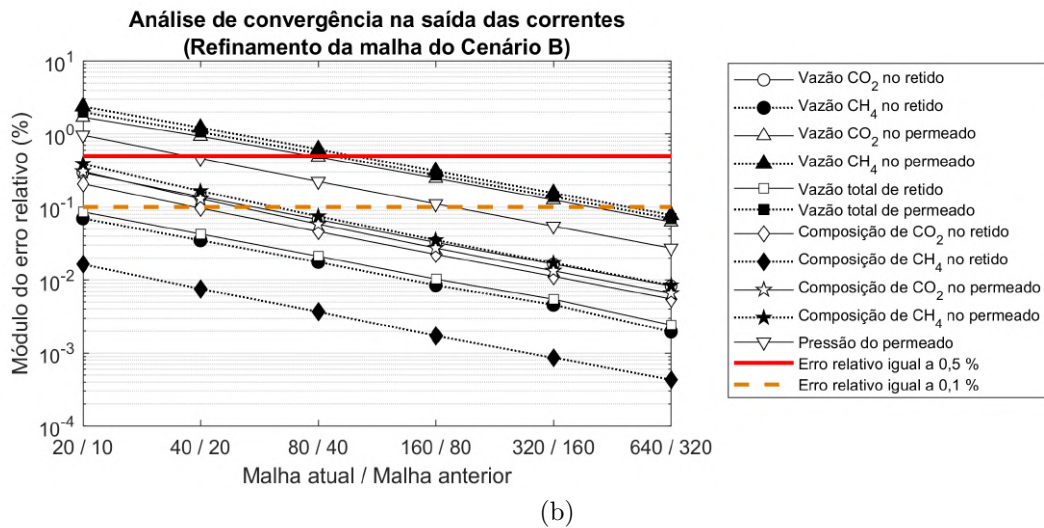
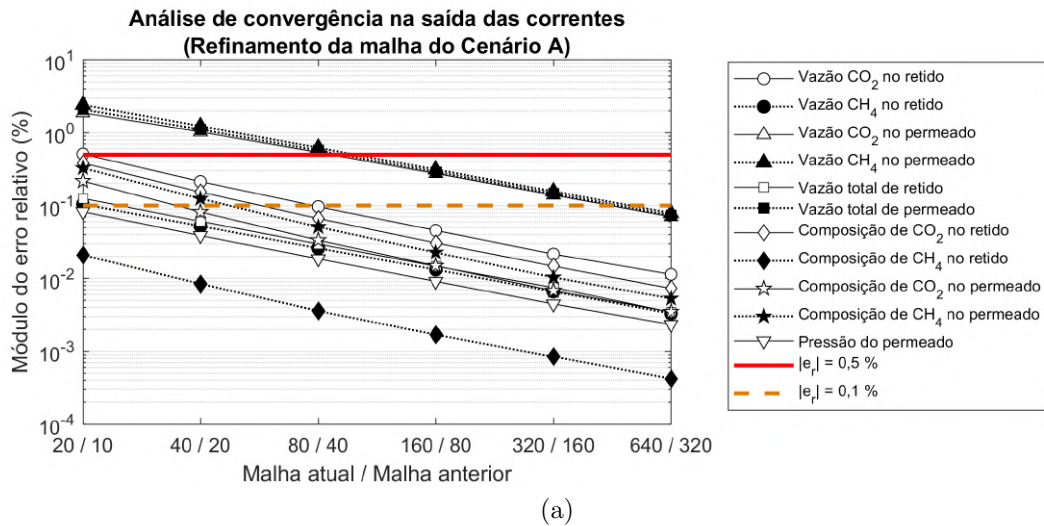


Figura 3.12: Análise de convergência das variáveis na saída do retido à medida que ocorre o refinamento da malha indo de 10 até 640 volumes finitos.

(II) Análise da validação

Os cenários A e B propostos por Chu e colaboradores [34] são de módulos com dimensões distintas e que operam com pressão da alimentação diferentes (Tabela 3.2). A Tabela 3.8 apresenta o resultado da validação do modelo. Devido à baixa discrepância com os valores obtidos por Chu e colaboradores [34], pode-se afirmar que o modelo implementado teve a capacidade de representar o processo de permeação gasosa para os dois cenários e que provavelmente o código desenvolvido não possui erros de implementação.

Além disso, pode-se destacar que, nos dois cenários, praticamente todas as variáveis tiveram o erro relativo em módulo menor que 1% (Figuras 3.13 e 3.14). A maior discrepância foi em relação à vazão total de permeado que chegou a atingir

Tabela 3.8: Resultado da validação do modelo de permeação gasosa. ChemBrane e Mollocator são os modelos utilizados por Chu e colaboradores [34]

Cenário	Modelo	Vazão total de permeado (mol/s)	Composição de CO_2 no permeado ($\% mol$)	Vazão total de retido (mol/s)	Composição de CH_4 no retido ($\% mol$)
A	Dissertação	0,0304	0,6037	0,3196	0,9478
	ChemBrane	0,0300	0,5988	0,3200	0,9494
	Mollocator	0,0303	0,6034	0,3197	0,9477
B	Dissertação	0,0193	0,5623	0,3307	0,9269
	ChemBrane	0,0205	0,5672	0,3294	0,9292
	Mollocator	0,0181	0,5604	0,3319	0,9252

um erro relativo de 6,54% para o cenário B (Figura 3.14). Todavia, os próprios autores destacaram em sua publicação [34] que, devido à maior densidade de empacotamento dos módulos do cenário B, uma maior discrepância já era esperada ao comparar modelos que consideram a pressão no *shell side* como constante (que é o caso do modelo desenvolvido nesta dissertação) com modelos que consideram a variação da pressão no *shell side*.

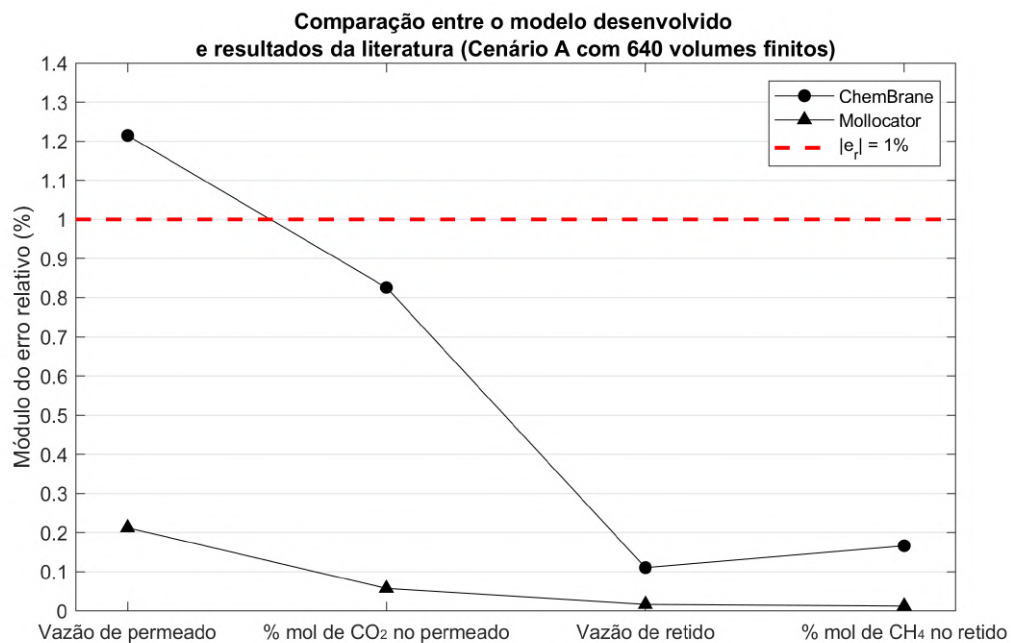


Figura 3.13: Módulo do erro relativo entre o resultado obtido pelo modelo desenvolvido e pelos modelos utilizados por Chu e colaboradores [34] no Cenário A. O valor de 1% foi utilizado apenas como recurso ilustrativo para comparar os resultados.

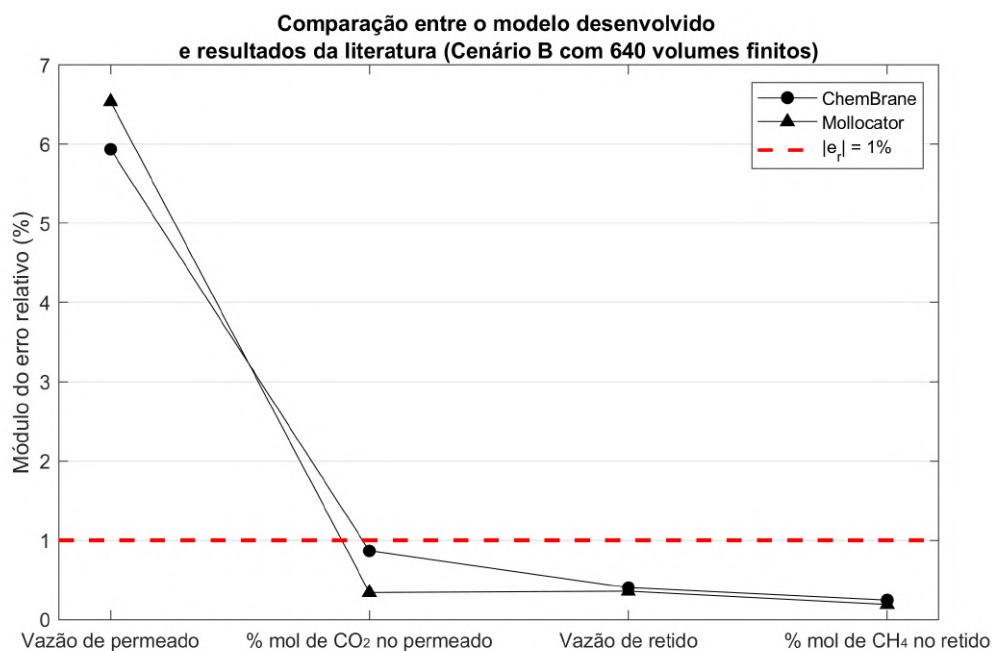


Figura 3.14: Módulo do erro relativo entre o resultado obtido pelo modelo desenvolvido e pelos modelos utilizados por Chu e colaboradores [34] no Cenário B. O valor de 1% foi utilizado apenas como recurso ilustrativo para comparar os resultados.

3.5.2 Ajuste das equações de permeância

Para obter resultados mais fidedignos à realidade, ao invés de utilizar valores constantes de permeância, o modelo de permeação gasosa – desenvolvido na Seção 3.3 – utiliza equações de permeância do CO₂ (Equação 3.39) e do CH₄ (Equação 3.40) que consideram o impacto do efeito de plastificação em membranas vítreas provocado pela presença do contaminante CO₂. Nesta Subseção 3.5.2, são discutidos os resultados do procedimento de estimação de parâmetros das Equações 3.39 e 3.40 utilizando os resultados experimentais de teste de permeação de misturas gasosas de CO₂ e CH₄ em membranas comerciais assimétricas compostas de pele densa de acetato de celulose obtidos por Cerveira [51].

(I) Estimação de parâmetros da permeância de CO₂

(I.A) Primeira etapa de ajuste da equação de permeância do CO₂

As Tabelas 3.9 e 3.10 reportam os resultados da primeira etapa de estimação de parâmetros da Equação 3.39, seguindo a metodologia apresentada na Subseção 3.4.2. De acordo com os resultados dos parâmetros F_{CO_2} e D_{0CO_2}/l , o baixo valor da significância e o elevado valor de seus intervalos de confiança – sendo maior que o próprio valor do parâmetro – são indicativos da necessidade de se realizar uma nova etapa

de ajuste.

Tabela 3.9: Resultado da primeira etapa de ajuste da Equação 3.39. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.

Parâmetro	β_{CO_2} (-)	F_{CO_2} (-)	D_{0CO_2}/l (m/s)
Resultado	$0,0608337 \pm 0,0577438$	$0,999998 \pm 2,40638$	$3,16175 \cdot 10^{-6} \pm 6,56395 \cdot 10^{-6}$
Significância	0,959766	0,610268	0,679159

Tabela 3.10: Resultado da qualidade da primeira etapa de ajuste da Equação 3.39. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.

F_{obj}	R^2	Significância
115	0,816718	0,972261

(I.B) Segunda etapa de ajuste da equação de permeância do CO_2

Na segunda etapa de ajuste, o parâmetro F_{CO_2} , que teve a menor significância na etapa anterior, foi mantido constante e igual ao resultado da primeira etapa. Somente os parâmetros β_{CO_2} e D_{0CO_2}/l passaram por nova etapa de ajuste, seguindo a metodologia apresentada anteriormente.

As Tabelas 3.11 e 3.12 reportam os resultados da segunda etapa de estimação de parâmetros da Equação 3.39 que foram melhores que os resultados da etapa anterior, visto que o intervalo de confiança dos parâmetros reduziu expressivamente e as significâncias foram iguais a 1,00. Além disso, a segunda etapa também apresentou melhor qualidade do ajuste com redução da função objetivo – indo de 115 para 57 – e aumento do coeficiente de determinação – indo de 0,816718 para 0,828173. Portanto, o resultado de estimação dos parâmetros da segunda etapa foi capaz de se ajustar melhor aos dados experimentais.

Tabela 3.11: Resultado da segunda etapa de ajuste da Equação 3.39. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.

Parâmetro	β_{CO_2} (-)	F_{CO_2} (-)	D_{0CO_2}/l (m/s)
Resultado	$0,0608337 \pm 0,00773491$	0,999998	$3,16175 \cdot 10^{-6} \pm 5,07108 \cdot 10^{-7}$
Significância	1,00	–	1,00

Tabela 3.12: Resultado da qualidade da segunda etapa de ajuste da Equação 3.39. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.

F_{obj}	R^2	Significância
57	0,828173	0,909923

(I.C) Terceira etapa de ajuste da equação de permeância do CO_2

Apesar do melhor ajuste obtido na segunda etapa, antes de encerrar o processo de estimação de parâmetros, é necessário avaliar a influência de ter mantido o parâmetro F_{CO_2} constante e igual a 0,999998 durante a segunda etapa. Por causa disso, uma terceira etapa foi realizada no qual o parâmetro F_{CO_2} foi mantido igual a zero para que sua influência fosse desconsiderada. E os demais parâmetros passaram por nova etapa de ajuste, seguindo a metodologia apresentada anteriormente.

As Tabelas 3.13 e 3.14 reportam os resultados da terceira etapa de estimação de parâmetros da Equação 3.39. De acordo com a qualidade do ajuste, apesar do valor final da função objetivo ter sido ligeiramente menor – igual a 57 na segunda etapa e 48 na terceira – a terceira etapa apresentou resultado menos satisfatório que da etapa anterior, visto que: (i) o coeficiente de determinação reduziu de 0,828173 na segunda etapa para 0,725909 na terceira e (ii) a significância reduziu de 0,909923 na segunda etapa para 0,881377 na terceira. Portanto, embora os parâmetros tenham obtido alta significância e reduzidos intervalos de confiança na terceira etapa, o resultado da segunda etapa continuou sendo o melhor cenário capaz de se ajustar aos dados experimentais.

Tabela 3.13: Resultado da terceira etapa de ajuste da Equação 3.39. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.

Parâmetro	β_{CO_2} (-)	F_{CO_2} (-)	$D_{0\text{CO}_2/l}$ (m/s)
Resultado	$0,0823527 \pm 0,021427$	0	$1,38309 \cdot 10^{-5} \pm 2,32346 \cdot 10^{-6}$
Significância	1,00	–	1,00

Tabela 3.14: Resultado da qualidade da terceira etapa de ajuste da Equação 3.39. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.

F_{obj}	R^2	Significância
48	0,725909	0,881377

(II) Estimação de parâmetros da permeância de CH₄

(II.A) Primeira etapa de ajuste da equação de permeância do CH₄

Após finalizar o ajuste dos parâmetros da Equação 3.39 de permeância do CO₂, o valor de F_{CO_2} foi utilizado na Equação 3.40 de permeância do CH₄ e a mesma metodologia – apresentada na Subseção 3.4.2 – foi utilizada para estimar os demais parâmetros β_{CH_4} , F_{CH_4} e $D_{0\text{CH}_4}/l$.

As Tabelas 3.15 e 3.16 reportam o resultado da primeira etapa de estimação de parâmetros da Equação 3.40. De acordo com os resultados dos parâmetros F_{CH_4} e $D_{0\text{CH}_4}/l$, o baixo valor da significância e o elevado valor de seus intervalos de confiança – sendo maior que o próprio valor do parâmetro – são indicativos da necessidade de se realizar uma nova etapa de ajuste.

Tabela 3.15: Resultado da primeira etapa de ajuste da Equação 3.40. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.

Parâmetro	β_{CH_4} (-)	F_{CH_4} (-)	$D_{0\text{CH}_4}/l$ (m/s)
Resultado	$0,0567637 \pm 0,0479412$	$0,999992 \pm 11,4417$	$1,19881 \cdot 10^{-6} \pm 1,14843 \cdot 10^{-5}$
Significância	0,976615	0,145284	0,173071

Tabela 3.16: Resultado da qualidade da primeira etapa de ajuste da Equação 3.40. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.

F_{obj}	R^2	Significância
164	0,844353	0,977461

(II.B) Segunda etapa de ajuste da equação de permeância do CH₄

Na segunda etapa de ajuste, o parâmetro F_{CH_4} , que teve a menor significância na etapa anterior, foi mantido constante e igual ao resultado da primeira etapa. Somente os parâmetros β_{CH_4} e $D_{0\text{CH}_4}/l$ passaram por nova etapa de ajuste, seguindo a metodologia apresentada anteriormente.

As Tabelas 3.17 e 3.18 reportam os resultados da segunda etapa de estimação de parâmetros da Equação 3.40 que foram melhores que os resultados da etapa anterior, visto que o intervalo de confiança dos parâmetros reduziu expressivamente e as significâncias foram praticamente iguais a 1,00. Além disso, a segunda etapa apresentou melhor qualidade do ajuste com redução da função objetivo – indo de

164 para 71 – e aumento do coeficiente de determinação – indo de 0,844353 para 0,854081. Portanto, o resultado de estimação dos parâmetros da segunda etapa foi capaz de se ajustar melhor as dados experimentais.

Tabela 3.17: Resultado da segunda etapa de ajuste da Equação 3.40. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.

Parâmetro	β_{CH_4} (-)	F_{CH_4} (-)	$D_{0\text{CH}_4}/l$ (m/s)
Resultado	$0,0567637 \pm 0,00940641$	0,999992	$1,19881 \cdot 10^{-6} \pm 3,16987 \cdot 10^{-7}$
Significância	1,00	–	0,999999

Tabela 3.18: Resultado da qualidade da segunda etapa de ajuste da Equação 3.40. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.

F_{obj}	R^2	Significância
71	0,854081	0,91889

(II.C) Terceira etapa de ajuste da equação de permeância do CH_4

Apesar do melhor ajuste obtido na segunda etapa, antes de encerrar o processo de estimação de parâmetros, é necessário avaliar a influência de ter mantido o parâmetro F_{CH_4} constante e igual a 0,999992 durante a segunda etapa. Por causa disso, uma terceira etapa foi realizada no qual o parâmetro F_{CH_4} foi mantido igual a zero para que sua influência fosse desconsiderada. E os demais parâmetros passaram por nova etapa de ajuste, seguindo a metodologia apresentada anteriormente.

As Tabelas 3.19 e 3.20 reportam o resultado da terceira etapa de estimação de parâmetros da Equação 3.40. De acordo com a qualidade do ajuste, a terceira etapa apresentou resultado menos satisfatório que da etapa anterior, visto que: (i) o valor final da função objetivo aumentou de 71 na segunda etapa para 94 na terceira; (ii) o coeficiente de determinação reduziu de 0,854081 na segunda etapa para 0,822828 na terceira e (iii) a significância reduziu de 0,91889 na segunda etapa para 0,910257 na terceira. Portanto, embora os parâmetros tenham obtido alta significância e reduzidos intervalos de confiança na terceira etapa, o resultado da segunda etapa continuou sendo o melhor cenário capaz de se ajustar aos dados experimentais.

Tabela 3.19: Resultado da terceira etapa de ajuste da Equação 3.40. O intervalo de confiança e a significância foram calculados com 95% de confiabilidade.

Parâmetro	β_{CH_4} (-)	F_{CH_4} (-)	$D_{0\text{CH}_4}/l$ (m/s)
Resultado	$0,0410329 \pm 0,0103743$	0	$6,74229 \cdot 10^{-6} \pm 1,96651 \cdot 10^{-6}$
Significância	1,00	—	0,999998

Tabela 3.20: Resultado da qualidade da terceira etapa de ajuste da Equação 3.40. A significância foi calculada com 95% de confiabilidade.

F_{obj}	R^2	Significância
94	0,822828	0,910257

(III) Qualidade de ajuste das equações de permeância

Os indicadores de qualidade (função objetivo, coeficiente de determinação e significância) serviram de métricas para guiar as tomadas de decisão no decorrer do processo de estimação dos parâmetros das Equações 3.39 e 3.40 que foi discutido anteriormente. Depois de finalizar o processo, o ajuste das equações passou por uma nova avaliação por meio da comparação visual entre os dados experimentais e as previsões obtidas pelas Equações 3.39 e 3.40. O cálculo do intervalo de confiança dos experimentos e das equações utilizou o teste t com 95% de confiabilidade e foi determinado pela Equação 3.62.

Em relação ao intervalo de confiança dos experimentos, segundo Cerveira [51], cada ponto experimental foi realizado em triplicata ($n = 3$) e, de acordo com os dados tabelados da distribuição de t de Student [57] – presente no Apêndice B – o valor de $t(\alpha, n - 1) = t(95\%, 2)$ é igual a 4,303. Por fim, o desvio-padrão amostral (s) de todos os pontos experimentais foi calculado com base no valor máximo do coeficiente de variação (igual a s/y) que, de acordo com Cerveira [51], foi de 0,02.

Em relação ao intervalo de confiança das Equações 3.39 e 3.40, foram utilizados dezoito condições experimentais para ajustar os parâmetros de cada equação e, portanto, $n = 18$. Desta forma, de acordo com os dados tabelados da distribuição de t de Student [57] – presente no Apêndice B – o valor de $t(\alpha, n - 1) = t(95\%, 17)$ é igual a 2,110. Por fim, os desvio-padrão amostral (s) em cada ponto foi de calculado pela raiz quadrada de cada elemento da diagonal da matriz de covariância. A rotina de estimação de parâmetros do *software* EMSO determinou as matrizes de covariância da predição do modelo e seus valores estão presente no Apêndice C.

De acordo com as Figuras 3.15a até 3.17b, observa-se que as Equações 3.39 e 3.40 com seus parâmetros ajustados conseguiram simular satisfatoriamente o comporta-

mento dos dados experimentais. Isso ocorreu, visto que somente 9 dos 36 pontos não tiveram interseção entre os intervalos de confiança do experimento e da equação. E destes 9 pontos destoantes, o módulo do erro relativo entre os valores das equações e dos experimentos foi menor que 30%. Ademais, de acordo com Cerveira [51], a dificuldade do modelo prever a permeância do CH_4 nas condições de baixa composição de metano (80% de CO_2) e baixas pressões (6 e 11 bar) pode ser justificada pelas limitações de medição dos equipamentos nestas condições experimentais.

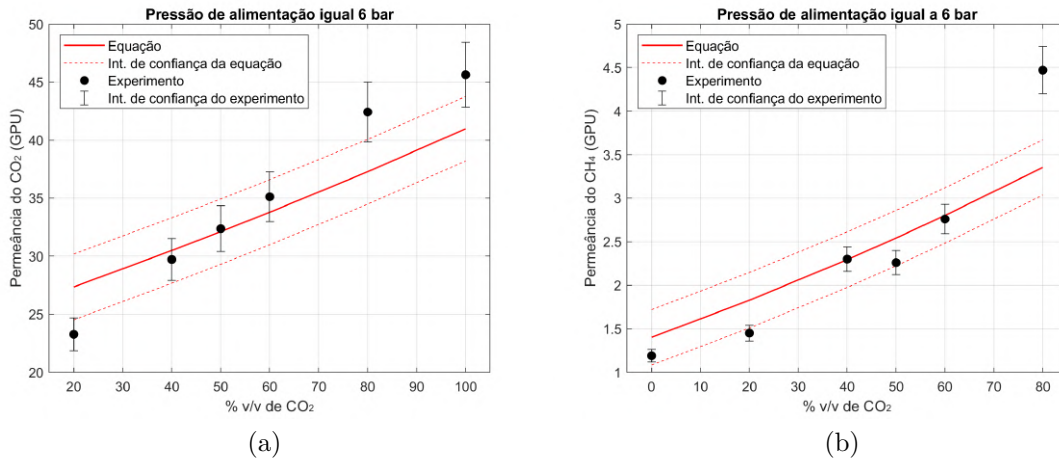


Figura 3.15: Comparação entre os experimentos e as Equações 3.39 e 3.40 ($P_{\text{alim}} = 6$ bar).

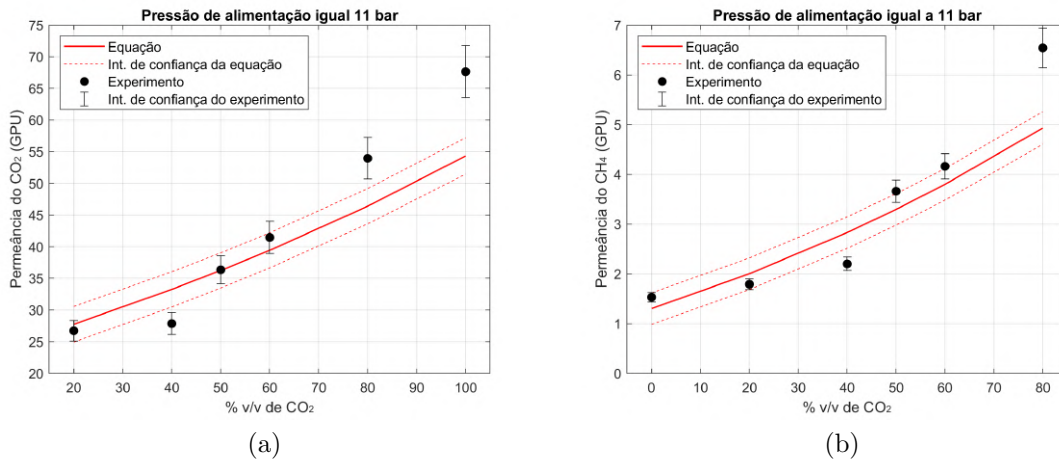


Figura 3.16: Comparação entre os experimentos e as Equações 3.39 e 3.40 ($P_{\text{alim}} = 11$ bar).

Outra maneira de avaliar a qualidade de ajuste é pelas Figuras 3.18 e 3.19, no qual a linha diagonal representa a região onde os valores previstos pelas Equações 3.39 e 3.40 são iguais aos dados experimentais. De acordo com as figuras, percebe-se que o erro do ajuste está distribuídos aleatoriamente em torno da linha diagonal, com valores acima e abaixo da curva $y_{\text{mod}} = y_{\text{exp}}$. Todavia, percebe-se que, em elevados

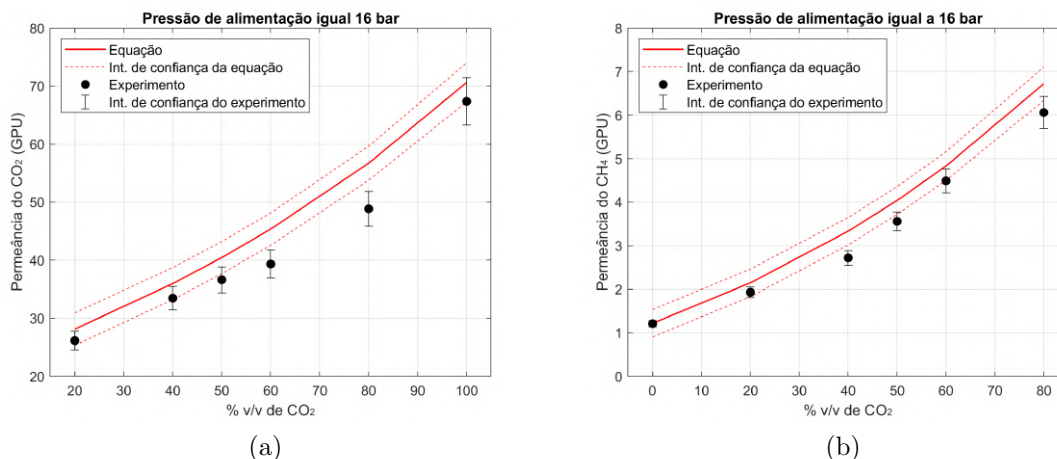


Figura 3.17: Comparação entre os experimentos e as Equações 3.39 e 3.40 ($P_{\text{alim}} = 16$ bar).

valores de permeância, existe a tendência de maior ser o erro do ajuste. Por causa desta tendência, é fundamental manter cautela ao utilizar os parâmetros obtidos nas Equações 3.39 e 3.40 em cenários que preveem valores de permeância acima de 70 GPU para o CO₂ e acima de 7 GPU para o CH₄, que estão acima dos limites avaliados experimentalmente.

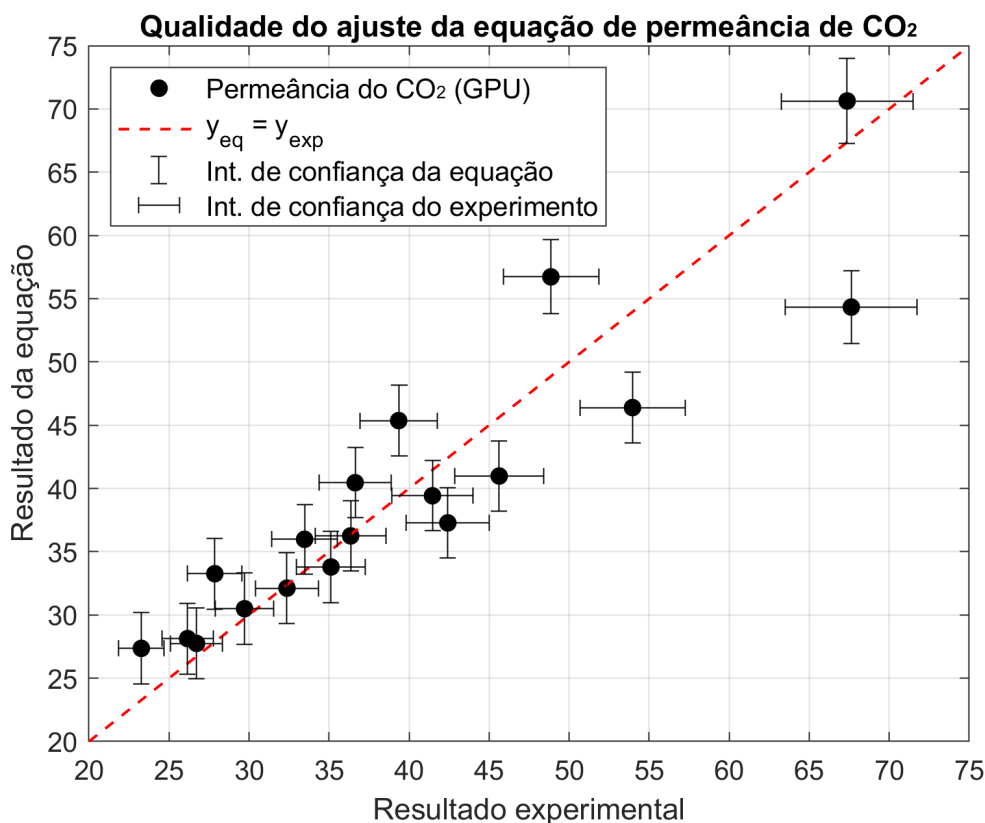


Figura 3.18: Qualidade de ajuste da Equação 3.39.

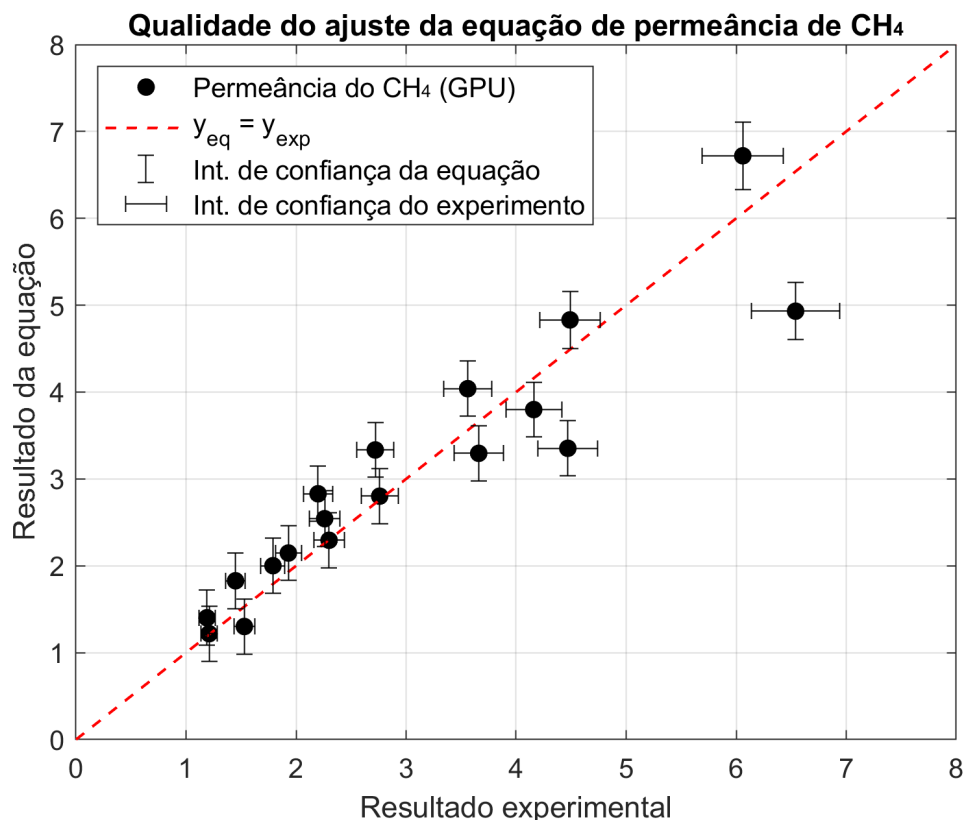


Figura 3.19: Qualidade de ajuste das Equação 3.40.

Por fim, a avaliação da qualidade de ajuste confirmou que – em conjunto com os parâmetros estimados – as Equações 3.39 e 3.40 têm a capacidade de prever, satisfatoriamente, o efeito de plastificação da membrana assimétrica de acetato de celulose e sua dependência com a composição de CO₂ e a pressão da alimentação.

(IV) Capacidade de predição das equações de permeância

Após finalizar a estimação de parâmetros e avaliar a qualidade do ajuste, os valores dos parâmetros permitiram obter conclusões a respeito dos mecanismos de transporte de massa (TM) através da membrana. A presença de um agente plastificante, como o CO₂, causa mudanças na estrutura polimérica da membrana que, consequentemente, afeta o transporte dos componentes e interfere na eficiência de separação do processo e pureza do produto final. As Tabelas 3.21 e 3.22 comparam os resultados desta dissertação com os valores presentes na literatura.

A partir dos valores dos parâmetros de plastificação (β_{CO_2} e β_{CH_4}) e da razão entre a difusividade dos componentes puros e a espessura da pele densa (D_{0CO_2}/l e D_{0CH_4}/l) foi possível constatar que a membrana utilizada por Cerveira [51] teve um impacto maior do efeito de plastificação do que a membrana utilizada por Saberi e

Tabela 3.21: Comparação entre os parâmetros da Equação 3.39 de permeância do CO_2 e os valores presentes na literatura

	β_{CO_2} (-)	F_{CO_2} (-)	$D_{0\text{CO}_2}/l$ (m/s)
Esta dissertação	[0,05309879 – 0,06856861]	0,999998	[2,654642 · 10 ⁻⁶ – 3,668858 · 10 ⁻⁶]
Saberi et al. [44]	[0,036 – 0,086]	[0,028 – 0,06]	[2,931 · 10 ⁻⁵ – 2,540 · 10 ⁻⁴]

Tabela 3.22: Comparação entre os parâmetros da Equação 3.40 de permeância do CH_4 e os valores presentes na literatura

	β_{CH_4} (-)	F_{CH_4} (-)	$D_{0\text{CH}_4}/l$ (m/s)
Esta dissertação	[0,04735729 – 0,06617011]	0,999992	[8,81823 · 10 ⁻⁷ – 1,515797 · 10 ⁻⁶]
Saberi et al. [44]	[0,036 – 0,043]	[0,13 – 0,24]	[4,369 · 10 ⁻⁴ – 7,152 · 10 ⁻⁴]

colaboradores [44]. Isso pode ser inferido, uma vez que a intensidade do efeito de plastificação está diretamente relacionada com elevados valores de β_{CO_2} e β_{CH_4} em conjunto com baixos valores de $D_{0\text{CO}_2}/l$ e $D_{0\text{CH}_4}/l$ estão relacionados com um maior intensidade do efeito de plastificação [44, 45]. De acordo com as Tabelas 3.21 e 3.22, o intervalo de β_{CO_2} ficou próximo da média dos limites mínimo e máximo da literatura, enquanto que o elevado intervalo de β_{CH_4} foi maior que o limite máximo da literatura. Já em relação a $D_{0\text{CO}_2}/l$ e $D_{0\text{CH}_4}/l$, ambos encontram-se abaixo do limite mínimo da literatura. Portanto, pode-se inferir que a intensidade do efeito de plastificação foi maior na membrana utilizada por Cerveira [51] do que na utilizada por Saberi e colaboradores [44].

Em relação aos fatores de imobilização F_{CO_2} e F_{CH_4} , os valores, respectivamente, iguais a 0,999998 e 0,999992 indicam que praticamente todas as moléculas de CO_2 e CH_4 adsorvidas nas cavidades da membrana possuem capacidade de mobilização. Entretanto, além desses dois parâmetros terem valores muito destoantes dos encontrados na literatura, eles tiveram baixa significância e seus efeitos puderam ser negligenciados durante as etapas de ajuste. Uma possível justificativa para o resultado obtido é que o uso de valores da literatura para os parâmetros de sorção dos componentes puros – k_{D_i} , C'_{H_i} e b_i – pode ter afetado a etapa de estimação dos demais parâmetros, visto que, apesar de Cerveira [51] e Saberi e colaboradores [44] terem utilizado membranas de acetato de celulose, cada um realizou os experimentos com membranas comerciais diferentes.

Ademais, outro ponto fundamental é que – além de obter informações do mecanismo de TM a partir dos valores dos parâmetros ajustados – foi possível avaliar o comportamento da permeância e da seletividade dos componentes em cenários

distintos das condições em que os experimentos foram realizados. As Figuras 3.20 e 3.21 apontam a permeância, respectivamente, do CO_2 e do CH_4 e sua dependência com a composição do gás e com a pressão da corrente de alimentação.

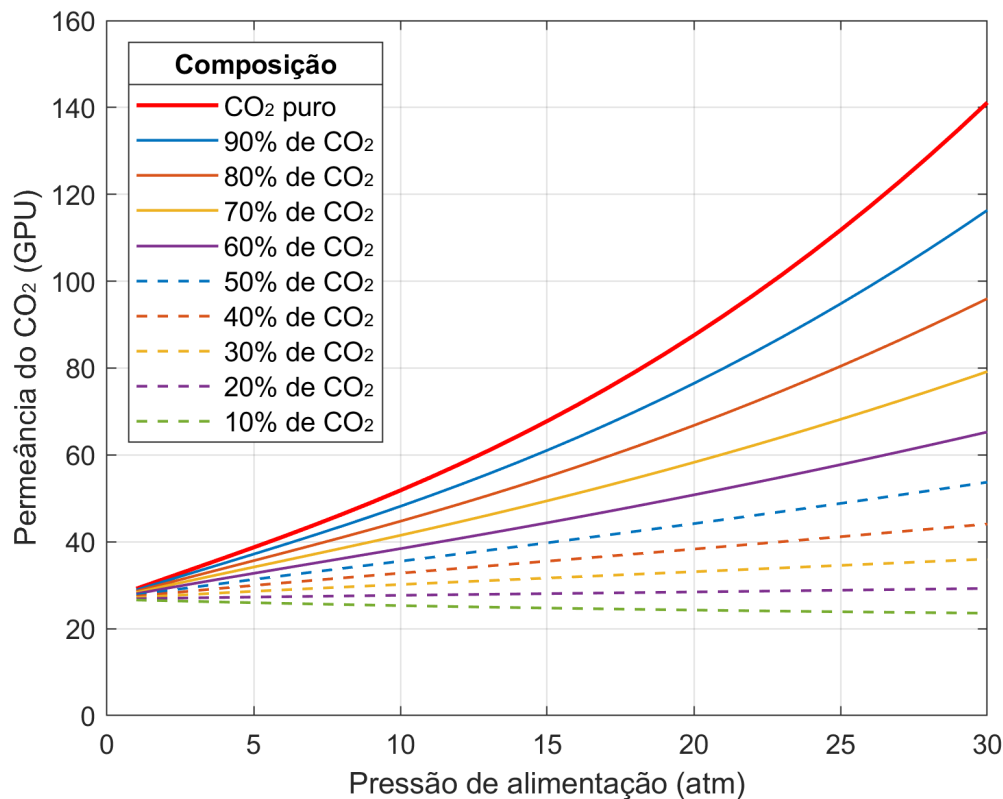


Figura 3.20: Predição da permeância do CO_2 pela Equação 3.39.

Em relação ao CO_2 (Figura 3.20), quanto maior a quantidade do poluente, maior é o efeito da plastificação que, conseqüentemente, aumenta a permeância do CO_2 pela membrana. Portanto, neste caso, independente da pressão de alimentação, a permeância do CO_2 atinge o seu valor máximo quando o gás se encontra na condição de CO_2 puro. À medida que o CH_4 é adicionado ao sistema, maior é o efeito da sorção competitiva no qual as cavidades da matriz polimérica passam a ser ocupadas pelos dois componentes e que, conseqüentemente, reduz a plastificação.

Em relação ao CH_4 (Figura 3.21), independente da pressão de alimentação, a sua permeância atinge o valor mínimo quando o gás se encontra na condição de CH_4 puro. À medida que CO_2 é adicionado ao sistema, maior é a intensidade da plastificação que causa o aumento da permeância do CH_4 e que, conseqüentemente, promove uma maior perda de CH_4 e redução da eficiência do equipamento de separação.

Os efeitos da plastificação ficam ainda mais evidentes quando se avalia o comportamento da seletividade da mistura. Pela Figura 3.22 constata-se que o aumento

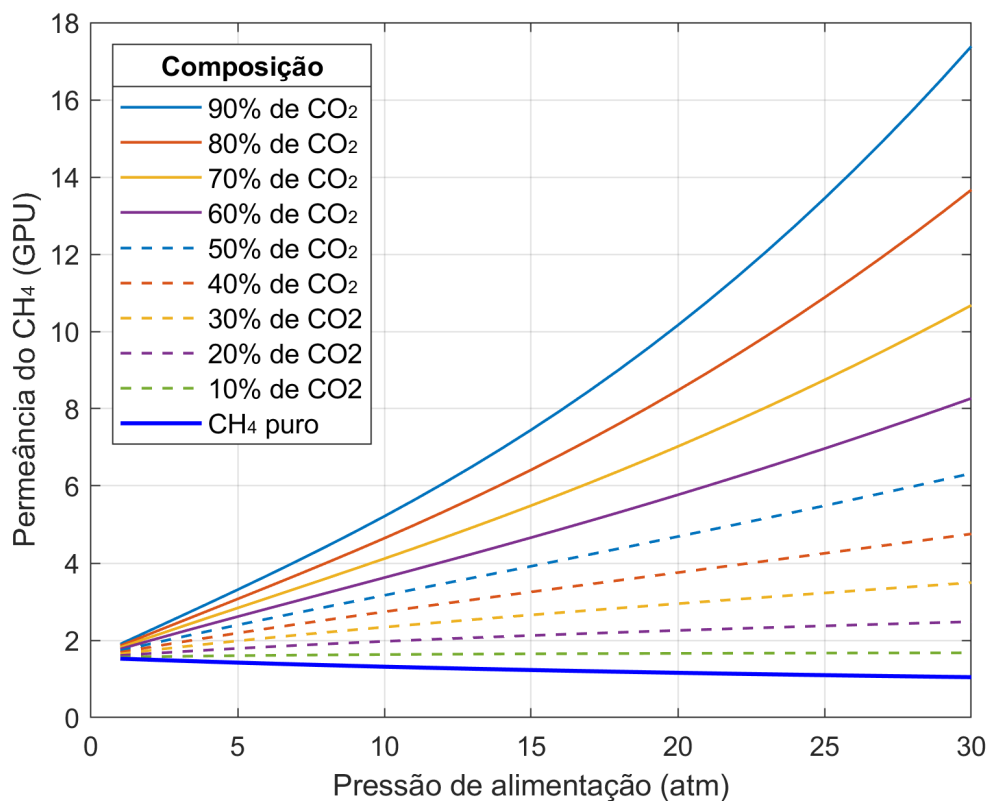


Figura 3.21: Predição da permeância do CH₄ pela Equação 3.40.

da composição do CO₂ tem uma maior capacidade de reduzir a seletividade do que o aumento da pressão da alimentação. Além disso, na região de composição de CO₂ menor que 5%, a dependência com a pressão é ainda menor e, à medida que se aumenta a composição de CO₂, essa dependência com a pressão torna-se cada vez maior.

(V) Predição das equações de permeância na região de alta pressão

Nas próximas subseções deste capítulo, as simulações realizadas consideraram o processo de permeação gasosa em cenários de alta pressão (entre 30 e 60 atm) e, por causa disso, foi necessário ter cautela ao utilizar as Equações 3.39 e 3.40, uma vez que os parâmetros foram ajustados com base em dados experimentais obtidos para pressões parciais de CO₂ e de CH₄ de até 16 atm. Como as equações possuem base teórica fenomenológica, decidiu-se utilizá-las somente nas faixas de composição e pressão que levam a um valor de permeância menor que 80 GPU – no caso do CO₂ – e menor que 8 GPU – no caso do CH₄ –, os quais são valores próximos das maiores permeâncias obtidas experimentalmente e que estão presentes nas Figuras 3.18 e 3.19.

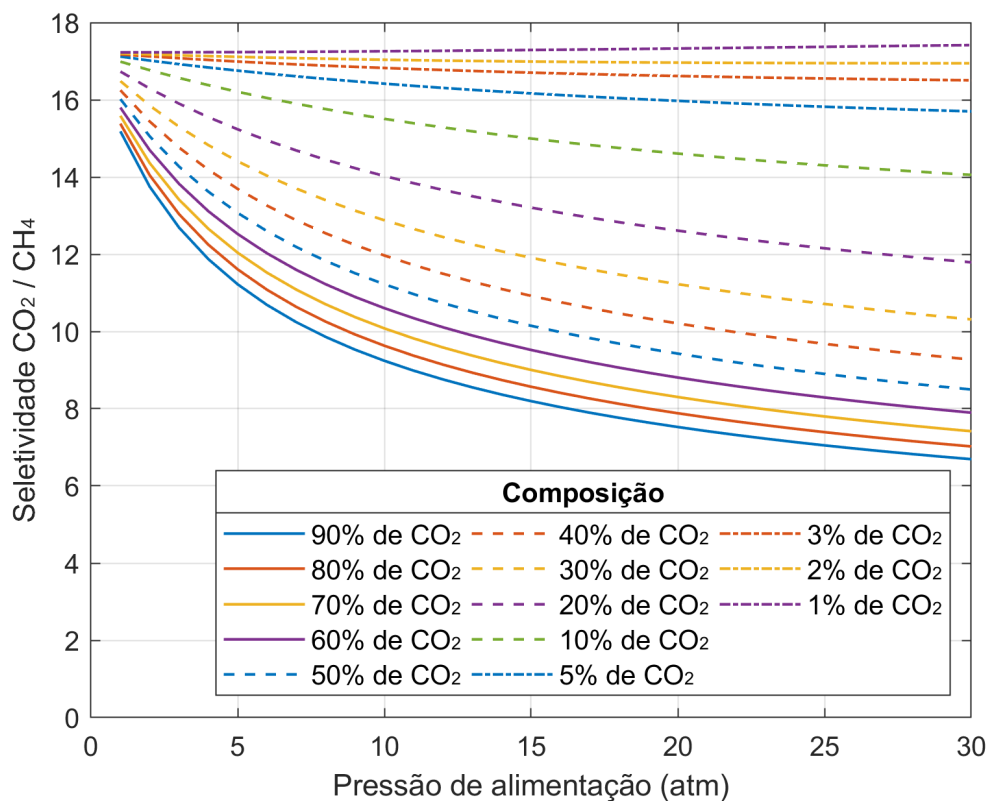


Figura 3.22: Predição da seletividade da mistura CO₂ / CH₄.

Os efeitos da composição e da alta pressão de alimentação podem ser observados nas Figuras 3.23 e 3.24. De acordo com os resultados, comportamentos antagônicos são observados dependendo da composição molar do gás. O aumento da pressão promove acréscimo da permeância quando a composição do CO₂ é maior que 10% e, por outro lado, promove a redução da permeância quando a composição do CO₂ é menor que 10%. Além disso, em relação ao critério estabelecido para o uso das Equações 3.39 e 3.40, as Figuras 3.23 e 3.24 apontam que, pelo menos, até 40% de CO₂ e até 60 atm, as permeâncias não ultrapassaram os valores estabelecidos de máximo de 80 GPU para a permeância de CO₂ e de máximo de 8 GPU para a permeância de CH₄. Portanto, as simulações das subseções seguintes deste capítulo permaneceram na faixa de até 40% mol de CO₂ e de até 60 atm de pressão de alimentação.

3.5.3 Dimensionamento da unidade de permeação

A pressão das correntes e a área de permeação do sistema são variáveis fundamentais para a etapa de projeto da unidade operacional. Conforme abordado nas Subseções 3.2.4 e 3.2.5, o CAPEX está relacionado com o custo de aquisição das membranas e, conseqüentemente, é influenciado pela área de permeação determi-

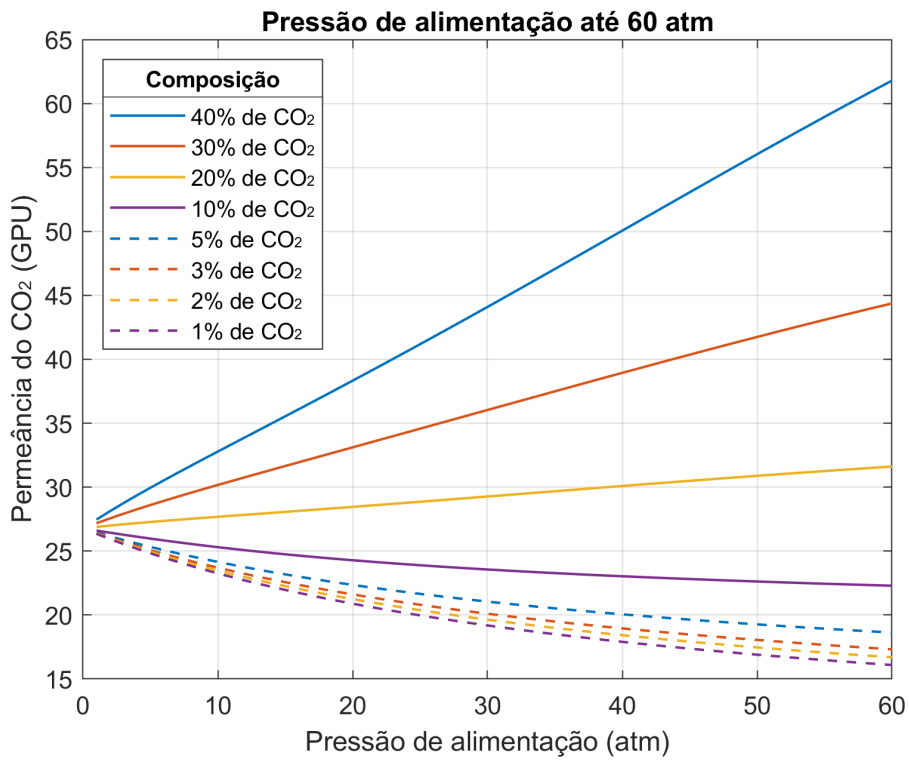


Figura 3.23: Predição da permeância do CO₂ na faixa de pressão de até 60 atm.

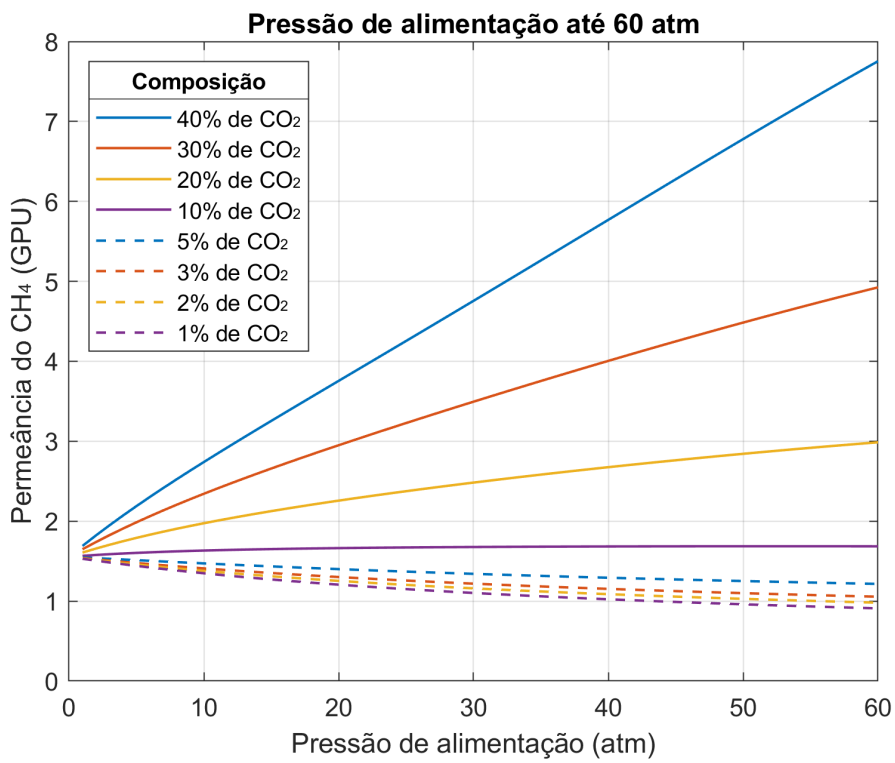


Figura 3.24: Predição da permeância do CH₄ na faixa de pressão de até 60 atm.

nada durante a etapa de dimensionamento da unidade. Por outro lado, o OPEX está relacionado com os gastos operacionais dos compressores na etapa de recompressão da corrente de permeado e, conseqüentemente, é influenciado pela pressão das correntes.

(I) Efeito da pressão de alimentação

O resultado do dimensionamento do cenário base (Tabela 3.6) – o qual representa a permeação da mistura gasosa composta pelo poluente CO_2 e por CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} e N_2 em módulos de membranas assimétricas de acetato de celulose, com escoamento em contracorrente, pressão de alimentação de 60 atm e pressão de permeado de 3 atm, ou seja, com razão de pressões igual a 20 – determinou que a área de permeação necessária para atingir no máximo 3% mol de CO_2 no produto foi de 109.327m^2 , equivalente a 58 vasos de separação atuando em paralelo e com cada vaso contendo 5 módulos de permeação em série. A Figura 3.25 apresenta o comportamento da corrente de retido (produto) durante o dimensionamento do cenário base. À medida em que se aumenta a área de permeação, pelo acréscimo dos vasos de separação em paralelo, maior é a eficiência de remoção do CO_2 do gás natural. No entanto, maiores são as perdas de metano e dos demais hidrocarbonetos pesados, que foram iguais a, respectivamente, 27,55% e 12,67% no final da etapa de dimensionamento.

A influência da pressão da alimentação está diretamente relacionada com o comportamento da força motriz dos componentes ao longo do comprimento do vaso de separação e de seus cinco módulos de permeação. De acordo com a Equação 3.26, a força motriz do CO_2 é definida como a diferença da pressão parcial de CO_2 entre as correntes de retido e permeado (Figuras 3.26 e 3.27). Devido à maior composição de CO_2 na alimentação, a força motriz é mais elevada no primeiro módulo de permeação do vaso de separação ($0 \leq L \leq 1\text{m}$) e reduz-se ao longo dos módulos seguintes à medida que o poluente CO_2 é removido. Em relação ao cenário base com 58 vasos de separação atuando em paralelo e pressão de alimentação de 60 atm, a Figura 3.27 mostra que, no início do primeiro módulo ($L = 0$), a força motriz foi de 18,02 atm e reduziu-se até 0,54 atm no final quinto módulo ($L = 5\text{m}$).

Desta forma, à medida que a pressão de alimentação foi reduzida de 5 em 5 atm – indo de 60 até 30 atm – nos cenários do Caso A, a força motriz de remoção do CO_2 tornou-se cada vez menor, visto que a pressão na saída do permeado continua sendo mantida a 3 atm. De acordo com a Figura 3.27, o valor máximo da força motriz (Δp_{CO_2} em $L = 0$) decresceu de 18,02 atm no cenário 1 para 13,07 atm no cenário 4 e, posteriormente, até 8,10 atm no cenário 7. Para compensar esta queda de força motriz, o cálculo do dimensionamento da unidade promoveu o aumento da área total

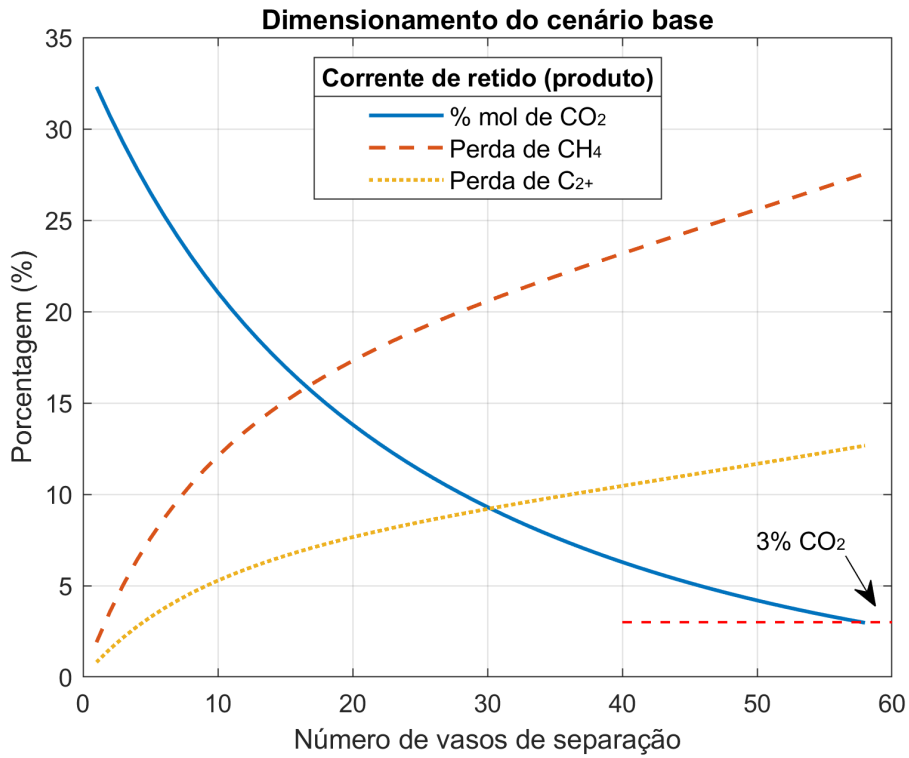


Figura 3.25: Dimensionamento do cenário base da unidade de permeação gasosa.

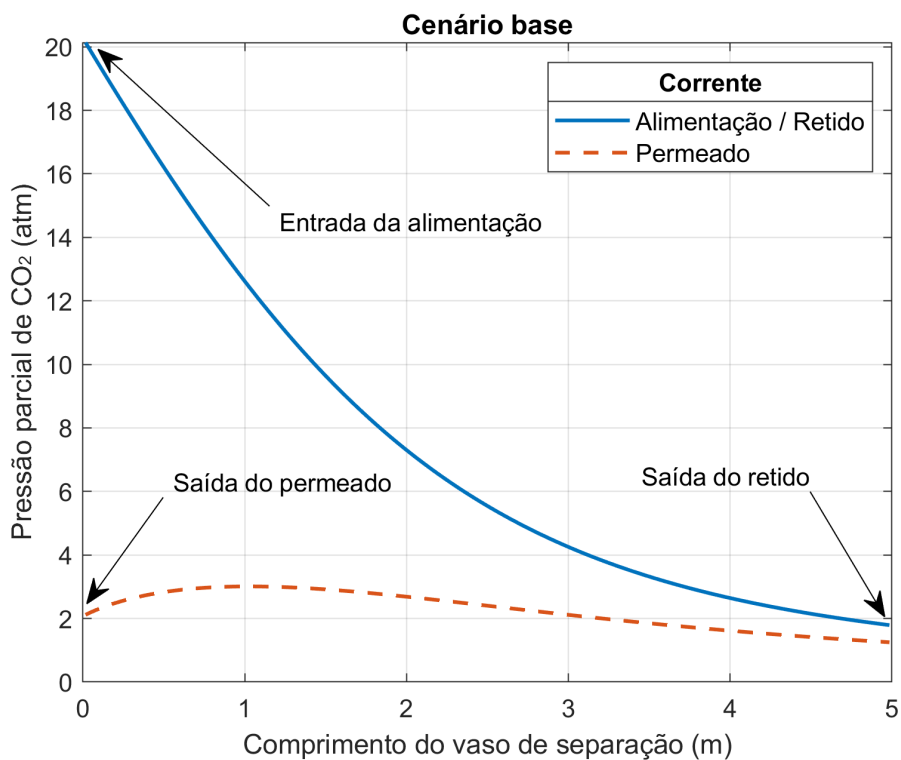


Figura 3.26: Perfil da pressão parcial de CO₂ ao longo das correntes de retido e permeado do cenário base da unidade de permeação gasosa.

de permeação com o finalidade de atingir a composição exigida de somente 3% molar de CO₂ na corrente final de gás natural.

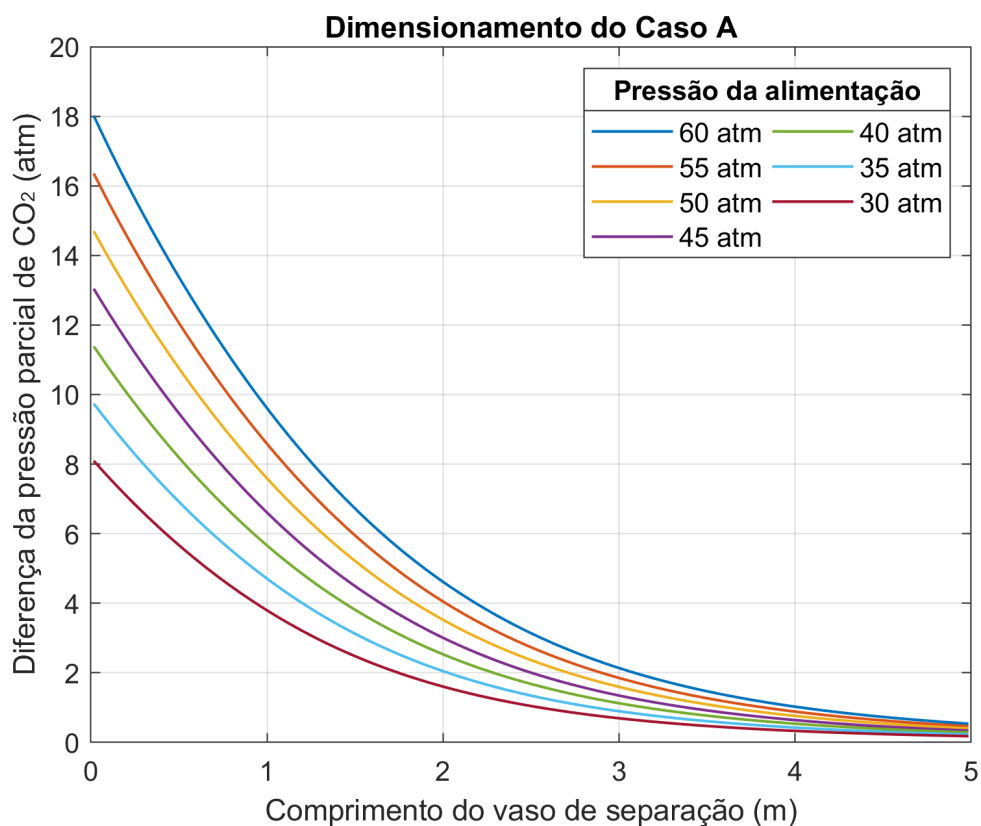


Figura 3.27: Perfil da diferença de pressão parcial do CO₂ (força motriz) nos cenários de dimensionamento do Caso A da unidade de permeação.

As Figuras 3.28 e 3.29 apresentam o comportamento da composição de CO₂ e o resultado do dimensionamento dos cenários do Caso A. Em relação ao cenário base, com 58 vasos de separação, ao reduzir a razão de pressão de 20 para 15 ($P_{alim} = 45$ atm e $P_{perm} = 3$ atm) e, posteriormente, para 10 ($P_{alim} = 30$ atm e $P_{perm} = 3$ atm) o número de vasos necessários aumentou, respectivamente, para 91 (equivalente a $171.531 m^2$) e 129 (equivalente a $243.159 m^2$).

Além disso, devido ao aumento da área total, o dimensionamento da unidade de permeação promoveu também maiores perdas de metano e perdas de hidrocarbonetos pesados. Isso ocorre, pois, quanto maior a área necessária para remover o contaminante, maior é a área disponível que permite a permeação dos demais componentes da mistura. Esse comportamento é uma característica inerente dos processos de separação, no qual quanto maior é a pureza que o processo precisa atingir, inevitavelmente, maior é a perda dos produtos de interesse. A Figura 3.29 mostra que no cenário base (com 58 vasos de permeação e $P_{alim} = 60$ atm) a perda de CH₄ foi de 27,55% e a perda de C₂₊ foi de 12,67% e, à medida que mais vasos

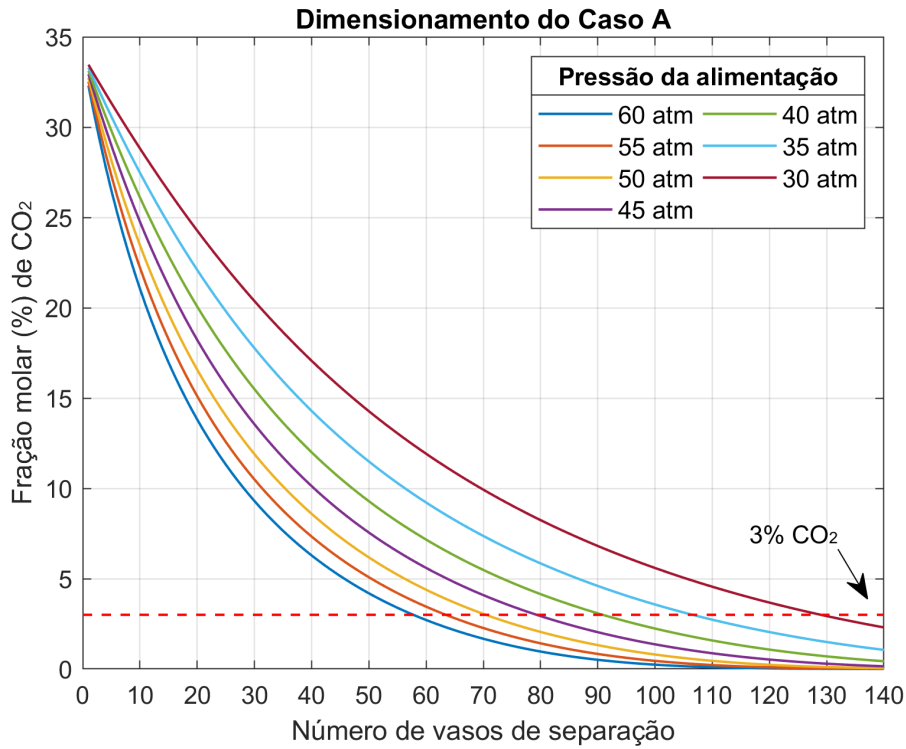


Figura 3.28: Perfil da fração molar de CO₂ na corrente de retido (produto) nos cenários de dimensionamento do Caso A da unidade de permeação.

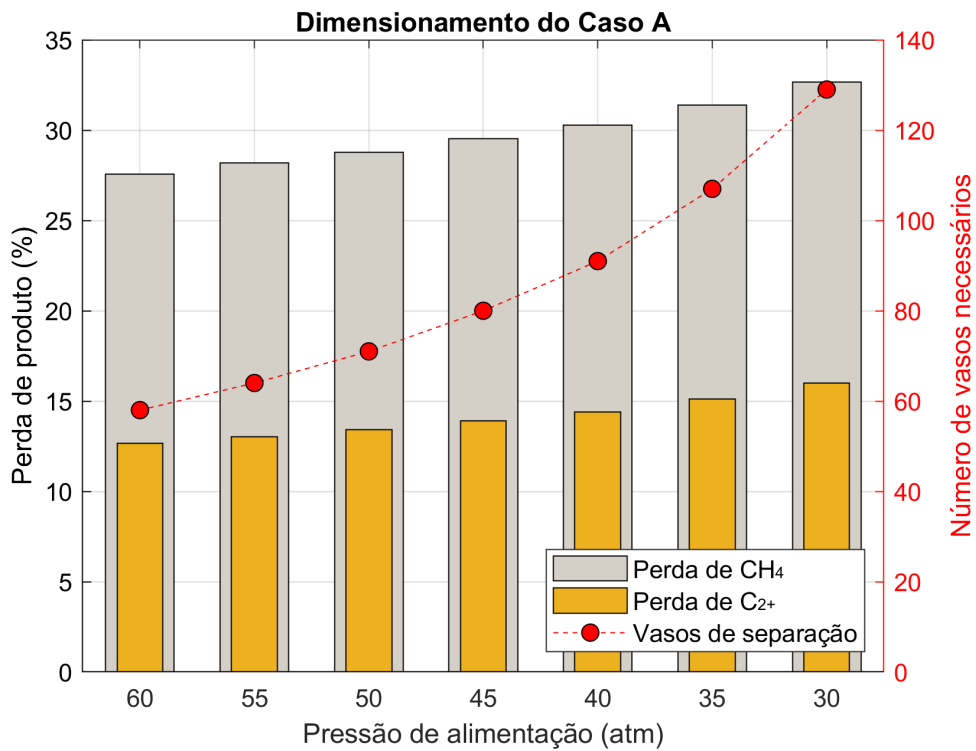


Figura 3.29: Número de vasos de separação, perda de CH₄ e perda de hidrocarbonetos pesados nos cenários de dimensionamento do Caso A da unidade de permeação.

foram necessários para compensar a redução da pressão de alimentação, as perdas de CH_4 e de C_{2+} aumentaram, respectivamente, para 29,53% e 13,89% (no cenário 4 com 91 vasos e $P_{\text{alim}} = 45 \text{ atm}$) e para 32,67% e 16,01% (no cenário 7 com 129 vasos e $P_{\text{alim}} = 30 \text{ atm}$).

A Tabela 3.23 compila os resultados obtidos no dimensionamento dos cenários do Caso A da unidade de permeação.

Tabela 3.23: Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso A da unidade de permeação.

Nº	$P_{\text{alim}}/P_{\text{perm}}$	Caso A			
		Nº vasos	Área (m^2)	Perda de CH_4 (%)	Perda de C_{2+} (%)
1	20	58	109.327	27,55	12,67
2	18,33	64	120.637	28,17	13,04
3	16,67	71	133.832	28,78	13,42
4	15	80	150.796	29,53	13,89
5	13,33	91	171.531	30,28	14,39
6	11,67	107	201.690	31,39	15,12
7	10	129	243.159	32,67	16,01

(II) Efeito da pressão do permeado

A influência da pressão do permeado na etapa de dimensionamento da unidade de permeação, assim como o a influência da pressão de alimentação, também está relacionada com seu impacto sobre a força motriz. E, uma vez que, a variação da pressão de permeado (de 3 até 6 atm) do Caso B é menor que a variação da pressão de alimentação (de 60 até 30 atm) do Caso A, o impacto da pressão de permeado sobre o número de vasos de permeação foi expressivamente menor.

Em relação ao valor máximo da força motriz (Δp_{CO_2} em L igual a 0), enquanto a redução da pressão de alimentação de 60 até 30 atm (Caso A) provocou uma queda de 9,92 atm na força motriz (reduzindo d 18,02 até 8,10 atm), o aumento da pressão de permeado de 3 até 6 atm (Caso B) provocou uma queda de apenas 1,85 atm (reduzindo de 18,02 até 16,17 atm). Portanto, embora os cenários dos Caso A e Caso B tenham a mesma razão de pressão, o número de vasos necessários para atingir a composição exigida de somente 3% molar de CO_2 na corrente final de gás natural foi mais impactado pela variação da pressão de alimentação (Caso A) do que pela variação da pressão de permeado (Caso B).

As Figuras 3.30 e 3.31 apresentam o comportamento da composição de CO_2 , o

resultado do dimensionamento dos cenários do Caso B e compararam com os cenários do Caso A. Em relação ao cenário base, com 58 vasos de separação (equivalente a 109.327 m^2), ao reduzir a razão de pressão de 20 para 15 ($P_{\text{alim}} = 60\text{ atm}$ e $P_{\text{perm}} = 4\text{ atm}$) e, posteriormente, para 10 ($P_{\text{alim}} = 60\text{ atm}$ e $P_{\text{perm}} = 6\text{ atm}$) o número de vasos necessários aumentou, respectivamente, para 60 (equivalente a 113.097 m^2) e 66 (equivalente a 124.407 m^2). Ademais, ao comparar os resultados dos Casos A e B, é preciso considerar que a pressão de alimentação é uma condição inerente do poço de origem do gás natural, enquanto que a pressão na saída do permeado é uma condição que pode ser otimizada. Portanto, o aumento da pressão do permeado pode favorecer a viabilidade econômica ao reduzir os custos dos compressores durante a etapa de recompressão do permeado e, simultaneamente, não aumenta expressivamente a área determinada durante o projeto da unidade.

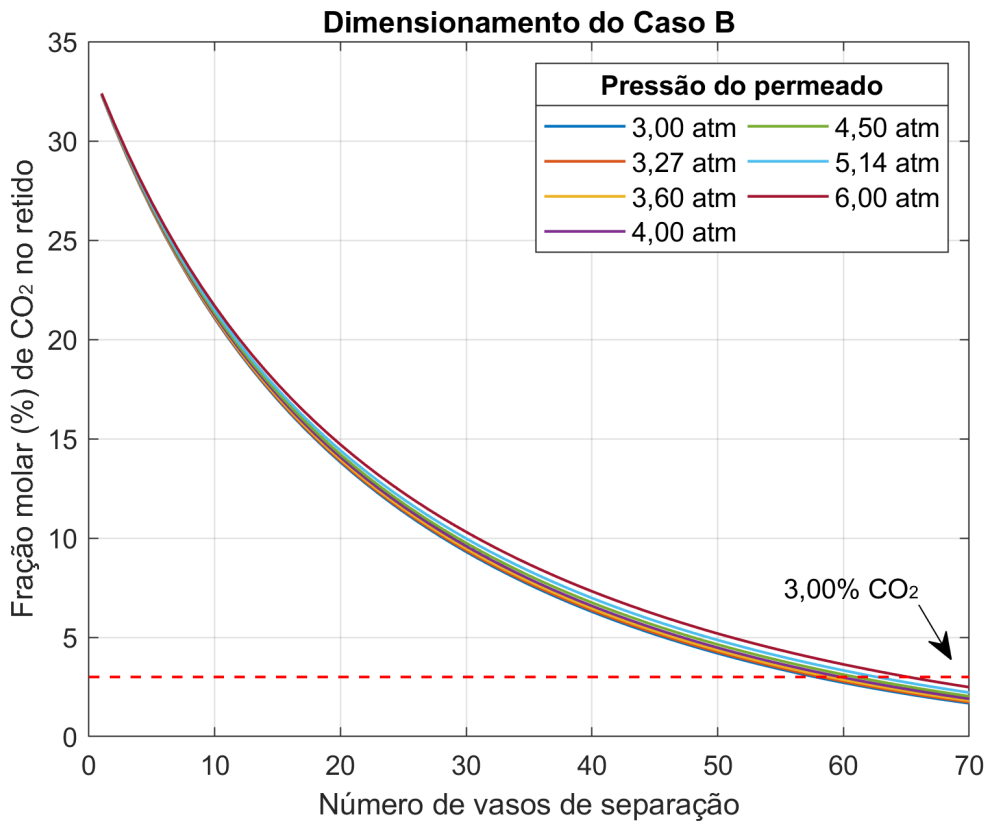


Figura 3.30: Perfil da fração molar de CO₂ na corrente de retido (produto) nos cenários de dimensionamento do Caso B da unidade de permeação.

Todavia, apesar de não aumentar expressivamente a área de membrana necessária, de acordo com a Figura 3.32, as perdas de produto dos cenários do Caso B tiveram a mesma magnitude dos cenários do Caso A. No cenário base (com 58 vasos de permeação e $P_{\text{perm}} = 3\text{ atm}$) a perda de CH₄ foi de 27,55% e a perda de C₂₊ foi de 12,67% e, à medida que mais vasos foram necessários para compensar o aumento

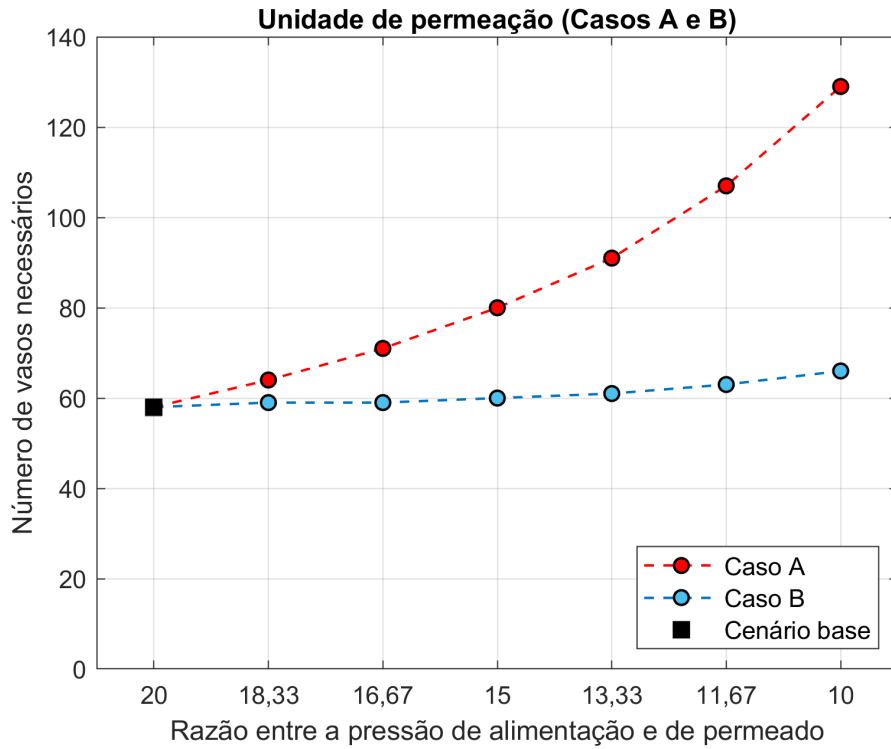


Figura 3.31: Número de vasos de separação nos cenários de dimensionamento do Caso B da unidade de permeação e comparação com o Caso A.

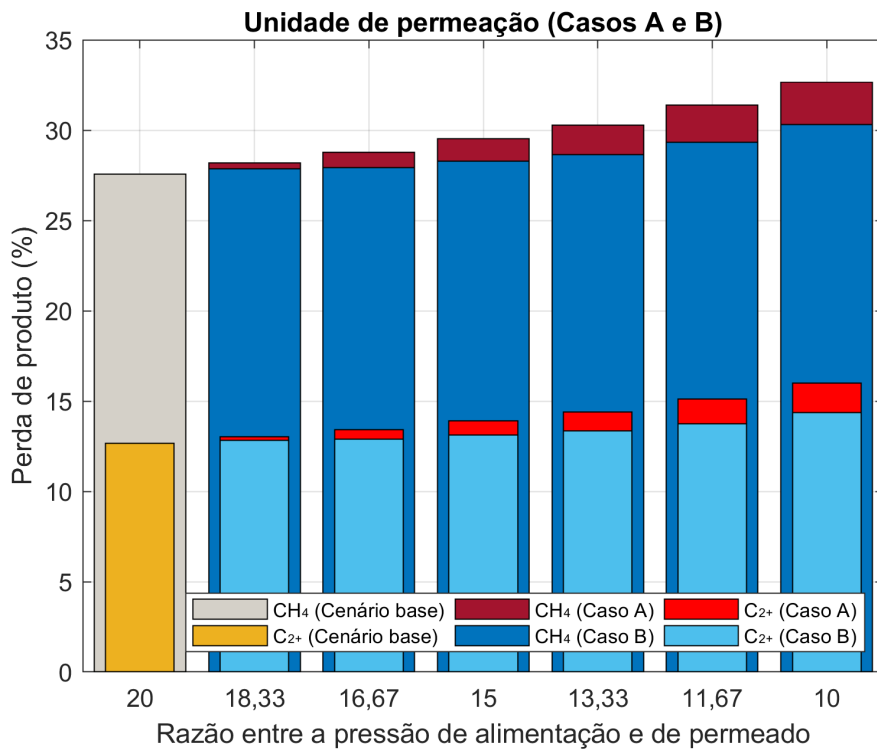


Figura 3.32: Comparação da perda de CH₄ e C₂₊ entre os cenários de dimensionamento do Caso A e Caso B da unidade de permeação.

da pressão do permeado, a perda de CH₄ e de C₂₊ aumentaram, respectivamente, para 28,27% e 13,11% (no cenário 4 com 60 vasos e P_{perm} = 4 atm) e para 30,31% e 14,37% (no cenário 7 com 66 vasos e P_{perm} = 6 atm).

Portanto, deve-se levar em consideração que o aumento da pressão de permeado, embora possa reduzir os gastos da etapa de recompressão, também vai acarretar em uma maior perda de produto.

A Tabela 3.24 compila os resultados obtidos no dimensionamento dos cenários do Caso B da unidade de permeação.

Tabela 3.24: Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso B da unidade de permeação.

N ^o	P _{alim} /P _{perm}	Caso B			
		N ^o vasos	Área (m ²)	Perda de CH ₄ (%)	Perda de C ₂₊ (%)
1	20	58	109.327	27,55	12,67
2	18,33	59	111.212	27,86	12,84
3	16,67	59	111.212	27,93	12,90
4	15	60	113.097	28,28	13,11
5	13,33	61	114.982	28,65	13,34
6	11,67	63	118.752	29,32	13,76
7	10	66	124.407	30,31	14,37

(III) Efeito da variação da permeância

Nos estudos de simulação, análise e otimização de módulos de permeação gasosa presentes na literatura é comum desconsiderar a variação do perfil de permeância dos componentes ao longo do comprimento da membrana. Por exemplo, as seguintes fontes [29, 32, 34, 36, 37, 41, 42] utilizaram valores constantes de permeância (ou permeabilidade) calculados para uma determinada condição específica de pressão parcial de CO₂. Por causa disso, o item III desta Subseção 3.5.3 tem o objetivo de compreender como essa estratégia de simplificação do cálculo da permeância e seletividade pode influenciar o dimensionamento das unidades de permeação no tratamento de gás natural.

Nas simulações dos Casos A e B presentes, respectivamente, nos itens I e II desta Subseção 3.5.3, as permeâncias do CO₂ e do CH₄ foram determinadas ao longo do comprimento da membrana pelas Equações 3.39 e 3.40 cujos parâmetros foram estimados na Subseção 3.5.2. De acordo com as Figuras 3.33a a 3.33d, em todos os cenários dos Casos A e B, as permeâncias dos componentes possuem uma maior

taxa de decrescimento nos primeiros módulos de permeação, o qual se estabiliza nos últimos módulos do vaso de separação. Esse comportamento está atrelado à composição de CO_2 na corrente de gás natural e na capacidade das Equações 3.39 e 3.40 de mensurar a intensidade do efeito de plastificação da membrana e a seletividade dos componentes (Figuras 3.34a e 3.34b). Na região inicial dos vasos de separação ($0 \leq L(m) \leq 2$), a corrente de produto ainda possui elevada quantidade de CO_2 e, conseqüentemente, é nesta região que as permeâncias dos componentes possuem os maiores valores e menor seletividade de CO_2/CH_4 . Por outro lado, a partir da segunda metade do sistema ($2,5 \leq L(m) \leq 5$), a composição de CO_2 já reduziu-se a, aproximadamente, menos de 10% em mol, o que diminui o impacto da plastificação e, conseqüentemente, estabiliza a queda da permeância e elava a seletividade.

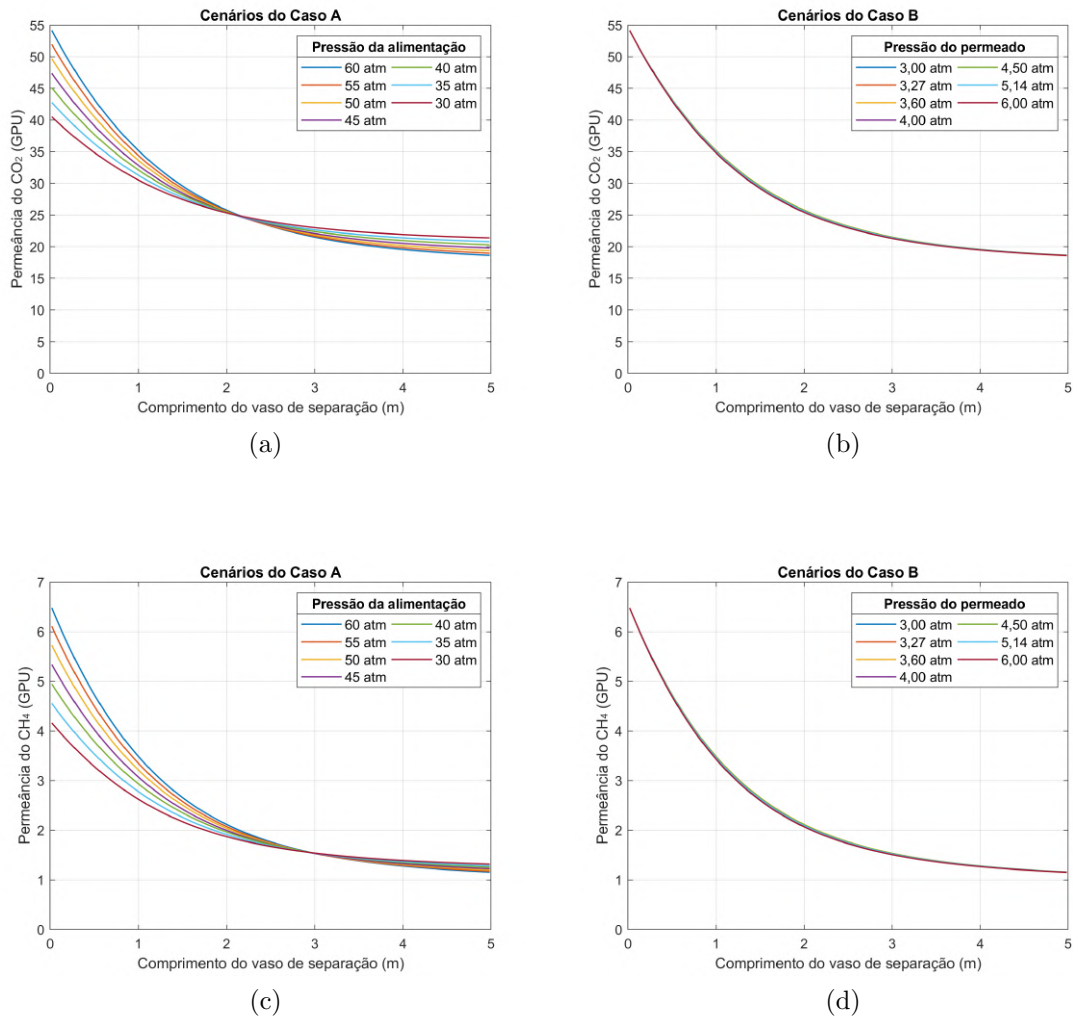


Figura 3.33: Permeâncias do CO_2 e CH_4 obtidas durante o dimensionamento dos cenários dos Casos A e B da unidade de permeação.

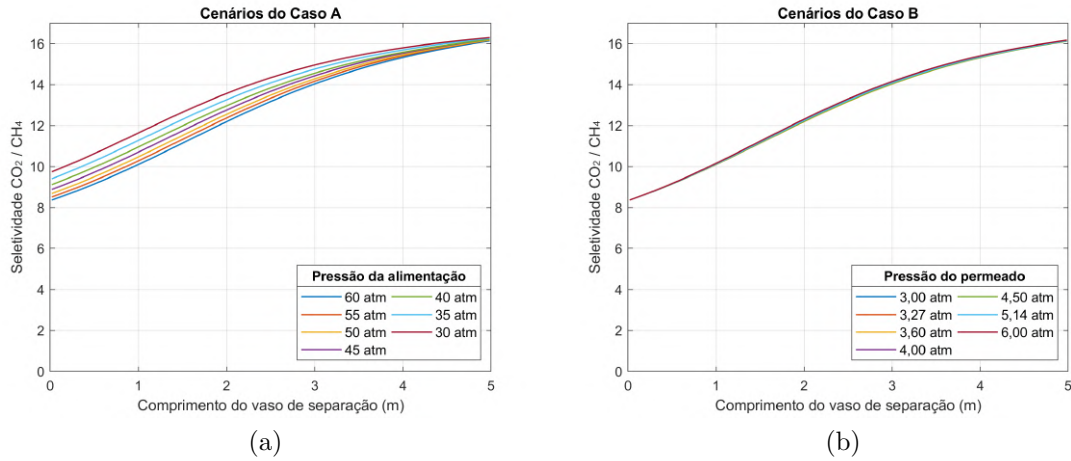


Figura 3.34: Seletividade $\text{CO}_2 / \text{CH}_4$ obtidas durante o dimensionamento dos cenários dos Casos A e B da unidade de permeação.

Para compreender efeito da variação da permeância pelo uso das Equações 3.39 e 3.40, os cenários dos Casos A e B passaram novamente pela etapa de dimensionamento – denominados, respectivamente, de Casos C e D – no qual, ao invés de utilizar as Equações 3.39 e 3.40, as permeâncias de CO_2 e CH_4 foram constantes e determinadas pela média das permeâncias ao longo dos módulos de cada um dos cenários dos Casos A e B. As permeâncias dos demais componentes continuaram sendo obtidas pelas Equações 3.43 a 3.46. As Tabelas 3.25 e 3.26 compilam os valores de permeância de CO_2 e CH_4 e dos demais dados de entrada utilizados, respectivamente, nos cenários dos Casos C e D.

Tabela 3.25: Dados de entrada das pressões e das permeâncias dos cenários do Caso C.

N^0	$P_{\text{alim}}/P_{\text{perm}}$	$P_{\text{alim}} \text{ (atm)}$	$P_{\text{perm}} \text{ (atm)}$	Caso C	
				$P_{\text{CO}_2} \text{ (GPU)}$	$P_{\text{CH}_4} \text{ (GPU)}$
1	20	60	3	27,29	2,38
2	18,33	55	3	27,03	2,32
3	16,67	50	3	26,82	2,26
4	15	45	3	26,60	2,19
5	13,33	40	3	26,46	2,13
6	11,67	35	3	26,23	2,06
7	10	30	3	26,15	2,00

Tabela 3.26: Dados de entrada das pressões e das permeâncias dos cenários do Caso D.

N ^o	P _{alim} /P _{perm}	P _{alim} (atm)	P _{perm} (atm)	Caso D	
				P _{CO₂} (GPU)	P _{CH₄} (GPU)
1	20	60	3	27,29	2,38
2	18,33	60	3,27	27,21	2,37
3	16,67	60	3,60	27,30	2,38
4	15	60	4	27,27	2,38
5	13,33	60	4,50	27,27	2,38
6	11,67	60	5,14	27,20	2,37
7	10	60	6	27,08	2,35

O resultado do novo dimensionamento revelou que os cenários com permeância constante (Casos C e D) tiveram o mesmo comportamento que os cenários com permeância variável (Casos A e B). À medida que reduzia-se a pressão da alimentação – ou à medida que aumentava a pressão do permeado – maior era o acréscimo da área de membrana para compensar a queda da força motriz e atingir a eficiência de separação determinada no projeto. Entretanto, desconsiderar a diferença de intensidade do efeito de plastificação ao longo do módulo promoveu resultados com magnitudes distintas. De acordo com a Figura 3.35, embora tenham a mesma tendência dos Casos A e B, os cenários dos Casos C e D tiveram suas unidades de permeação subdimensionadas. A diferença do número de vasos necessários entre os Casos C e A variou de 18 até 25 (equivalente a 33.930 à 47.125 m²). E a diferença entre os Casos D e B variou de 18 até 22 vasos de separação (equivalente a 33.930 à 41.470 m²).

Além de induzir o subdimensionamento da unidade de permeação, o uso de permeâncias constantes promoveu maiores perdas de produto. Em relação aos Casos A e C (Figura 3.36), a perda de CH₄ do Caso C foi de 18,38% a 35,71% maior que do Caso A e a perda de C₂₊ foi de 23,70% a 45,06% maior. Em relação aos Casos B e D (Figura 3.37), a perda de CH₄ do Caso D foi de 30,09% a 34,74% maior que do Caso B e a perda de C₂₊ foi de 38,35% a 43,94% maior.

As Tabelas 3.27 e 3.28 compilam, respectivamente, os resultados obtidos no dimensionamento dos cenários do Caso C e D da unidade de permeação.

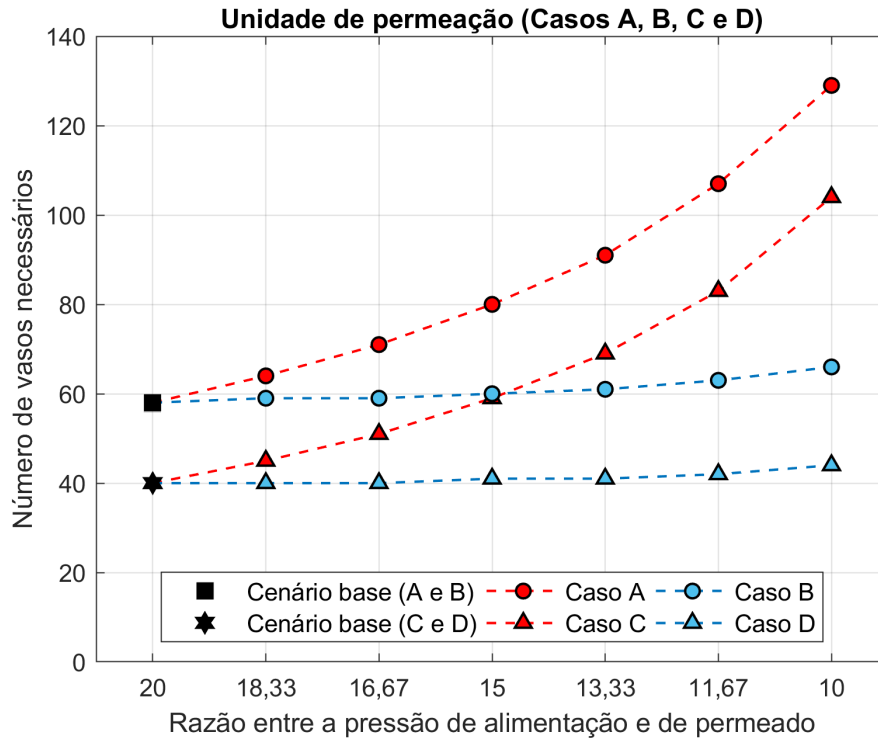


Figura 3.35: Número de vasos de separação nos cenários de dimensionamento dos Casos C e D da unidade de permeação e comparação com os Casos A e B.

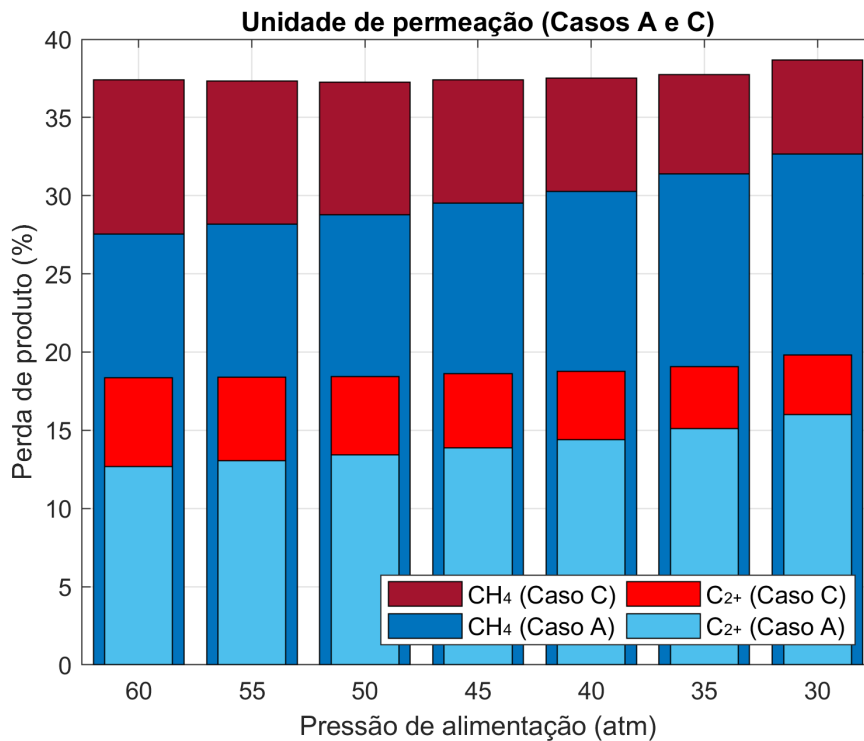


Figura 3.36: Comparação da perda de CH₄ e C₂₊ entre os cenários de dimensionamento do Casos A e C da unidade de permeação.

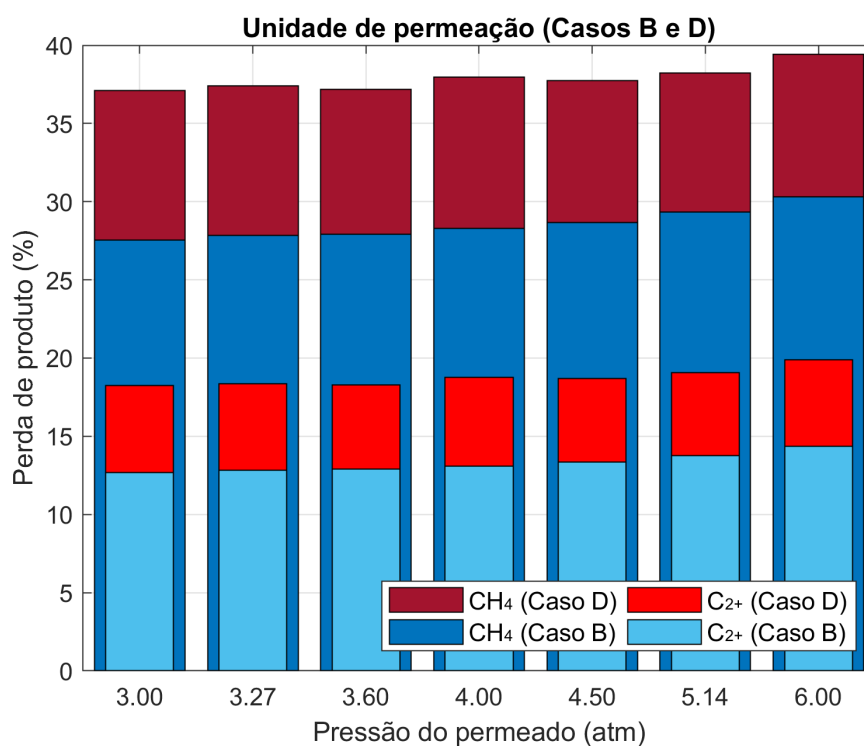


Figura 3.37: Comparação da perda de CH₄ e C₂₊ entre os cenários de dimensionamento do Caso B e D da unidade de permeação.

Tabela 3.27: Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso C da unidade de permeação.

Cenário	Caso C			
	Nº vasos	Área (m ²)	Perda de CH ₄ (%)	Perda de C ₂₊ (%)
1	40	75.400	37,39	18,37
2	45	84.825	37,34	18,40
3	51	96.135	37,24	18,42
4	59	111.215	37,41	18,60
5	69	130.065	37,51	18,77
6	83	156.455	37,75	19,05
7	104	196.040	38,67	19,80

Tabela 3.28: Resultado do dimensionamento dos cenários do Caso D da unidade de permeação.

Cenário	Caso D			
	Nº vasos	Área (m^2)	Perda de CH_4 (%)	Perda de C_{2+} (%)
1	40	75.400	37,12	18,23
2	40	75.400	37,39	18,37
3	40	75.400	37,19	18,30
4	41	77.285	37,95	18,78
5	41	77.285	37,74	18,70
6	42	79.170	38,24	19,06
7	44	82.940	39,43	19,88

3.5.4 Demanda energética da unidade de permeação

A área de permeação necessária para atingir a pureza do gás natural exigida pela legislação e a energia requerida pelos compressores para transportar e reinjetar o CO_2 no poço de origem do gás são duas variáveis com impacto expressivo na viabilidade comercial do processo. Segundo a revisão de Hussain e Hägg [58], diversos estudos apontam que a seletividade das membranas deveria ser maior que 200 e, ao mesmo tempo, deveria ter altos valores de permeância a fim de que a tecnologia de permeação gasosa fosse economicamente viável no processo de remoção de CO_2 . Contudo, as membranas comerciais de acetato de celulose utilizadas nesta dissertação apresentaram seletividade de CO_2/CH_4 entre 8 a pouco mais de 16 (Figuras 3.34a e 3.34b). Portanto, é essencial compreender como as condições operacionais podem influenciar a demanda energética unidade de tratamento a fim de encontrar oportunidades de redução de gastos.

Além de serem indicadores da viabilidade econômica do processo, a área de membrana e a energia requerida costumam apresentar tendências contrárias, ou seja, as ações para mitigar um dos custos, geralmente, promovem o aumento do outro. A Figura 3.38 mostra esse comportamento nos cenários do Caso B – que avaliam o efeito da pressão do permeado na saída da corrente. Após a purificação do gás natural, o permeado rico em CO_2 precisa ser pressurizado a fim de ser transportado e reinjetado. Desta maneira, quanto maior for a pressão do permeado, menor será a energia requerida pelos compressores e, por outro lado, maior será a área de membrana, uma vez que, como discutido no item II da Subseção 3.5.3, menor será a força motriz para a remoção do poluente. De acordo com a Figura 3.38, em relação ao cenário base, com $P_{perm} = 3$ atm e 58 vasos de separação (equivalente a $109.327 m^2$), a potência requerida pelo compressor foi de 9,23 MW. E ao aumentar

a pressão do permeado de 3 para 4 atm e, posteriormente 6 atm, a área de membrana aumentou para 113.097 m^2 e, posteriormente, para 124.407 m^2 , enquanto a potência do compressor reduziu para $7,77 \text{ MW}$ e, posteriormente, para $6,05 \text{ MW}$.

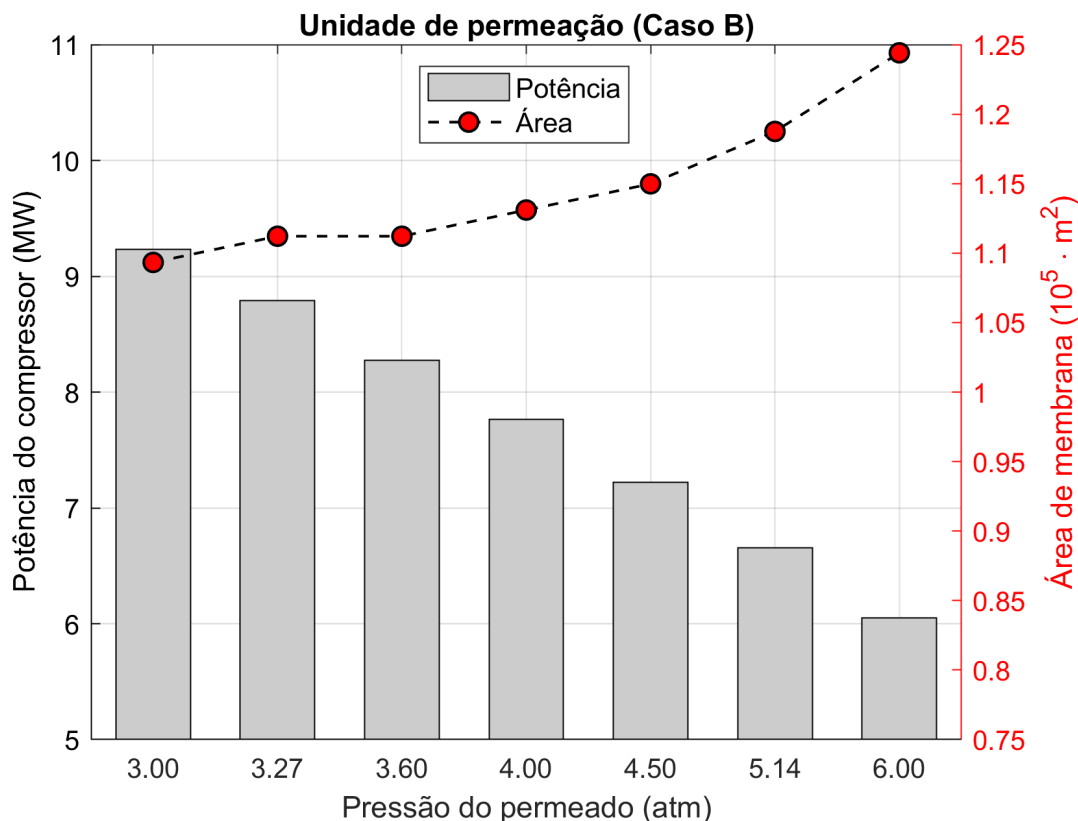


Figura 3.38: Demanda energética dos compressores e área de membrana requerida nos cenários de dimensionamento dos Caso B da unidade de permeação

A avaliação dos cenários do Caso D mostram como as simplificações do modelo de permeação podem afetar o dimensionamento da unidade e, conseqüentemente, nas tomadas de decisão indicadas pelos resultados. Ao considerar permeância constante, o dimensionamento passou a apresentar maior gasto energético e menor área de membrana. De acordo com a Figura 3.39, apesar de ainda possuir a mesma tendência de redução da demanda energética dos compressores e aumento da área de membrana, o dimensionamento do Caso D apresentou demanda energética entre 11,74% a 13,35% maior que a demanda dos cenários do Caso B, enquanto a área de membrana ficou entre 31,03% a 33,33% menor que a área dos cenários do Caso B.

Portanto, devido à importância da energia dos compressores e da área necessária para a viabilidade comercial do processo, a decisão de considerar modelos com permeância constante deve ser tomada com cautela durante a etapa de otimização do dimensionamento da unidade de permeação gasosa.

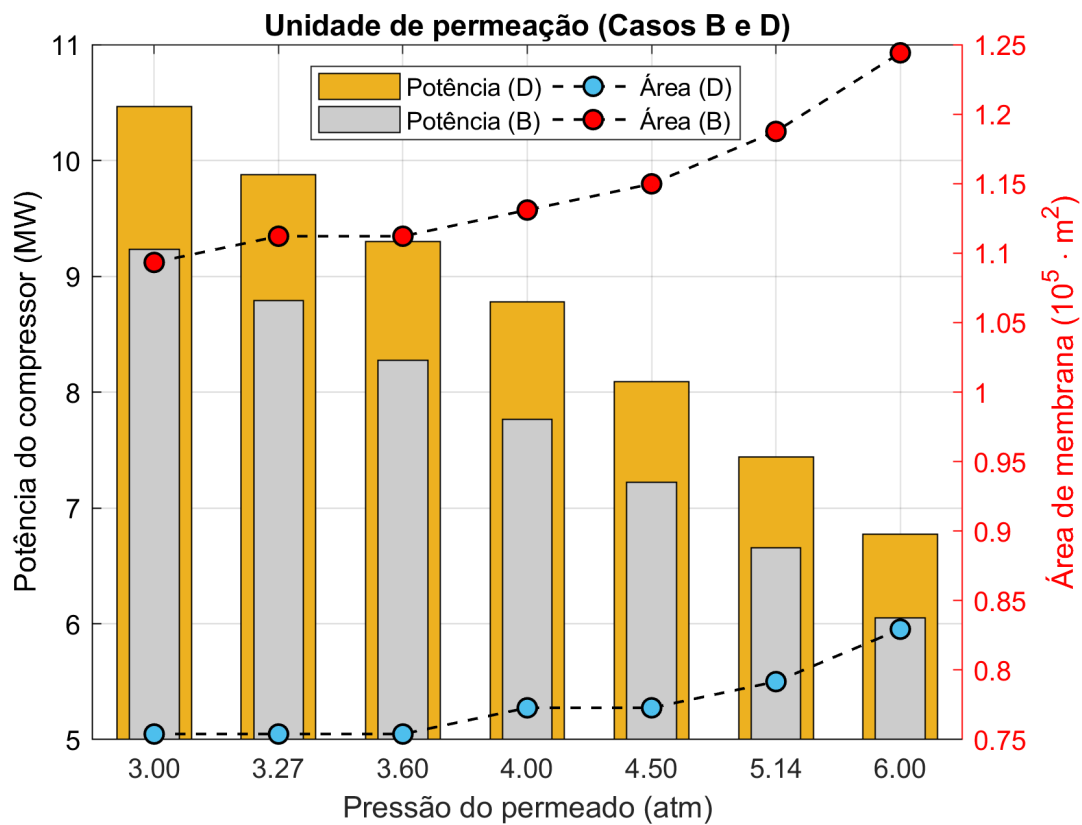


Figura 3.39: Demanda energética dos compressores e área de membrana requerida nos cenários de dimensionamento dos Casos B e D da unidade de permeação

Capítulo 4

Contactador por membrana

4.1 Fundamentação teórica

4.1.1 Características do processo

Os contactores são equipamentos que, assim como a permeação gasosa, também utilizam a tecnologia de membranas para separar e remover determinados componentes de uma mistura. A principal diferença entre esses dois processos é o modo como a membrana atua no mecanismo de transporte de massa entre os dois fluidos que escoam pelo equipamento. Na permeação gasosa, a membrana atua como uma barreira que permite a passagem seletiva de um determinado número de componentes da mistura original. Em contrapartida, a membrana no contactador – ao invés de atuar como uma barreira seletiva – promove o contato entre os dois fluidos e, desta maneira, o transporte de massa ocorre por causa da interação entre os componentes de cada fluido.

Em relação à morfologia, ambos processos podem utilizar membranas com estruturas porosas: (i) nos módulos de permeação gasosa, o suporte poroso tem o objetivo de garantir resistência mecânica e não deve alterar significativamente o mecanismo de transporte de massa (TM). Por outro lado, (ii) nos módulos de contactador por membrana, essa estrutura tem o objetivo de garantir o TM ao permitir que o fluido difunda-se pelos poros até entrar em contato com o líquido absorvente.

Esse funcionamento do contactador é semelhante ao processo convencional de colunas de absorção, pois os dois processos removem o componente mais solúvel de uma mistura gasosa por meio do contato entre o gás e um líquido absorvente. Porém, a vantagem do contactador é que o uso das membranas permite que o escoamento das duas correntes ocorra em compartimentos separados e isso evita algumas desvantagens comuns dos processos de absorção como, por exemplo, o arraste de líquido (*entrainment*), passagem de líquido ou gotejamento (*weeping*), inundação (*flooding*), escoamento preferencial do líquido pela parede e do gás pelo centro da coluna (*chan-*

neling) [59]. Além disso, o sistema de contactor possui dimensão e peso menores, alta modularidade, facilidade para aumento de escala e maior área de contato por volume de equipamento. Portanto, essas características aumentam o interesse da aplicação da tecnologia de membranas – permeação e contactor – em plataformas marítimas (*offshore*) [59].

Embora já exista um número considerável de publicações sobre o uso de contactores para remoção de CO₂, a tecnologia ainda se encontra em estágio de pesquisa e desenvolvimento e, por isso, ainda é fundamental que mais estudos sistemáticos sejam realizados, incluindo avaliações experimentais em escala piloto e industrial [14, 59].

4.1.2 Transporte de massa

(I) Características do transporte de massa

De maneira geral, os contactores utilizam uma das seguintes categorias de membranas: (i) membranas microporosas hidrofóbicas ou (ii) membranas anisotrópicas compostas de pele densa [14, 59]. A seguir são apresentados os fundamentos do transporte de massa (TM) que ocorre em membranas microporosas hidrofóbicas. Contudo, a análise pode ser facilmente estendida para as membranas anisotrópicas compostas por meio da inclusão do termo da resistência de TM da pele densa. Posteriormente, na Subseção 4.1.3 são discutidos com mais detalhes as características e aplicações dessas duas morfologias.

O contactor pode operar de três maneiras dependendo do grau de molhamento dos poros da membrana. A Figura 4.1 apresenta o esquema do TM nas três categorias possíveis de operação: (i) operação sem molhamento – no qual os poros estão totalmente preenchidos pela fase gás; (ii) operação com molhamento parcial e (iii) operação com molhamento total – no qual os poros estão, respectivamente, preenchidos parcialmente e totalmente pela fase líquida [14, 59]. Como a difusividade na fase gasosa é maior que na fase líquida, o modo de operação sem molhamento é frequentemente o mais desejado para evitar uma maior resistência ao transporte de massa pela membrana [59].

O transporte de massa que ocorre nos equipamentos de contactor por membrana pode ser compreendida pelas seguintes etapas:

1. Difusão do componente i do seio da fase gás até a interface poro-gás;
2. Difusão do componente i pelos poros da membrana, indo da interface membrana-gás até a interface líquido-gás; Dependendo da operação, a localização da interface líquido-gás está:
 - (2.a) Para operação sem molhamento: na interface líquido-poro;

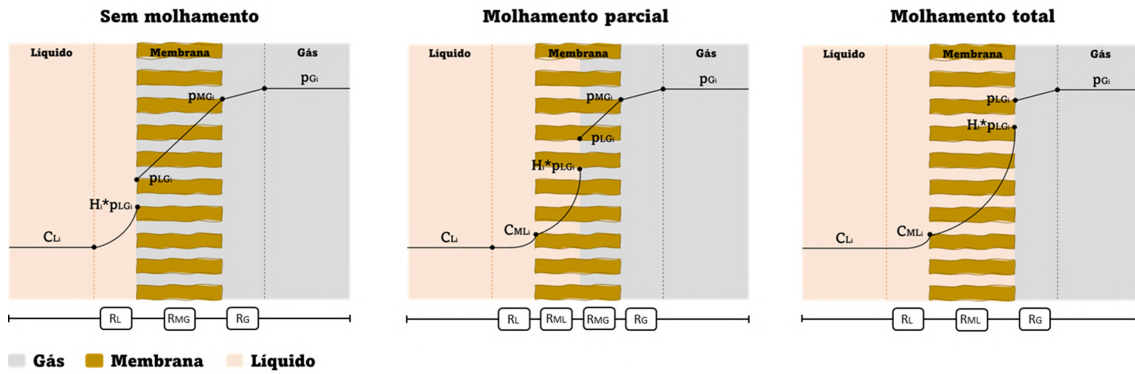


Figura 4.1: Transferência de massa no contactor por membrana e representação das resistências de TM em série de acordo com o molhamento.

- (2.b) Para operação com molhamento parcial: entre as interfaces líquido-poro e poro-gás;
 - (2.c) Para operação com molhamento total: na interface poro-gás.
3. Essa etapa ocorre somente se houver molhamento parcial ou total: difusão do componente i pelos poros da membrana, indo da interface líquido-gás até a interface poro-líquido;
 4. Dissolução e difusão do componente i até o seio da fase líquida, associada a uma absorção química (devido à reação química) ou absorção física (devido à solubilidade do componente no líquido).

Este processo de TM nos contactores pode ser representado matematicamente pelo modelo de resistências em série. Essa abordagem foi brevemente apresentada no item II da Subseção 3.1.4 onde há uma breve discussão sobre o modelo de membranas anisotrópicas compostas utilizadas no processo de permeação gasosa. A partir do modelo de resistências em série determina-se o coeficiente global de TM, que no caso do sistema de contactor, relaciona a pressão parcial do componente i na mistura gasosa com a concentração de i no líquido.

(II) Modelagem do transporte de massa

Considerando o TM representada na Figura 4.2 do contactor no qual o líquido absorvente escoar pelo interior das fibras ocas, a mistura gasosa escoar pela parte externa e a membrana opera sem molhamento dos poros, a partir da abordagem de resistência em série, utilizando o coeficiente global de TM (K_i) e tendo a fase líquida como referência, a vazão transmembrana do componente i é igual a:

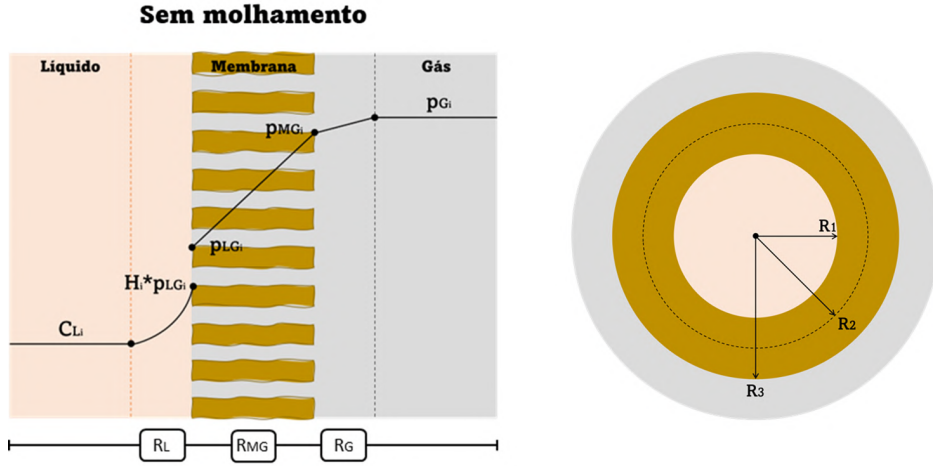


Figura 4.2: Transferência de massa no contactor por membrana e representação das resistências de TM em série da operação sem molhamento.

$$j_i = A_1 \cdot \mathbb{K}_i \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i}) \quad (4.1)$$

no qual:

- j_i = Vazão molar transmembrana de i
- \mathbb{K}_i = Coeficiente global de TM de i operando sem molhamento
- p_{G_i} = Pressão parcial de i no gás
- C_{L_i} = Concentração molar de i no líquido
- H_i = Constante de Henry de i
- A_1 = Área de contato da interface poro-líquido

Da mesma maneira, as vazões transmembrana do componente i baseado nas forças motrizes locais são iguais a:

$$\begin{cases} j_i = A_1 \cdot E_i \cdot k_{L_i} \cdot (H_i \cdot p_{LG_i} - C_{L_i}) \\ j_i = A_2 \cdot \frac{k_{M_i}}{R \cdot T_G} \cdot (p_{MG_i} - p_{LG_i}) \\ j_i = A_3 \cdot \frac{k_{G_i}}{R \cdot T_G} \cdot (p_{G_i} - p_{MG_i}) \end{cases} \quad (4.2)$$

no qual:

- k_{G_i} = Coeficiente de TM de i no gás
- k_{M_i} = Coeficiente de TM de i pelos poros da membrana
- k_{L_i} = Coeficiente de TM de i no líquido
- p_{LG_i} = Pressão parcial de i na interface líquido-gás
- p_{MG_i} = Pressão parcial de i na interface membrana-gás
- E_i = Fator de enriquecimento de i
- T_G = Temperatura do gás

- R = Constante universal do gás ideal
- A_2 = Área de contato na membrana
- A_3 = Área de contato na interface poro-gás

Para obter a expressão do coeficiente global de TM \mathbb{K}_i é necessário realizar manipulações matemáticas e substituições nas Equações 4.1 e 4.2. Em relação à Equação 4.1, ao isolar a vazão transmembrana e a força motriz, obtém-se:

$$\frac{1}{A_1 \cdot \mathbb{K}_i} = \frac{(H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i})}{j_i} \quad (4.3)$$

Da mesma maneira, em relação à Equação 4.2, ao isolar as vazões transmembrana e as forças motrizes locais, obtém-se:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{A_1 \cdot E_i \cdot k_{L_i}} = \frac{(H_i \cdot p_{LG_i} - C_{L_i})}{j_i} \\ \frac{R \cdot T_G}{A_2 \cdot k_{M_i}} = \frac{(p_{MG_i} - p_{LG_i})}{j_i} \\ \frac{R \cdot T_G}{A_3 \cdot k_{G_i}} = \frac{(p_{G_i} - p_{MG_i})}{j_i} \end{array} \right. \quad (4.4)$$

Em seguida, ao adicionar os termos $-\frac{H_i \cdot p_{MG_i}}{j_i}$, $+\frac{H_i \cdot p_{MG_i}}{j_i}$, $-\frac{H_i \cdot p_{LG_i}}{j_i}$, $+\frac{H_i \cdot p_{LG_i}}{j_i}$ na Equação 4.3 e rearranjando-a, obtém-se:

$$\frac{1}{A_1 \cdot \mathbb{K}_i} = \frac{(H_i \cdot p_{G_i} - H_i \cdot p_{MG_i})}{j_i} + \frac{(H_i \cdot p_{MG_i} - H_i \cdot p_{LG_i})}{j_i} + \frac{(H_i \cdot p_{LG_i} - C_{L_i})}{j_i} \quad (4.5)$$

Ao colocar em evidência a constante de Henry nos dois primeiros termos da Equação 4.5 e substituir a Equação 4.4 na Equação 4.5, obtém-se:

$$\frac{1}{A_1 \cdot \mathbb{K}_i} = \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{A_3 \cdot k_{G_i}} + \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{A_2 \cdot k_{M_i}} + \frac{1}{A_1 \cdot E_i \cdot k_{L_i}} \quad (4.6)$$

Por fim, obtém-se a relação entre o coeficiente global e os coeficientes locais ao substituir as expressões das áreas: $A_1 = \pi \cdot d_{in} \cdot L$, $A_2 = \pi \cdot d_{ln} \cdot L$ e $A_3 = \pi \cdot d_{out} \cdot L$, na Equação 4.6:

$$\frac{1}{d_{in} \cdot \mathbb{K}_i} = \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{d_{out} \cdot k_{G_i}} + \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{d_{ln} \cdot k_{M_i}} + \frac{1}{d_{in} \cdot E_i \cdot k_{L_i}} \quad (4.7)$$

no qual:

- d_{in} = Diâmetro interno da fibra oca
- d_{out} = Diâmetro externo da fibra oca
- d_{ln} = Média logarítmica dos diâmetros d_{in} e d_{out}

O mesmo procedimento pode ser aplicado quando o sistema utiliza membranas que operam com molhamento parcial ou total. Neste caso, a expressão final vai apresentar os termos que representam as novas regiões de transporte de massa.

Para a operação com molhamento parcial, a expressão do coeficiente global é igual a:

$$\frac{1}{d_{int} \cdot \mathbb{K}_{p_i}} = \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{d_{out} \cdot k_{G_i}} + \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{d_{Gln} \cdot k_{MG_i}} + \frac{1}{d_{Lln} \cdot E_i \cdot k_{ML_i}} + \frac{1}{d_{in} \cdot E \cdot k_{L_i}} \quad (4.8)$$

no qual:

- \mathbb{K}_{p_i} = Coeficiente global de TM de i operando com molhamento parcial
- d_{int} = Diâmetro da interface líquido-gás
- d_{Gln} = Média logarítmica dos diâmetros d_{int} e d_{out}
- d_{Lln} = Média logarítmica dos diâmetros d_{int} e d_{in}

Para a operação com molhamento total, a expressão do coeficiente global é igual a:

$$\frac{1}{d_{out} \cdot \mathbb{K}_{t_i}} = \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{d_{out} \cdot k_{G_i}} + \frac{1}{d_{ln} \cdot E_i \cdot k_{ML_i}} + \frac{1}{d_{in} \cdot E_i \cdot k_{L_i}} \quad (4.9)$$

no qual:

- \mathbb{K}_{t_i} = Coeficiente global de TM de i operando com molhamento total

4.1.3 Morfologia das membranas

Mencionado na Subseção 4.1.2 anterior, frequentemente os módulos de contacto-res utilizam dois tipos de membranas poliméricas: (i) membranas microporosas hidrofóbicas e (ii) membranas anisotrópicas compostas de pele densa [14, 59]. Quando soluções aquosas de aminas são utilizadas como líquido absorvente, é fundamental que a superfície da membrana seja de material hidrofóbico para reduzir a chance de molhamento dos poros e, conseqüentemente, impedir a perda de eficiência do equipamento [14]. Os materiais de alta hidrofobicidade comumente utilizados na fabricação das membranas microporosas são os polímeros politetrafluoretileno (PTFE), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e polipropileno (PP). Dentre os três polímeros, o PP é o menos custoso, todavia, é o que apresenta menor hidrofobicidade. Por outro lado, o PTFE é o que apresenta maiores hidrofobicidade e estabilidade, todavia, é

o mais custoso [14].

Além disso, é importante destacar que, dependendo das condições de operações e do período de utilização do módulo, até uma membrana com alta hidrofobicidade pode sofrer perda de eficiência devido ao molhamento dos poros. É uma maneira de prevenir que isso aconteça é por meio da utilização de módulos de membranas anisotrópicas compostas de pele densa, uma vez que essa estrutura morfológica permite que o equipamento mantenha sua estabilidade por maior período de tempo que os contactores de membranas microporosas [14]. Isso ocorre porque a pele densa atua como uma barreira de proteção que evita o molhamento dos poros e, ao mesmo tempo, permite a remoção do CO₂ devido a sua alta permeabilidade no material. Comparado com as membranas microporosas, mesmo que a pele densa seja uma contribuição adicional à resistência ao transporte de massa, o seu impacto na remoção do poluente pode ser desconsiderado devido à alta permeabilidade do CO₂. Ademais, caso o material da pele densa apresente seletividade ao CO₂, além de evitar o molhamento, a proteção também vai reduzir a perda de metano e dos demais hidrocarbonetos [14].

4.2 Revisão bibliográfica

4.2.1 Perspectivas e principais desafios da tecnologia

Apesar do uso de material hidrofóbico, o molhamento tem sido o principal desafio a ser superado no atual cenário de pesquisa e desenvolvimento da tecnologia de contactores. Diversos autores investigaram as consequências que o molhamento dos poros pelo líquido absorvente pode gerar nos sistemas de contactores, principalmente durante operações contínuas de longo prazo.

Lv e colaboradores [60] investigaram o uso de membranas microporosas de polipropileno (PP) para remoção simultânea de SO₂ e CO₂ em gases de combustão oriundo da queima de carvão em sistemas de contactores utilizando solução aquosa de monoetanolamina (MEA) 0,5M como líquido absorvente. Os módulos de fibra oca foram adquiridos comercialmente (Tianjin Blue Cross Membrane Technology Co., Ltd) e suas fibras tinham 65% de porosidade e 0,16 μ m de tamanho de poro. A mistura gasosa foi introduzida na região externa das fibras ocas (*shell side*) enquanto o líquido absorvente escoava em contracorrente. Para análise da eficiência a curto prazo, os resultados foram obtidos pela média de cinco amostras coletadas após 20 minutos de operação e, para análise a longo prazo, as amostras foram coletadas uma vez ao dia durante duas semanas.

Os resultados experimentais obtidos após 20 minutos de operação apontaram que o sistema de contactor foi capaz de remover os dois contaminantes simultaneamente

e de maneira eficaz. Neste cenário, a presença do SO_2 no gás de combustão teve pouca influência na absorção do CO_2 [60]. Todavia, os autores ponderam que, se o sistema operasse a longo prazo e, principalmente, se um sistema de regeneração do líquido absorvente fosse utilizado, provavelmente, seria observado uma queda da eficiência da separação. Isso aconteceria pois a presença de MEA e SO_2 levaria a formação de sulfatos de alcanolaminas que possuem maior estabilidade ao aquecimento e, conseqüentemente, acumulariam-se em sistemas que operam a longo prazo e reduziriam o fluxo transmembrana de CO_2 do equipamento [60].

Em relação à operação a longo prazo, Lv e colaboradores [60] avaliaram o comportamento do fluxo transmembrana de CO_2 em sistemas operando de maneira contínua durante duas semanas. Neste caso, foram utilizados misturas gasosas de CO_2 e N_2 com razão volumétrica de 20:80 e solução aquosa de MEA(aq) 0,5M. O fluxo de CO_2 permaneceu praticamente constante até o terceiro dia, entretanto, posteriormente gotas do líquido absorvente foram detectadas na saída da corrente de gás e o fluxo transmembrana de CO_2 caiu gradualmente até, após duas semanas, atingir 59% do seu valor inicial. Os autores argumentaram que, quando o sistema passa a operar em longo intervalo de tempo, a queda do fluxo pode ser justificada pela mudança da hidrofobicidade e das propriedades de superfície do polímero devido à difusão das moléculas de MEA na estrutura polimérica de PP que, conseqüentemente, promoveu o molhamento dos poros e aumentou a resistência do transporte de massa (TM) pela membrana.

Outro estudo experimental que obteve resultados semelhantes foi o do Atchariyawut e colaboradores [61] que investigaram o uso de membranas microporosas de polivinilideno (PVDF) para remoção de CO_2 em misturas binárias de CO_2 e CH_4 em sistemas de contactores utilizando água pura, solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) 2M ou MEA(aq) 2M como líquido absorvente. Os módulos de fibra oca foram cedidos pela Memcor Australia e suas fibras tinham 75% de porosidade e $0,2\mu\text{m}$ de tamanho de poro. A mistura gasosa foi introduzida pelo *shell side* enquanto o líquido absorvente escoava em contracorrente pelo *tube side*. Para análise da eficiência a curto prazo, a razão volumétrica da mistura gasosa foi de 50:50 e de 20:80 de CO_2 e CH_4 para representar, respectivamente, a composição típica do biogás e do gás natural. Os resultados foram obtidos pela média de cinco amostras coletadas após 30 minutos de operação. Para análise a longo prazo, foi utilizado CO_2 puro e as amostras foram coletadas uma vez ao dia durante quinze dias.

Os resultados experimentais obtidos após 30 minutos de operação apontaram que, devido à absorção química, o uso de soluções aquosas de NaOH e de MEA alcançaram maior eficiência que o uso da água pura como líquido absorvente. O fluxo transmembrana de CO_2 utilizando MEA e NaOH foi, respectivamente, 2 e 3 vezes maior que utilizando água pura. Além disso, segundo os autores, a maior

eficiência do NaOH em relação à MEA pode ser explicada pela maior constante de reação entre CO_2 e OH^- do que entre CO_2 e MEA [61].

Em relação à investigação da operação contínua a longo prazo, (i) utilizando água pura: o fluxo foi o menor dentre os três casos e permaneceu praticamente constante ao longo dos 15 dias; (ii) Utilizando NaOH(aq) 2M: o fluxo foi o maior dentre os três casos e reduziu, aproximadamente, 15% durante os três primeiros dias, porém, em seguida permaneceu praticamente constante até o final dos 15 dias; (iii) Utilizando MEA(aq) 2M: o fluxo decresceu continuamente ao longo dos 15 dias e, no final do período, reduziu cerca de 43% em relação a seu valor inicial [61].

Tais resultados apontam que devido à hidrofobicidade do material polimérico, o uso de água pura não foi capaz de gerar molhamento dos poros. Entretanto, devido às interações entre o líquido e o material da membrana, o NaOH promoveu molhamento apenas no início da operação e MEA promoveu ao longo de todo período analisado [61].

4.2.2 Panorama da modelagem matemática

(I) Abordagens de modelagem

De maneira geral, as diversas abordagens presentes na literatura de modelagem matemática dos contactores com membranas podem ser classificadas em três grandes grupos:

1. Modelo de coeficiente global
2. Modelo de resistências em série (unidimensional)
3. Modelo de equações diferenciais parciais (bidimensional)

O primeiro grupo é a abordagem menos complexa pois utiliza o coeficiente global de transporte de massa (\mathbb{K}) para representar todos os mecanismos de TM do processo. Entretanto, apesar da sua simplicidade, o uso de apenas um parâmetro para representar tantos fenômenos de transporte acaba limitando a utilização do modelo porque, geralmente, a extrapolação dos valores de \mathbb{K} não pode ser realizada quando as condições operacionais mudam [59, 62]. Ademais, essa abordagem também não é ideal quando o valor do \mathbb{K} apresenta grande variação ao longo do comprimento axial do equipamento [62].

A segunda abordagem é baseada no modelo de resistência em série que foi apresentado na Subseção 4.1.2 e que determina o perfil da composição das correntes ao longo de todo comprimento axial do equipamento. Esta abordagem possui uma

maior complexidade que a anterior, uma vez que considera a mudança dos valores da composição dos componentes ao longo do escoamento [59, 62].

A terceira abordagem é a mais complexa pois, além do perfil ao longo da coordenada axial, o modelo também contempla a variação ao longo da coordenada radial. Dessa maneira, a abordagem resulta em um sistema de equações diferenciais parciais no qual considera-se os efeitos da advecção e difusão nas duas coordenadas. Apesar de ser o modelo mais completo, a sua utilização deve estar de acordo com o objetivo da simulação, pois, devido a sua maior complexidade, o tempo computacional necessário para resolução do modelo torna-se maior [59, 62].

Outra abordagem presente na literatura é o modelo de equações diferenciais parciais com variação das propriedades ao longo da coordenada angular (sistema tridimensional). Entretanto, o número de publicações que utilizam esse modelo ainda é reduzido e a sua aplicação foge do objetivo desta dissertação. Caso o leitor esteja interessado em aplicações do modelo tridimensional, pode-se consultar a referência [62] no qual Rivero e colaboradores apresentam uma revisão das principais metodologias de modelagem de membrana de fibra oca em módulos de contactores.

(II) Análise das principais publicações

Wang e colaboradores [63] avaliaram a eficiência de três soluções de aminas – 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), dietanolamina (DEA) e metildietanolamina (MDEA) – na remoção de CO_2 em contactores de fibra oca. Os autores desenvolveram um modelo bidimensional para representar o balanço de massa em um cenário de escala laboratorial com membranas de até meio metro e que operam sem efeito de molhamento. Não foi considerado a variação da pressão e temperatura das correntes. A composição do gás foi de CO_2 puro, com escoamento pelo *shell side* e com líquido escoando em contracorrente. O método de colocação ortogonal foi utilizado para obter um sistema de equações diferenciais ordinárias.

Os resultados apontaram que o AMP e o DEA possuem maior capacidade de remoção de CO_2 que o MDEA, todavia, suas concentrações decaem rapidamente e, por causa disso, o sistema necessita de uma maior quantidade de líquido absorvente para compensar a perda de concentração da amina. Portanto, durante uma aplicação industrial, a eficiência de separação desejada e o consumo de absorvente são dois fatores fundamentais que precisam ser levados em consideração [63].

Além disso, os autores analisaram a influência de condições operacionais e características geométricas dos módulos. O aumento da velocidade da corrente líquida promoveu um acréscimo da remoção de CO_2 apenas quando AMP e DEA são utilizadas [63]. Neste caso, o aumento da velocidade – e, conseqüentemente, o aumento do número de Reynolds – reduz a espessura da camada limite de transferência de

massa. O mesmo não ocorreu quando a MDEA foi utilizada pois, neste caso, a cinética de reação é o principal fator limitante e, portanto, o efeito do número de Reynolds sobre a espessura da camada limite apresenta menor influência sobre o fenômeno.

A concentração inicial das aminas também foi avaliada. Enquanto o aumento da concentração de AMP e DEA levaram a um acréscimo significativo da remoção de CO₂, o aumento da concentração de MDEA teve apenas uma pequena influência pois a absorção foi limitada pela cinética de reação entre o CO₂ e o MDEA [63].

Em relação às características geométricas, os autores avaliaram a influência do comprimento do módulo. Ao utilizar MDEA, o comprimento da membrana não teve influência devido à pequena taxa de reação com o CO₂. Entretanto, ao utilizar AMP ou DEA, à medida em que se aumentava o comprimento da membrana, ocorreu uma queda da remoção do contaminante. Neste caso, quando maior o tamanho do módulo, maior é o tempo de residência do CO₂ e isso leva a um maior consumo de AMP ou DEA devido à reação [63].

Cao e colaboradores [64] avaliaram o potencial da amina ternária 4-dietilamino-2-butanol (DEAB) para remoção de CO₂ e compararam sua eficiência com outras soluções de amina como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metil-dietanolamina (MDEA) e 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). O modelo bidimensional de equações diferenciais parciais foi discretizado pelo método de elementos finitos e implementado no software *COMSOL Multiphysics*. O modelo considerou a operação sem molhamento e, para representar o uso de membrana microporosa de politetrafluoretileno (PTFE), considerou também a operação com molhamento parcial. A corrente gasosa foi composta por ar contaminado com CO₂. As correntes escoavam em contracorrente, com o gás passando pelo casco do equipamento.

Em relação à influência da velocidade do líquido, os resultados de Cao e colaboradores [64] estavam de acordo com as conclusões obtidas por Wang e colaboradores [63]. Para o MDEA, o acréscimo da velocidade do líquido não promoveu nenhum impacto na remoção do contaminante, devido a sua baixa taxa de reação com o CO₂, e o oposto foi observado quando as outras aminas foram utilizadas. Além disso, o maior acréscimo de remoção do contaminante foi obtido com a utilização do MEA, uma vez que, dentre as aminas analisadas, o MEA é quem possui a maior taxa de reação com o CO₂ [64].

De acordo esses resultados, a velocidade do líquido apresentou-se como um parâmetro operacional fundamental para o aumento da eficiência do sistema de separação, enquanto que a velocidade do gás não apresentou uma influência tão significativa. De acordo com os resultados obtidos por Cao e colaboradores [64], para MEA, DEA, AMP e DEAB, o aumento da velocidade do gás inicialmente promove um acréscimo da remoção, porém, esse aumento logo se estabiliza e, além disso, é

uma variação menor que a provocada pela influência da velocidade do líquido. Esse resultado corrobora o fato de que a resistência da fase líquida é a parcela de maior contribuição no cálculo da resistência global de transporte de massa do processo.

4.3 Modelagem matemática

De maneira similar ao que foi apresentado no desenvolvimento do modelo da permeação gasosa (Seção 3.3), a modelagem matemática dos equipamentos de contactores por membrana consiste na resolução de um sistema algébrico-diferencial oriundo da aplicação das leis fundamentais de conservação de massa.

Os equipamentos de contactores permitem o uso de diferentes configurações de escoamento e da localização das entradas das correntes de gás e de líquido. A modelagem apresentada a seguir se refere a equipamentos com escoamento em contracorrente, com o líquido absorvente escoando pelo interior das fibras ocas (*bore side*) e com a mistura gasosa escoando pela região externa das fibras ocas (*shell side*).

Esta configuração foi selecionada com a finalidade de maximizar a eficiência de remoção de CO₂. Segundo o estudo experimental de deMontigny e colaboradores [65], em equipamentos de contactores para remoção de CO₂ utilizando soluções de amina, o coeficiente global de transferência de massa (TM) do CO₂ foi, em média, 20% maior em sistema com escoamento em contracorrente do que com escoamento co-corrente. Além disso, o mesmo estudo aponta que – em membranas com diâmetro interno na escala de alguns milímetros – a taxa de absorção do CO₂ pode aumentar de 150 a 180% se o líquido absorvente estiver escoando pelo *bore side*. Todavia, é importante ressaltar que caso a membrana tenha fibras com diâmetro interno de alguns microns a escolha ideal deve ser pelo escoamento do gás pelo *bore side*, visto que o custo para bombear o líquido pelo interior das fibras será muito elevado.

A Figura 4.3 apresenta a referência do sistema de coordenadas adotado no desenvolvimento das equações apresentadas ao longo desta Seção 4.3, no qual a alimentação da mistura gasosa está localizada em $z = 0$ e a alimentação do líquido absorvente em $z = L$.

4.3.1 Considerações e hipóteses simplificadoras

1. Em relação ao equipamento:
 - (a) Equipamentos de membranas de fibra oca, de material polimérico e de estrutura microporosa hidrofóbica. A estrutura porosa da membrana permite o contato entre as fases, promove a transferência de massa e separação dos componentes;

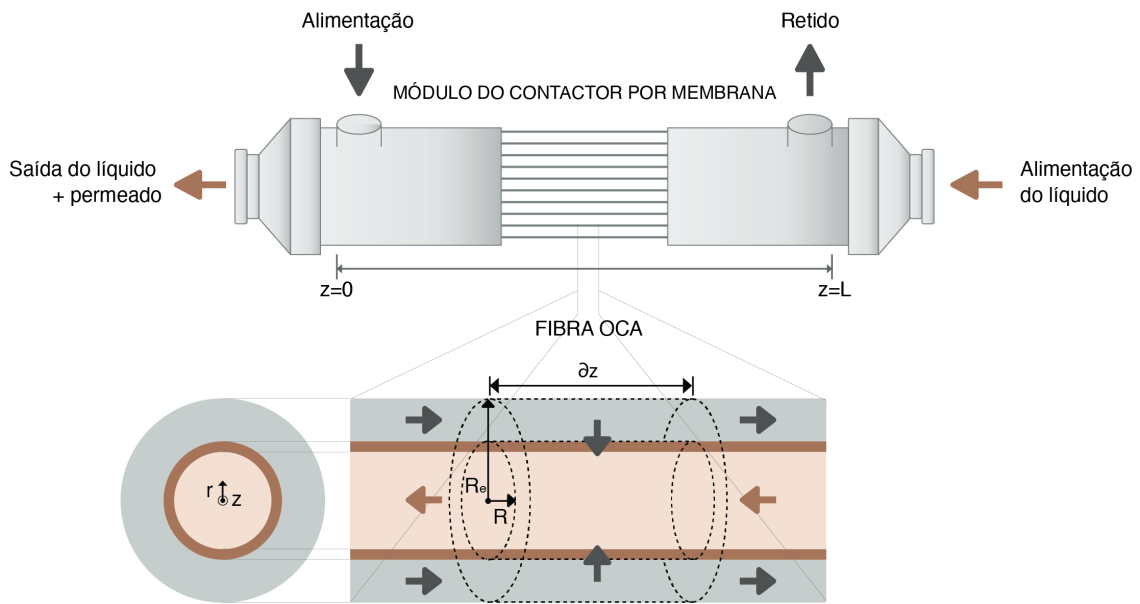


Figura 4.3: Representação do módulo de contacto por membrana, do sistema de coordenadas adotado na modelagem e do volume de controle infinitesimal envolvendo somente uma única fibra oca.

- (b) O equipamento pode operar sem molhamento, com molhamento parcial ou com molhamento total, dependendo do material da membrana e do líquido absorvente escolhido. Além disso, a porcentagem de molhamento é considerada constante ao longo de todo comprimento da fibra oca;
- (c) Em condições sob pressão, as deformações ao longo da fibra oca podem ser desprezadas, por causa disso, o diâmetro interno e externo das fibras ocas podem ser considerados constantes ao longo de todo comprimento.

2. Em relação ao processo e ao modelo:

- (a) Processo isotérmico e em estado estacionário;
- (b) O módulo possui a seguinte configuração: (i) Escoamento em contracorrente; (ii) Alimentação do líquido pelo interior da fibra oca; (iii) Alimentação do gás pela região externa das fibras ocas;
- (c) A solução aquosa de monoetanolamina (MEA) foi utilizada como líquido absorvente;
- (d) Modelo unidimensional axial no qual a composição de cada componente e demais propriedades variam ao longo do comprimento das fibras ocas;
- (e) As equações seguem o modelo de TM em resistências em série, que foi desenvolvido na Subseção 4.1.2;

- (f) Todas as fibras do módulo seguem o mesmo modelo de TM;
- (g) O coeficiente global de TM é determinado pelas características da alimentação de cada corrente e, também, pelas propriedades morfológicas do material da membrana;
- (h) Em relação ao escoamento no seio das fases, a advecção axial é preponderante sobre a difusão axial;
- (i) A variação da pressão das correntes ao longo da coordenada axial foi desconsiderada;
- (j) A fase gasosa possui comportamento não ideal e as propriedades termodinâmicas são obtidas pelo uso da equação de estado Peng-Robinson e regras de misturas (ver Apêndice A.1).

4.3.2 Balanço de massa por componente

Desenvolvimento do modelo

Os balanços de massa dos componentes da corrente de gás e da corrente de líquido são definidos em dois diferentes volumes de controle que estão conectados pela transferência de massa pela membrana. O volume de controle da corrente de gás foi definido como sendo a região externa no entorno das n_f fibras ocas e de comprimento Δz . Enquanto que o volume de controle da corrente de líquido foi definido como sendo a região interna das n_f fibras ocas e de comprimento Δz . A Figura 3.8 mostra a representação dos volumes de controles adotados na modelagem do equipamento. Em seguida, ao tender o comprimento Δz a zero, obtém-se volumes de controle infinitesimal e, desta forma, o balanço de massa do componente poluente, CO_2 , ao longo das correntes de gás e de líquido – considerando operação sem molhamento dos poros da membrana – é igual a:

$$\frac{d(\dot{n}_{G\text{CO}_2})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{L\text{CO}_2})}{dz} = -(\pi \cdot d_{in} \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{\text{CO}_2} \cdot (H_{\text{CO}_2} \cdot p_{G\text{CO}_2} - C_{L\text{CO}_2}) \quad (4.10)$$

Ademais, os balanços de massa dos demais componentes da mistura – os hidrocarbonetos metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e butano (C_4H_{10}) – seguem o mesmo padrão da Equação 4.10:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(\dot{n}_{G_{CH_4}})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{L_{CH_4}})}{dz} = -(\pi \cdot d_{in} \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{CH_4} \cdot (H_{CH_4} \cdot p_{G_{CH_4}} - C_{L_{CH_4}}) \\ \frac{d(\dot{n}_{G_{C_2H_6}})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{L_{C_2H_6}})}{dz} = -(\pi \cdot d_{in} \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{C_2H_6} \cdot (H_{C_2H_6} \cdot p_{G_{C_2H_6}} - C_{L_{C_2H_6}}) \\ \frac{d(\dot{n}_{G_{C_3H_8}})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{L_{C_3H_8}})}{dz} = -(\pi \cdot d_{in} \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{C_3H_8} \cdot (H_{C_3H_8} \cdot p_{G_{C_3H_8}} - C_{L_{C_3H_8}}) \\ \frac{d(\dot{n}_{G_{C_4H_{10}}})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{L_{C_4H_{10}}})}{dz} = -(\pi \cdot d_{in} \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{C_4H_{10}} \cdot (H_{C_4H_{10}} \cdot p_{G_{C_4H_{10}}} - C_{L_{C_4H_{10}}}) \end{array} \right. \quad (4.11)$$

no qual:

- \dot{n}_{G_i} e \dot{n}_{L_i} = Vazão molar de i , respectivamente, no gás e no líquido
- p_{G_i} = Pressão parcial de i no gás
- C_{L_i} = Concentração molar de i no líquido
- \mathbb{K}_i = Coeficiente global de TM de i operando sem molhamento
- H_i = Constante de Henry de i
- n_f = Número de fibras ocas por módulo
- d_{in} = Diâmetro interno da fibra oca
- z = Comprimento axial

Em relação ao componente absorvente, a monoetanolamina (MEA) está presente somente na corrente de líquido e sua concentração foi determinada pelo modelo de equilíbrio químico CO₂-MEA-H₂O apresentado na Subseção 4.3.4.

Por fim, de acordo com sentido do sistema de coordenada adotado para descrever o escoamento de cada corrente (Figura 4.3), as equações diferenciais referentes à corrente de gás devem ser integradas de $z = 0$ até $z = L$, enquanto que, as equações diferenciais referentes à corrente de líquido devem ser integradas no sentido oposto, de $z = L$ até $z = 0$.

Condições de contorno

O sistema de equações diferenciais composto pelas Equações 4.10 e 4.11 possui condições de contorno em ambas extremidades do sistema de coordenadas, uma vez que as correntes de gás natural e de líquido absorvente são introduzidas no equipamento, respectivamente, em $z = 0$ e $z = L$ (Figura 4.3). Portanto, esse modelo é classificado como um problema de valor de contorno e os valores das vazões

de cada componente na entrada de cada corrente são iguais as vazões na alimentação de gás e líquido:

$$\begin{cases} \dot{n}_{G_i}|_{z=0} = \dot{n}_{G_{\text{alim}_i}} \\ \dot{n}_{L_i}|_{z=L} = \dot{n}_{L_{\text{alim}_i}} \end{cases} \quad (4.12)$$

no qual:

- $\dot{n}_{G_{\text{alim}_i}}$ = Vazão molar de i na alimentação do gás
- $\dot{n}_{L_{\text{alim}_i}}$ = Vazão molar de i na alimentação do líquido

Operação com molhamento parcial ou total

O modelo composto pelas Equações 4.10 a 4.12 representa o módulo de contactor que opera sem o molhamento dos poros da membrana. Neste cenário, o contato entre as fases de gás e de líquido ocorre na posição do diâmetro interno da fibra oca. Entretanto, para representar uma unidade de tratamento que utiliza a solução aquosa de MEA como líquido absorvente, é necessário considerar uma porcentagem de molhamento parcial ou o molhamento total dos poros, uma vez que, de acordo com as referências [14, 60, 61], apesar do material hidrofóbico da membrana, o uso de soluções aquosas de aminas é capaz de causar molhamento em membranas microporosas.

Consequentemente, as Equações 4.10 e 4.11 precisam ser modificadas a fim de que o modelo seja capaz de representar o processo com molhamento:

1. A primeira modificação é em relação ao cálculo do coeficiente global de TM que precisa considerar os termos da resistência na região dos poros preenchidos pelo líquido (Figura 4.1). Desta forma, o termo \mathbb{K}_i – apresentado anteriormente nas Equações 4.10 e 4.11 – representa o coeficiente global de TM do componente i somente quando a membrana opera sem molhamento e os novos termos \mathbb{K}_{p_i} e \mathbb{K}_{t_i} passam a ser utilizados para representar o coeficiente global de TM do componente i quando a membrana opera, respectivamente, com molhamento parcial e molhamento total. O procedimento de determinação dos coeficientes globais de TM nos três cenários está presente no item I da Subseção 4.3.3;
2. A segunda modificação é em relação a área da superfície onde ocorre o contato das fases de gás e de líquido. À medida que a porcentagem de molhamento da membrana aumenta, a localização da interface líquido-gás se desloca (Figura 4.4) e varia entre o diâmetro interno da fibra oca (operação sem molhamento) até o diâmetro externo da fibra oca (operação com molhamento total). De acordo com a Figura 4.4: (i) Para a operação sem molhamento, a área de

contato é igual a $A_{in} = \pi \cdot d_{in} \cdot n_f \cdot L$; (ii) Para a operação com molhamento total, a área de contato é igual a $A_{out} = \pi \cdot d_{out} \cdot n_f \cdot L$; (iii) Para a operação com molhamento parcial, a interface está localizada entre as superfícies interna e externa da fibra oca, ou seja, em $d_{in} < d_{int} < d_{out}$. Neste caso, a área de contato ocorre na região interna dos poros da membrana, contudo, para simplificar o modelo, a área considerada será da superfície cilíndrica de diâmetro d_{int} , no qual $A_{int} = \pi \cdot d_{int} \cdot n_f \cdot L$. Para evitar que essa simplificação promova resultados enviesados, o cálculo dos coeficientes locais na região dos poros – obtidos por relações empíricas ou por equações fenomenológicas – devem considerar essa aproximação da área de contato.

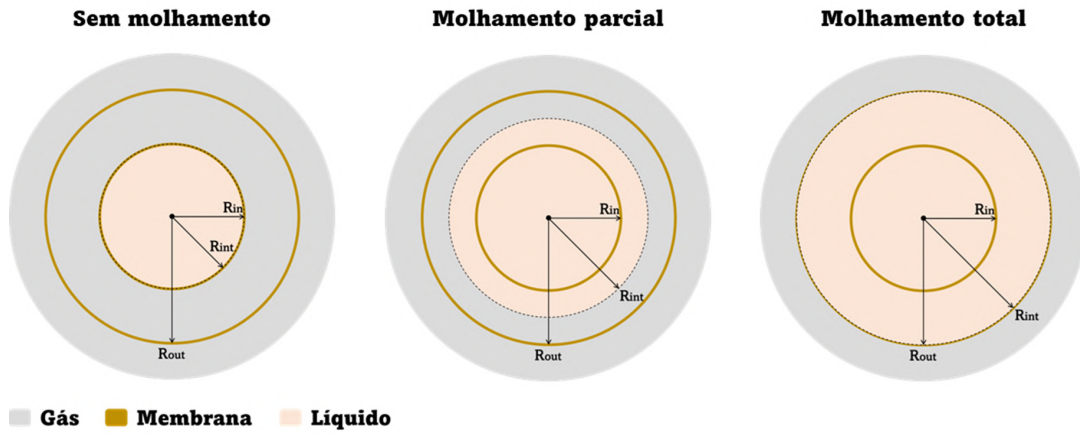


Figura 4.4: Posição da interface líquido-gás de acordo com o molhamento.

Por fim, ao considerar essas duas modificações, as Equações 4.10 e 4.11 passam a ser representadas pelas seguintes expressões, nas quais i representa os componentes CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , e C_4H_{10} :

Operação com molhamento parcial:

$$\frac{d(\dot{n}_{G_i})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{L_i})}{dz} = -(\pi \cdot d_{int} \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{p_i} \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i}) \quad (4.13)$$

no qual:

- d_{int} = Diâmetro da interface líquido-gás
- \mathbb{K}_{p_i} = Coeficiente global de TM de i operando com molhamento parcial

Operação com molhamento total:

$$\frac{d(\dot{n}_{G_i})}{dz} = \frac{d(\dot{n}_{L_i})}{dz} = -(\pi \cdot d_{out} \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{t_i} \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i}) \quad (4.14)$$

no qual:

- d_{out} = Diâmetro externo da fibra oca
- \mathbb{K}_{t_i} = Coeficiente global de TM de i operando com molhamento total

No cenário com molhamento parcial, a porcentagem de molhamento dos poros (\mathbb{M}) é considerada igual para todas as n_f fibras ocas, constante ao longo de todo comprimento do equipamento (Hipótese 1b) e igual a razão entre o volume da membrana ocupado pelo líquido (V_{ML}) e o volume total da membrana (V_M). No caso de membranas de fibra oca, V_{ML} é igual a $(d_{int}^2 - d_{in}^2) \cdot (\pi/4) \cdot L$ e V_M é igual a $(d_{out}^2 - d_{in}^2) \cdot (\pi/4) \cdot L$. Portanto, o diâmetro da interface líquido-gás (d_{int}) foi determinado a partir da seguinte expressão:

$$\mathbb{M} = \frac{V_{ML}}{V_M} = \left(\frac{d_{int}^2 - d_{in}^2}{d_{out}^2 - d_{in}^2} \right) \cdot 100(\%) \quad (4.15)$$

no qual:

- \mathbb{M} = Porcentagem de molhamento da membrana
- V_{ML} = Volume da membrana ocupado pelo líquido
- V_M = Volume total da membrana

4.3.3 Modelagem do transporte de massa

(I) Coeficientes globais de transporte de massa

O modelo de resistências em série foi utilizado para determinar o transporte de massa (TM) que ocorre entre o líquido absorvente e a mistura gasosa no contactor por membrana (Hipótese 2e). De acordo com o desenvolvimento apresentado na Subseção 4.1.2, os coeficientes globais de TM para os três modos de operação podem ser obtidos ao isolar o inverso de \mathbb{K}_i , \mathbb{K}_{p_i} e \mathbb{K}_{t_i} , respectivamente, nas Equações 4.7, 4.8 e 4.9:

Operação sem molhamento:

$$\frac{1}{\mathbb{K}_i} = \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{out}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{G_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{ln}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{MG_i}} \right] + \left[\frac{1}{E_i \cdot k_{L_i}} \right] \quad (4.16)$$

Operação com molhamento parcial:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\mathbb{K}_{p_i}} = & \left[\left(\frac{d_{int}}{d_{out}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{G_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{int}}{d_{Gln}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{MG_i}} \right] + \\ & \left[\left(\frac{d_{int}}{d_{Lln}} \right) \frac{1}{E_i \cdot k_{ML_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{int}}{d_{in}} \right) \frac{1}{E_i \cdot k_{L_i}} \right] \end{aligned} \quad (4.17)$$

Operação com molhamento total:

$$\frac{1}{\mathbb{K}_{t_i}} = \left[\frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{G_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{out}}{d_{ln}} \right) \frac{1}{E_i \cdot k_{ML_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{out}}{d_{in}} \right) \frac{1}{E_i \cdot k_{L_i}} \right] \quad (4.18)$$

no qual:

- i = Componente i da mistura
- \mathbb{K}_i = Coeficiente global de TM de i operando sem molhamento
- \mathbb{K}_{p_i} = Coeficiente global de TM de i operando com molhamento parcial
- \mathbb{K}_{t_i} = Coeficiente global de TM de i operando com molhamento total
- k_{G_i} = Coeficiente de TM de i no gás
- k_{MG_i} = Coeficiente de TM de i nos poros preenchidos com gás
- k_{ML_i} = Coeficiente de TM de i nos poros preenchidos com líquido
- k_{L_i} = Coeficiente de TM de i no líquido
- R = Constante universal do gás ideal
- T_G = Temperatura do gás
- H_i = Constante de Henry de i
- E_i = Fator de enriquecimento de i
- d_{out} = Diâmetro externo da fibra oca
- d_{in} = Diâmetro interno da fibra oca
- d_{int} = Diâmetro da interface líquido-gás
- d_{ln} = Média logarítmica dos diâmetros d_{in} e d_{out}
- d_{Gln} = Média logarítmica dos diâmetros d_{int} e d_{out}
- d_{Lln} = Média logarítmica dos diâmetros d_{int} e d_{in}

Os procedimentos para determinar os coeficientes locais de transferência de massa – k_{G_i} , k_{MG_i} , k_{ML_i} e k_{L_i} – estão presentes adiante nos itens III, IV e V desta Subseção 4.3.3. O cálculo do fator de enriquecimento (E_i) do CO_2 está presente no item VI desta Subseção 4.3.3, enquanto que o fator de enriquecimento dos hidrocarbonetos é igual a um, visto que esses componentes não reagem com a monoetanolamina (MEA) e são absorvidos apenas pelo fenômeno de absorção física.

(II) Definição dos termos das resistências

Por definição, a resistência global de TM é definida como o inverso do coeficiente global de TM. Contudo, como cada modo de operação possui uma área distinta de transferência de massa, a operação sem molhamento dos poros da membrana foi definida como cenário de referência do termo de resistência global do módulo de contactor por membrana:

$$\mathbb{R}_{\text{global}_i} = \frac{1}{\mathbb{K}_{\text{ref-}i}} = \frac{1}{\mathbb{K}_i} \quad (4.19)$$

no qual:

- $\mathbb{R}_{\text{global}_i}$ = Resistência global de TM de i
- $\mathbb{K}_{\text{ref-}i}$ = Coeficiente de referência global de TM de i
- \mathbb{K}_i = Coeficiente global de TM de i operando sem molhamento

Devido à geometria cilíndrica onde ocorre o fenômeno de TM, em cada modo de operação, o cálculo da vazão transmembrana (j) do componente i a partir dos coeficiente globais – tendo como referência a fase líquida – é igual a:

Operação sem molhamento:

$$j_i = A_{in} \cdot \mathbb{K}_i \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i}) \quad (4.20)$$

Operação com molhamento parcial:

$$j_i = A_{int} \cdot \mathbb{K}_{p_i} \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i}) \quad (4.21)$$

Operação com molhamento total:

$$j_i = A_{out} \cdot \mathbb{K}_{t_i} \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i}) \quad (4.22)$$

Ao igualar as Equações 4.20, 4.21 e 4.22 e, também, substituir as expressões das áreas, $A_{in} = \pi \cdot d_{in} \cdot n_f \cdot L$, $A_{int} = \pi \cdot d_{int} \cdot n_f \cdot L$ e $A_{out} = \pi \cdot d_{out} \cdot n_f \cdot L$, obtém-se a relação entre os três coeficientes globais de TM:

$$\mathbb{K}_i \cdot d_{in} = \mathbb{K}_{p_i} \cdot d_{int} = \mathbb{K}_{t_i} \cdot d_{out} \quad (4.23)$$

Ao substituir a Equação 4.23 na Equação 4.19, obtém-se a relação da resistência global de TM do componente i para cada modo de operação:

$$\mathbb{R}_{\text{global}_i} = \frac{1}{\mathbb{K}_i} = \frac{d_{in}}{\mathbb{K}_{p_i} \cdot d_{int}} = \frac{d_{in}}{\mathbb{K}_{t_i} \cdot d_{out}} \quad (4.24)$$

Pela substituição das Equações 4.16, 4.17 e 4.18 em cada parcela da Equação 4.24, obtém-se as expressões da resistência global de TM do componente i para cada modo de operação:

Operação sem molhamento:

$$\mathbb{R}_{\text{global}_i} = \frac{1}{\mathbb{K}_i} = \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{out}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{G_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{ln}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{MG_i}} \right] + \left(\frac{1}{E_i \cdot k_{L_i}} \right) \quad (4.25)$$

Operação com molhamento parcial:

$$\mathbb{R}_{\text{global}_i} = \frac{d_{in}}{\mathbb{K}_{p_i} \cdot d_{int}} = \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{out}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{G_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{Gln}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{MG_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{LLn}} \right) \frac{1}{E_i \cdot k_{ML_i}} \right] + \left(\frac{1}{E_i \cdot k_{L_i}} \right) \quad (4.26)$$

Operação com molhamento total:

$$\mathbb{R}_{\text{global}_i} = \frac{d_{in}}{\mathbb{K}_{t_i} \cdot d_{out}} = \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{out}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{G_i}} \right] + \left[\left(\frac{d_{in}}{d_{ln}} \right) \frac{1}{E_i \cdot k_{ML_i}} \right] + \left(\frac{1}{E_i \cdot k_{L_i}} \right) \quad (4.27)$$

Pela comparação dos termos das Equações 4.25, 4.26 e 4.27, as expressões de cada parcela das resistências locais em série são definidas como:

Resistência de TM na fase gás:

$$\mathbb{R}_{G_i} = \left(\frac{d_{in}}{d_{out}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{G_i}} \quad (4.28)$$

Resistência de TM nos poros preenchidos com gás:

$$\mathbb{R}_{MG_i} = \left(\frac{d_{in}}{d_{Gln}} \right) \frac{R \cdot T_G \cdot H_i}{k_{MG_i}} \quad (4.29)$$

no qual d_{Gln} é igual a d_{ln} quando o contactor opera sem molhamento.

Resistência de TM nos poros preenchidos com líquido:

$$\mathbb{R}_{ML_i} = \left(\frac{d_{in}}{d_{Lln}} \right) \frac{1}{E_i \cdot k_{ML_i}} \quad (4.30)$$

no qual d_{Lln} é igual a d_{ln} quando o contactor opera com molhamento total.

Resistência de TM na fase líquida:

$$\mathbb{R}_{L_i} = \frac{1}{E_i \cdot k_{L_i}} \quad (4.31)$$

(III) Coeficiente de TM da fase gás

O procedimento de cálculo do coeficiente de TM da fase gás (k_{G_i}) foi realizado a partir do número de Sherwood – número adimensional que representa a razão entre a transferência de massa convectiva e difusiva [17, 66]:

$$\text{Sh}_{G_i} = \frac{k_{G_i} \cdot x}{\mathbb{D}_{G_i}} \quad (4.32)$$

no qual:

- Sh_{G_i} = Número de Sherwood de i no gás
- k_{G_i} = Coeficiente local de TM de i no gás
- \mathbb{D}_{G_i} = Difusividade de i no gás
- x = Comprimento característico

No caso do escoamento da mistura gasosa, o comprimento característico x é igual ao diâmetro hidráulico cuja definição é $d_h = 4 \cdot A/P$, no qual A é a área transversal em relação à direção de escoamento do fluido e P é o perímetro da região em contato com o fluido (também conhecido como perímetro molhado) [67]. O desenvolvimento da expressão do diâmetro hidráulico da fase gás escoando pela região externa das n_f fibras ocas (*shell side*) encontra-se no Apêndice D e é igual a:

$$d_h = \frac{d_{mod}^2 - n_f \cdot d_{out}^2}{d_{mod} + n_f \cdot d_{out}} \quad (4.33)$$

no qual:

- d_h = Diâmetro hidráulico
- d_{mod} = Diâmetro do módulo de contactor
- d_{out} = Diâmetro externo da fibra oca

- n_f = Número de fibras ocas por módulo

Diversos autores já determinaram correlações para a predição do número de Sherwood em vários equipamentos. Geralmente, essas correlações possuem a forma $Sh \propto Re^\alpha \cdot Sc^\beta \cdot f$ no qual f é uma função que depende da geometria do equipamento e Re e Sc são, respectivamente, o número adimensional de Reynolds e de Schmidt [68].

De acordo com Gabelman e Hwang [68] e Rongwong e colaboradores [69], o número de Sherwood da fase gás escoando pelo *shell side* pode ser determinado utilizando a correlação de Yang e Cussler, que foi obtida em pesquisas de absorção e dessorção de gás. A correlação tem validade quando o número de Reynolds está entre 0,5 e 500 e o fator de empacotamento dos módulos é igual a 3% [68]. Nesta dissertação, a expressão foi adaptada para contemplar o modelo multicomponente e, desta maneira, obter o número de Sherwood para cada componente i presente na mistura gasosa:

$$Sh_{G_i} = 1,25 \cdot \left(\frac{d_h}{L} \cdot Re \right)^{0,93} \cdot Sc_i^{0,33} \quad (4.34)$$

no qual:

- Sh_{G_i} = Número de Sherwood de i no gás
- Sc_i = Número de Schmidt de i no gás
- Re = Número de Reynolds
- d_h = Diâmetro hidráulico
- L = Comprimento da fibra oca

O número de Reynolds (Re) e o número de Schimidt (Sc) são números adimensionais que representam, respectivamente: (i) a razão entre forças de inércia e forças de viscosidade e (ii) a razão entre difusividade de momento (viscosidade) e difusividade de massa [17, 70, 71]:

$$Re = \frac{v \cdot x}{\vartheta} = \frac{\rho \cdot v \cdot x}{\mu} \quad (4.35)$$

no qual:

- ϑ = Viscosidade cinemática do fluido
- μ = Viscosidade dinâmica do fluido
- ρ = Massa específica do fluido
- v = Velocidade do fluido

$$Sc_i = \frac{\vartheta}{\mathbb{D}_i} = \frac{\mu}{\rho \cdot \mathbb{D}_i} \quad (4.36)$$

no qual:

- \mathbb{D}_i = Difusividade de i no fluido

O coeficiente de TM da fase gás (k_{G_i}) de cada componente i é obtido pelas Equações 4.32 a 4.36, no qual o comprimento característico (x) é igual ao diâmetro hidráulico (d_h). O procedimento para determinar a difusividade (\mathbb{D}_{G_i}) de cada componente i na mistura gasosa está presente no Apêndice A.8. O *software* VRTherm foi utilizado para determinar a viscosidade dinâmica e a densidade da mistura gasosa.

(IV) Coeficiente de TM da fase líquida

O mesmo procedimento de cálculo do coeficiente de TM da fase gás (k_{G_i}) a partir do número de Sherwood também foi utilizado para determinar o coeficiente de TM da fase líquida (k_{L_i}). Neste caso, como o líquido absorvente escoava pela região interna das n_f fibras ocas (*tube side*), o comprimento característico (x) foi igual o diâmetro interno das fibras (d_{in}):

$$Sh_{L_i} = \frac{k_{L_i} \cdot x}{\mathbb{D}_{L_i}} = \frac{k_{L_i} \cdot d_{in}}{\mathbb{D}_{L_i}} \quad (4.37)$$

no qual:

- Sh_{L_i} = Número de Sherwood de i no líquido
- k_{L_i} = Coeficiente de TM de i no líquido
- \mathbb{D}_{L_i} = Difusividade de i no líquido
- x = Comprimento característico
- d_{in} = Diâmetro interno da fibra oca

De acordo com Gabelman e Hwang [68] e Rongwong e colaboradores [69], o número de Sherwood da fase líquida escoando pelo *tube side* pode ser determinado utilizando a correlação de Graetz-Lévêque. Nesta dissertação, a expressão foi adaptada para contemplar o modelo multicomponente e, desta maneira, obter o número de Sherwood para cada componente i presente na mistura líquida:

$$Sh_{L_i} = 1,62 \cdot \left(\frac{d_{in}}{L} \cdot Re \cdot Sc_i \right)^{1/3} \quad (4.38)$$

Todavia, Gabelman e Hwang [68] orientam que, a correlação de Graetz-Lévêque é capaz de prever o transporte de massa na região do *tube side* com razoável acurácia quando o número de Graetz (Gz) é maior que 4, por outro lado, resultados superestimados são obtidos quando Gz é menor que 4. O número de Graetz é um número adimensional que, no cenário de TM, é igual a [72]:

$$Gz = \frac{d_x}{L} \cdot Re \cdot Sc \quad (4.39)$$

no qual:

- Gz = Número de Graetz
- d_x = Diâmetro de referência igual ao d_{in} (*tube side*) ou d_h (*shell side*)

Para verificar a validade da acurácia da correlação de Graetz-Lévêque (Equação 4.38), uma adaptação foi realizada na Equação 4.39 do número de Graetz (Gz) a fim de que fosse contemplado o transporte de massa multicomponente. Neste caso, Gz foi calculado utilizando a média do número de Schmidt (Sc_i) de cada componente i :

$$Gz = \frac{d_x}{L} \cdot Re \cdot \bar{Sc} \quad (4.40)$$

no qual:

- \bar{Sc} = Média do número de Schmidt dos componentes i da mistura

O coeficiente de TM da fase líquida (k_{L_i}) de cada componente i é obtido pelas Equações 4.37 e 4.38 – no qual o comprimento característico (x) é igual ao diâmetro interno da fibra oca (d_{in}) – e pela Equação 4.38. O procedimento para determinar a difusividade (\mathbb{D}_{L_i}) de cada componente i no líquido está presente nos Apêndices A.3, A.4 e A.5. O *software* VRTherm foi utilizado para determinar a viscosidade dinâmica do líquido. A massa específica do líquido foi considerada igual a da água pura à 25°C.

(V) Coeficiente de TM da membrana

Uma das maneiras de determinar os coeficientes de TM nos poros da membrana é relacionando os coeficientes k_{MG_i} e k_{ML_i} com propriedades morfológicas da membrana – porosidade, tortuosidade, espessura da fibra oca – e com a difusividade dos componentes i no gás e no líquido [64, 69]:

$$k_{MG_i} = \frac{\mathbb{D}_{MG_i}}{\delta_{MG}} = \frac{\mathbb{D}_{G_i} \cdot \varepsilon_M}{\tau_M \cdot \delta_{MG}} \quad (4.41)$$

no qual:

- k_{MG_i} = Coeficiente de TM de i nos poros preenchidos com gás
- \mathbb{D}_{MG_i} = Difusividade de i nos poros preenchidos com gás
- \mathbb{D}_{G_i} = Difusividade de i no gás
- ε_M = Porosidade da membrana
- τ_M = Tortuosidade da membrana

- δ_{MG} = Espessura da região dos poros que está preenchida com gás

$$k_{ML_i} = \frac{\mathbb{D}_{ML_i}}{\delta_{ML}} = \frac{\mathbb{D}_{L_i} \cdot \varepsilon_M}{\tau_M \cdot \delta_{ML}} \quad (4.42)$$

no qual:

- k_{ML_i} = Coeficiente de TM de i nos poros preenchidos com líquido
- \mathbb{D}_{ML_i} = Difusividade de i nos poros preenchidos com líquido
- \mathbb{D}_{L_i} = Difusividade de i no líquido
- δ_{ML} = Espessura da região dos poros que está preenchida com líquido

O tamanho das espessuras δ_{MG} e δ_{ML} dependem do modo de operação do contactor:

$$\delta_{MG} = \begin{cases} \frac{(d_{out} - d_{in})}{2}, & \text{para operação sem molhamento} \\ \frac{(d_{out} - d_{int})}{2}, & \text{para operação com molhamento parcial} \\ 0, & \text{para operação com molhamento total} \end{cases} \quad (4.43)$$

$$\delta_{ML} = \begin{cases} 0, & \text{para operação sem molhamento} \\ \frac{(d_{int} - d_{in})}{2}, & \text{para operação com molhamento parcial} \\ \frac{(d_{out} - d_{in})}{2}, & \text{para operação com molhamento total} \end{cases} \quad (4.44)$$

(VI) Fator de enriquecimento

O fator de enriquecimento (*enhancement factor*), presente na expressão do coeficiente global TM, Equações 4.16, 4.17 e 4.18, contabiliza o efeito que a presença da reação do componente i causa no transporte de massa de i ao longo do comprimento da fibra oca [59, 69].

No caso dos hidrocarbonetos, CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} , o transporte de massa ocorre unicamente devido ao fenômeno de absorção física e, por causa disso, o fator de enriquecimento desses componentes é igual a 1. Por outro lado, no caso do CO_2 em contato com a solução aquosa de MEA, o transporte de massa passa a ser

influenciada pelo fenômeno de absorção química e, ao assumir reação irreversível, o fator de enriquecimento do CO_2 pode ser calculado pela seguinte expressão [69]:

$$E_{\text{CO}_2} = \frac{-\text{Ha}^2}{2(E_\infty - 1)} + \sqrt{\frac{\text{Ha}^4}{4(E_\infty - 1)^2} + \frac{E_\infty \cdot \text{Ha}^2}{(E_\infty - 1)}} + 1 \quad (4.45)$$

no qual:

- E_{CO_2} = Fator de enriquecimento do CO_2
- E_∞ = Fator de enriquecimento infinito
- Ha = Número de Hatta

Para resolver a Equação 4.45, dois números adimensionais precisam ser calculados: o número de Hatta (Ha) e o fator de enriquecimento infinito (E_∞). O número de Hatta é a razão entre a máxima taxa de conversão por reação e a máxima taxa de transporte de massa por difusão [59, 69]:

$$\text{Ha} = \frac{\sqrt{k_r \cdot \mathbb{D}_{\text{LCO}_2} \cdot C_{\text{LMEA}}}}{k_{\text{LCO}_2}} \quad (4.46)$$

no qual:

- k_r = Constante da reação irreversível de segunda ordem entre CO_2 e MEA
- $\mathbb{D}_{\text{LCO}_2}$ = Difusividade do CO_2 no líquido
- C_{LMEA} = Concentração de MEA livre no líquido
- k_{LCO_2} = Coeficiente de TM do CO_2 no líquido

A constante da reação irreversível de segunda ordem entre CO_2 e MEA pode ser obtida pela expressão [69]:

$$k_r = 3,951 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-6863,8}{T_L}\right) \quad (4.47)$$

no qual:

- T_L = Temperatura do líquido

considerando que:

- k_r em $m^3 \cdot (kmol \cdot s)^{-1}$
- T_L em K

O fator de enriquecimento infinito representa o máximo valor possível do fator de enriquecimento quando a reação com o componente i torna-se instantânea e o transporte de massa não depende da taxa de reação. No caso da reação entre CO_2 e MEA, o fator de enriquecimento infinito é igual a [59, 69]:

$$E_{\infty} = \left(1 + 0,5 \cdot \frac{C_{L_{MEA}} \cdot \mathbb{D}_{L_{MEA}}}{C_{I_{CO_2}} \cdot \mathbb{D}_{L_{CO_2}}} \right) \cdot \left(\frac{\mathbb{D}_{L_{CO_2}}}{\mathbb{D}_{L_{MEA}}} \right)^{1/3} \quad (4.48)$$

no qual:

- $C_{I_{CO_2}}$ = Concentração de CO_2 na interface líquido-gás
- $\mathbb{D}_{L_{MEA}}$ = Difusividade do MEA no líquido

O procedimento para determinar a difusividade de MEA na solução aquosa de MEA ($\mathbb{D}_{L_{MEA}}$) está presente no Apêndice A.4. A concentração de CO_2 na interface líquido-gás ($C_{I_{CO_2}}$) pode ser obtida pelas seguintes equações propostas por Khaisri e colaboradores [73] em seu estudo de modelagem matemática de absorção gasosa em contactores com membranas [69, 73]:

$$C_{I_{CO_2}} = H_{CO_2} \cdot \left[\frac{p_{G_{CO_2}} + C_{L_{CO_2}} \cdot E_{CO_2} \cdot \left(\frac{k_{L_{CO_2}}^{ext}}{k_{G_{CO_2}}^{ext}} \right) \cdot \left(\frac{d_{in}}{d_{out}} \right)}{1 + E_{CO_2} \cdot H_{CO_2} \cdot \left(\frac{k_{L_{CO_2}}^{ext}}{k_{G_{CO_2}}^{ext}} \right) \cdot \left(\frac{d_{in}}{d_{out}} \right)} \right] \quad (4.49)$$

no qual:

- $k_{G_{CO_2}}^{ext}$ = Coeficiente de TM do gás e da membrana combinado
- $k_{L_{CO_2}}^{ext}$ = Coeficiente de TM do líquido e da membrana combinado
- H_{CO_2} = Constante de Henry de CO_2
- $p_{G_{CO_2}}$ = Pressão parcial de CO_2 no gás
- $C_{L_{CO_2}}$ = Concentração molar de CO_2 no líquido

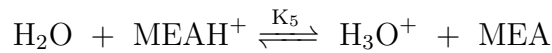
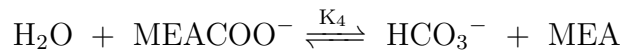
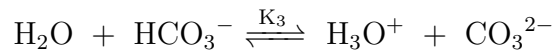
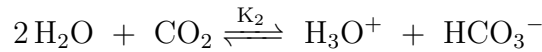
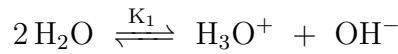
O procedimento para determinar a constante de Henry do CO_2 em solução aquosa de MEA está presente no Apêndice A.6. E os coeficientes de TM de CO_2 nas regiões combinadas são iguais a [69]:

$$k_{G_{CO_2}}^{ext} = \begin{cases} k_{G_{CO_2}} & , \quad \text{para operação sem molhamento} \\ \frac{k_{G_{CO_2}}}{1 + \left(\frac{k_{G_{CO_2}}}{k_{MG_{CO_2}}} \right) \cdot \left(\frac{d_{out}}{d_{G_{ln}}} \right)} & , \quad \text{para operação com molhamento} \end{cases} \quad (4.50)$$

$$k_{LCO_2}^{ext} = \begin{cases} k_{LCO_2} , & \text{para operação sem molhamento} \\ \frac{k_{LCO_2}}{1 + \left(\frac{k_{LCO_2}}{k_{MLCO_2}}\right) \cdot \left(\frac{d_{out}}{d_{Lin}}\right)} , & \text{para operação com molhamento} \end{cases} \quad (4.51)$$

4.3.4 Equilíbrio químico MEA-H₂O-CO₂

Ao utilizar o fator de enriquecimento (E) no cálculo do coeficiente global de transferência de massa (TM) do CO₂ – Equações 4.16, 4.17 ou 4.18 – considera-se que as reações entre o gás absorvido e o líquido absorvente encontram-se em equilíbrio químico [69]. Portanto, a resolução da equação do balanço de massa do CO₂ – Equações 4.10, 4.13 ou 4.14 – depende do modelo de equilíbrio químico utilizado para determinar a concentração de CO₂ no seio da fase líquida. No caso do sistema CO₂-MEA-H₂O, as espécies químicas seguem o seguinte conjunto de reações:



O símbolo C_{L_i} é utilizado nesta dissertação para representar a concentração do componente i na fase líquida. Entretanto, a fim de simplificar o texto, a concentração dos componentes H₃O⁺, OH⁻, HCO₃⁻, CO₂, CO₃²⁻, MEA, MEAH⁺, MEACOO⁻ foram representados por C_i ao longo desta Subseção 4.3.4. Assim, as constantes K_j de equilíbrio químico (baseadas em concentração molar no seio da fase líquida) de cada reação j anterior são iguais a:

$$K_1 = C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{OH}^-} \quad (4.52)$$

$$K_2 = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{CO}_2}} \quad (4.53)$$

$$K_3 = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}}{C_{\text{HCO}_3^-}} \quad (4.54)$$

$$K_4 = \frac{C_{\text{HCO}_3^-} \cdot C_{\text{MEA}}}{C_{\text{MEACOO}^-}} \quad (4.55)$$

$$K_5 = \frac{C_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot C_{\text{MEA}}}{C_{\text{MEA}\text{H}^+}} \quad (4.56)$$

Além disso, o sistema envolve as seguintes relações: (i) balanço de massa de MEA; (ii) balanço de massa de CO_2 e (iii) eletroneutralidade da solução:

$$C_{\text{MEA}}^{\text{total}} = C_{\text{MEA}} + C_{\text{MEA}\text{H}^+} + C_{\text{MEACOO}^-} \quad (4.57)$$

$$C_{\text{CO}_2}^{\text{total}} = C_{\text{MEACOO}^-} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (4.58)$$

$$C_{\text{MEA}\text{H}^+} + C_{\text{H}_3\text{O}^+} = C_{\text{MEACOO}^-} + C_{\text{HCO}_3^-} + 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{OH}^-} \quad (4.59)$$

Astarita e colaboradores reformularam as equações acima, Equações 4.52 a 4.59, a fim de obter um modelo de equilíbrio químico matematicamente mais simples e específico para o sistema de gases ácidos e alcanolaminas [69, 74]. Tal simplificação foi utilizada nesta dissertação, o qual considera que, no sistema CO_2 -MEA- H_2O , as concentrações de OH^- , H_3O^+ e CO_3^{2-} são consideradas próximas de zero e as concentrações das demais espécies na fase líquida podem ser obtidas pela resolução, de forma sequencial, das seguintes equações [69]:

$$C_{\text{MEA}\text{H}^+} = X_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{MEA}}^{\text{total}} \quad (4.60)$$

$$C_{\text{MEACOO}^-} = \frac{(C_{\text{MEA}}^{\text{total}} + K_4) - \sqrt{(C_{\text{MEA}}^{\text{total}} + K_4)^2 - 4 \cdot X_{\text{CO}_2} \cdot (1 - X_{\text{CO}_2}) \cdot C_{\text{MEA}}^{\text{total}}}}{2} \quad (4.61)$$

$$C_{\text{MEA}} = C_{\text{MEA}}^{\text{total}} \cdot (1 - X_{\text{CO}_2}) - C_{\text{MEACOO}^-} \quad (4.62)$$

$$C_{\text{HCO}_3^-} = X_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{MEA}}^{\text{total}} - C_{\text{MEACOO}^-} \quad (4.63)$$

$$C_{\text{CO}_2} = \left(\frac{K_4 \cdot K_5}{K_2} \right) \cdot \frac{C_{\text{MEA}^{\text{H}^+}} \cdot C_{\text{MEACOO}^-}}{C_{\text{MEA}}^2} \quad (4.64)$$

O termo X_{CO_2} é denominado de CO_2 *loading* e representa a razão entre $C_{\text{CO}_2}^{\text{total}}$ e $C_{\text{MEA}}^{\text{total}}$. As constantes de equilíbrio químico K_2 , K_4 e K_5 – necessárias para resolução das Equações 4.60 a 4.64 – foram obtidas na literatura a partir de correlações que determinam sua dependência com a temperatura. Além disso, as correlações tiveram que ser corrigidas pelo volume molar da água, uma vez que as constantes de equilíbrio na literatura foram determinadas com base na fração molar e, nesta dissertação, foram baseadas na concentração molar. Para esta correção, o volume molar da água foi considerado constante e igual a 0,01805 *l/mol*. As correlações utilizadas foram [74, 75]:

$$K_2 = \frac{1}{0,01805} \cdot \exp \left[231,465 - \frac{12.093,10}{T_L} - 36,7816 \cdot \ln(T_L) \right] \quad (4.65)$$

no qual:

- T_L = Temperatura do líquido

considerando:

- $273,15 \leq T_L(K) \leq 498,15$
- K_2 em $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- T_L em K

$$K_4 = \frac{1}{0,01805} \cdot \exp \left(2,8898 - \frac{3.635,09}{T_L} \right) \quad (4.66)$$

considerando:

- $298,15 \leq T_L(K) \leq 393,15$
- K_4 em $mol \cdot l^{-1}$
- T_L em K

$$K_5 = \frac{1}{0,01805} \cdot \exp \left(2,1211 - \frac{8.189,38}{T_L} - 0,007484 \cdot T_L \right) \quad (4.67)$$

considerando:

- $273,15 \leq T_L(K) \leq 323,15$
- K_5 em $mol \cdot l^{-1}$
- T_L em K

A Figura 4.5 apresenta o perfil das constantes de equilíbrio, K_2 , K_4 e K_5 , no intervalo de temperatura do líquido ($15 \leq T_L \leq 50^\circ\text{C}$) que foi utilizado nas simulações presentes nas Seções 4.4 e 4.5. Apesar da Equação 4.66 – do cálculo de K_4 – ser válida para temperatura do líquido entre 25 e 50°C , os resultados das simulações utilizaram T_L entre 15 e 50°C , uma vez que a extrapolação entre 15 e 25°C da Equação 4.66 não apresentou uma variação brusca em relação ao perfil do intervalo válido, como pode ser confirmado pela Figura 4.5. Por fim, a Figura 4.6 apresenta o perfil das espécies químicas do sistema CO_2 -MEA- H_2O obtido pelas Equações 4.60 a 4.64 ao variar X_{CO_2} entre 0 e 0,8 e considerando T_L igual a 40°C e $C_{\text{MEA}}^{\text{total}}$ igual a 2M.

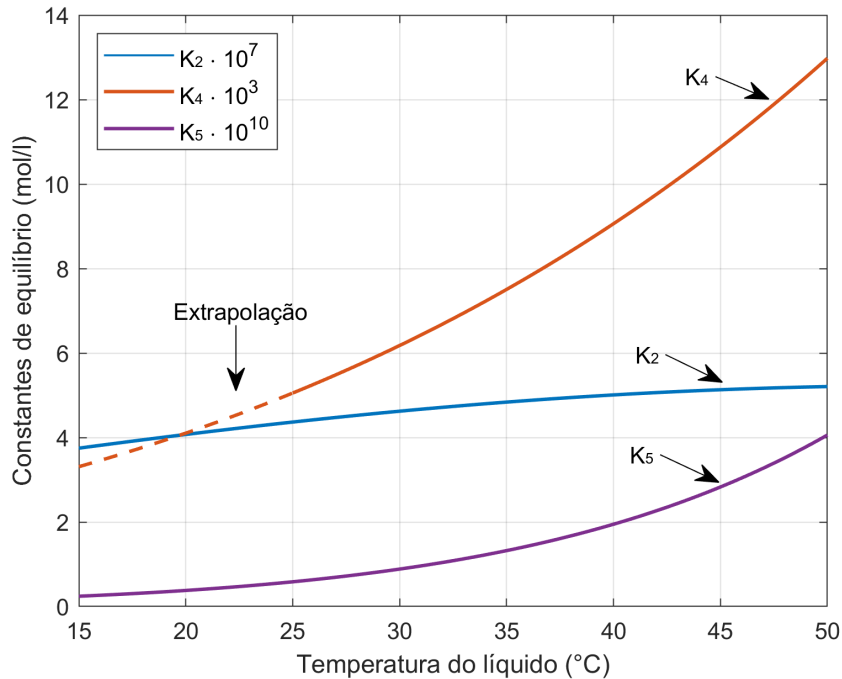


Figura 4.5: Constantes de equilíbrio químico K_2 , K_4 e K_5 do sistema CO_2 -MEA- H_2O calculadas, respectivamente, pelas Equações 4.65, 4.66 e 4.67.

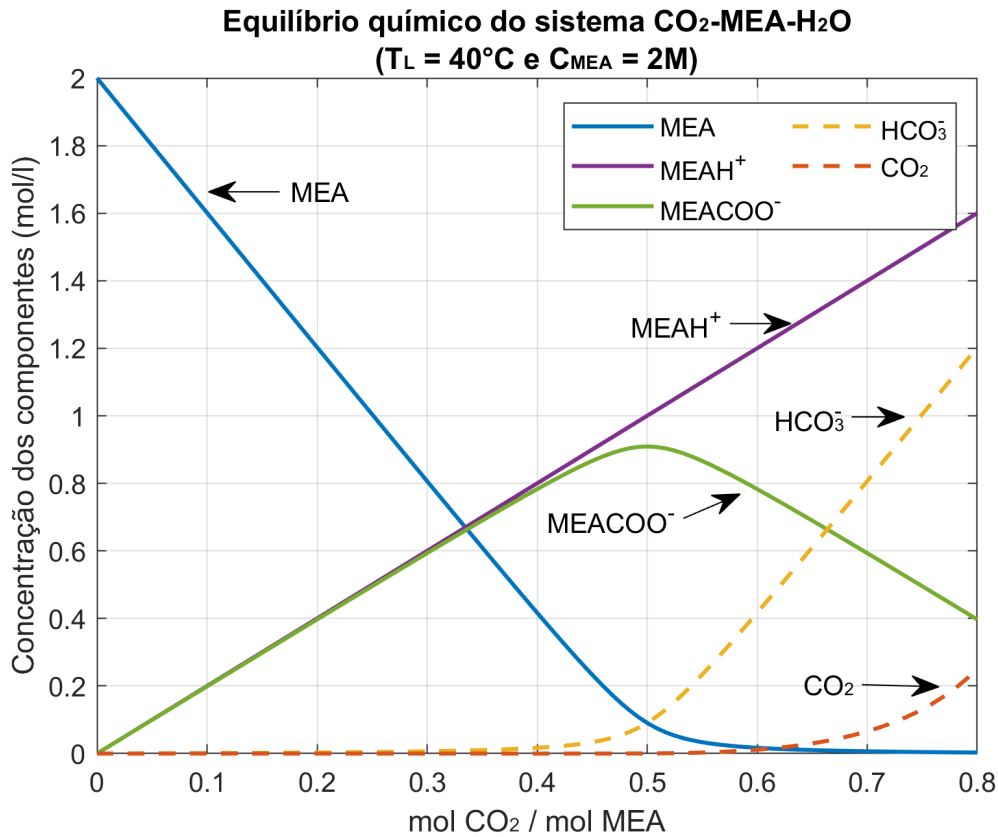


Figura 4.6: Concentração das espécies químicas do sistema CO₂-MEA-H₂O em equilíbrio químico calculada pelas Equações 4.60 a 4.67.

4.3.5 Discretização do modelo em volumes finitos

O modelo de contactor por membrana desenvolvido nesta Seção 4.3 passou pelo procedimento de discretização da coordenada axial por meio do método de volumes finitos. O mesmo procedimento foi adotado na discretização do modelo de permeação gasosa e que foi apresentado na Subseção 3.3.5. Desta forma, o sistema algébrico-diferencial do modelo foi transformado em um sistema de equações algébricas. O procedimento utilizado é detalhado nesta Subseção 4.3.5.

A primeira etapa do método de volumes finitos consiste na discretização da corrente de gás – região externa das fibras ocas – e da corrente de líquido absorvente – região interna das fibras ocas – em malhas unidimensionais de n_v volumes finitos espaçados de maneira uniforme e igualmente alinhados, de tal forma que cada volume finito j da malha da corrente de gás esteja conectado com o volume finito j da malha da corrente de líquido. A Figura 4.7 apresenta a estrutura das malhas do gás e do líquido no qual cada volume finito j está conectado com os volumes finitos adjacentes $(j-1)$ e $(j+1)$ e também está conectado, devido à vazão transmembrana, com o volume finito j da malha da outra corrente. O conjunto de número inteiros $j = \{1, 2, \dots, (n_v - 1), n_v\}$ foi utilizado como índice para representar a posição do

centro do volume finito, enquanto os termos fracionários $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$ foram utilizados para representar a posição das bordas, respectivamente, à esquerda e à direita do centro do volume finito j .

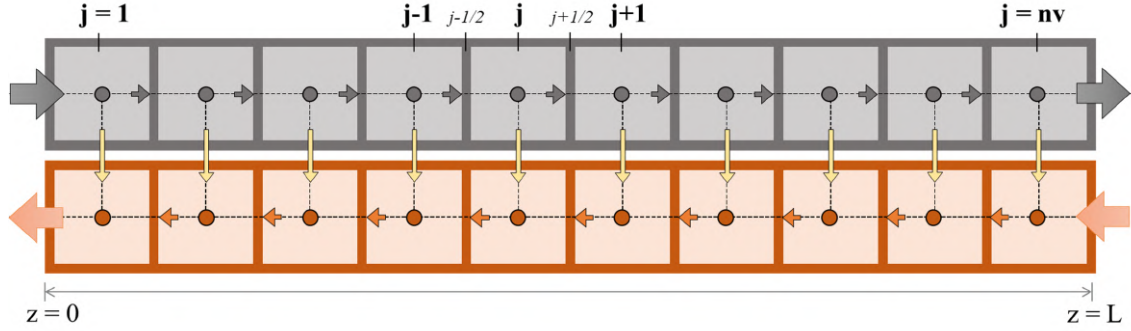


Figura 4.7: Discretização dos domínios das correntes de gás e de líquido absorvente em malhas de n_v volumes finitos igualmente espaçados. As setas cinzas e laranjas indicam, respectivamente, o sentido de escoamento da corrente de gás e de líquido. As setas amarelas indicam o escoamento transmembrana.

A segunda etapa consiste na integração entre as bordas $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$ para cada volume finito j das Equações 4.10 e 4.11 (para operação sem molhamento) ou Equação 4.13 (para operação com molhamento parcial) da Equação 4.14 (para operação com molhamento total). O sentido do intervalo de integração deve seguir o sentido do escoamento de cada corrente, ou seja, para a corrente de gás a integração ocorre de $(j - 1/2)$ até $(j + 1/2)$ enquanto que para a corrente de líquido a integração ocorre de $(j + 1/2)$ até $(j - 1/2)$:

$$\begin{cases} \int_{j-1/2}^{j+1/2} \left[\frac{d(\dot{n}_{G_i})}{dz} \right] dz = \int_{j-1/2}^{j+1/2} [-(\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i})] dz \\ \int_{j+1/2}^{j-1/2} \left[\frac{d(\dot{n}_{L_i})}{dz} \right] dz = \int_{j+1/2}^{j-1/2} [-(\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot (H_i \cdot p_{G_i} - C_{L_i})] dz \end{cases} \quad (4.68)$$

considerando:

- $\begin{cases} d_x = d_{in} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_i & \text{para operação sem molhamento} \\ d_x = d_{int} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{p_i} & \text{para operação com molhamento parcial} \\ d_x = d_{out} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{t_i} & \text{para operação com molhamento total} \end{cases}$
- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{1, \dots, n_v\}$

A integração do lado esquerdo da Equação 4.68 resulta no valor da variável calculada nas bordas $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$ de cada volume finito j . Enquanto para o

lado direito da igualdade, o cálculo da variável média pode ser utilizado na integração dos termos. Para simplificar a notação, as variáveis média \bar{x} terão a mesma notação das variáveis contínuas x . Após o processo de integração obtém-se:

$$\begin{cases} \dot{n}_{G_i}|_{j+1/2} - \dot{n}_{G_i}|_{j-1/2} = -(\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot [H_{(i,j)} \cdot p_{G_{(i,j)}} - C_{L_{(i,j)}}] \cdot \Delta z \\ \dot{n}_{L_i}|_{j-1/2} - \dot{n}_{L_i}|_{j+1/2} = +(\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot [H_{(i,j)} \cdot p_{G_{(i,j)}} - C_{L_{(i,j)}}] \cdot \Delta z \end{cases} \quad (4.69)$$

considerando:

- $\begin{cases} d_x = d_{in} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_i & \text{para operação sem molhamento} \\ d_x = d_{int} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{p_i} & \text{para operação com molhamento parcial} \\ d_x = d_{out} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{t_i} & \text{para operação com molhamento total} \end{cases}$
- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{1, \dots, n_v\}$

A terceira etapa do método consiste em escolher um esquema de aproximação para os valores das variáveis nas bordas $(j - 1/2)$ e $(j + 1/2)$, presentes no lado esquerdo da igualdade da Equação 4.69. Os esquemas de aproximação relacionam os valores das variáveis nas bordas com os valores das variáveis médias dos volumes finitos adjacentes. Além disso, os valores das variáveis nas bordas $j = (1 - 1/2)$ e $j = (n_v + 1/2)$, localizados nos volumes finitos de fronteira, são obtidos pelas condições de contorno.

No caso do cenário de contactor por membrana, o esquema de primeira ordem conhecido como *upwind* é um dos mais indicados para o problema, pois, o escoamento do gás e do líquido possuem dominância do termo advectivo (Hipótese 2h). Desta maneira, o esquema de aproximação *upwind* (Figura 3.10) estabelece que o valor da variável na borda $(j - 1/2)$ vai ser aproximado – dependendo do sentido da corrente – pelo valor da variável média do volume finito $(j - 1)$ ou j e que o valor da variável na borda $(j + 1/2)$ vai ser aproximado – dependendo do sentido da corrente – pelo valor da variável média do volume finito j ou $(j + 1)$.

Para as equações de balanço de massa na corrente de gás (Figura 3.10a), devido ao sentido do escoamento de $z = 0$ até $z = L$, o valor da variável na borda $(j - 1/2)$ vai ser aproximado pelo valor da variável média do volume $(j - 1)$ e o valor da variável na borda $(j + 1/2)$ vai ser aproximada pelo valor da variável média do volume j . Ademais, devido à posição da condição de contorno em $z = 0$, o valor da variável na borda de fronteira $(1 - 1/2)$ é obtido pelo valor da condição de contorno presente na Equação 4.12:

$$\dot{n}_{G_i}|_{1-1/2} = \dot{n}_{G_{\text{alim}_i}} \quad (\text{condição de contorno}) \quad (4.70)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = 1$

$$\begin{cases} \dot{n}_{G_i}|_{j-1/2} = \dot{n}_{G(i,j-1)} \\ \dot{n}_{G_i}|_{j+1/2} = \dot{n}_{G(i,j)} \end{cases} \quad (4.71)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{2, \dots, n_v\}$

Para as equações de balanço de massa no líquido (Figura 3.10b), devido ao sentido do escoamento de $z = L$ até $z = 0$, o valor da variável na borda $(j - 1/2)$ vai ser aproximado pelo valor da variável média do volume j e o valor da variável na borda $(j + 1/2)$ vai ser aproximada pelo valor da variável média do volume $(j + 1)$. Ademais, devido à posição da condição de contorno em $z = L$, o valor da variável na borda de fronteira $(n_v + 1/2)$ é obtido pelo valor da condição de contorno presente na Equação 4.12:

$$\dot{n}_{L_i}|_{n_v+1/2} = \dot{n}_{L_{\text{alim}_i}} \quad (\text{condição de contorno}) \quad (4.72)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = n_v$

$$\begin{cases} \dot{n}_{L_i}|_{j-1/2} = \dot{n}_{L(i,j)} \\ \dot{n}_{L_i}|_{j+1/2} = \dot{n}_{L(i,j+1)} \end{cases} \quad (4.73)$$

considerando:

- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{1, \dots, (n_v - 1)\}$

(I) Balanço de massa da corrente de gás:

Ao substituir as aproximações das Equações 4.70 e 4.71 no balanço de massa da corrente de gás presente na Equação 4.69, obtém-se:

$$\dot{n}_{G(i,j=1)} = \dot{n}_{G_{\text{alim}_i}} - (\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot \left[H_{(i,j=1)} \cdot p_{G(i,j=1)} - C_{L(i,j=1)} \right] \cdot \Delta z \quad (4.74)$$

considerando:

- $\begin{cases} d_x = d_{in} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_i & \text{para operação sem molhamento} \\ d_x = d_{int} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{p_i} & \text{para operação com molhamento parcial} \\ d_x = d_{out} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{t_i} & \text{para operação com molhamento total} \end{cases}$
- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = 1$

$$\dot{n}_{G(i,j)} = \dot{n}_{G(i,j-1)} - (\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot \left[H_{(i,j)} \cdot p_{G(i,j)} - C_{L(i,j)} \right] \cdot \Delta z \quad (4.75)$$

considerando:

- $\begin{cases} d_x = d_{in} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_i & \text{para operação sem molhamento} \\ d_x = d_{int} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{p_i} & \text{para operação com molhamento parcial} \\ d_x = d_{out} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{t_i} & \text{para operação com molhamento total} \end{cases}$
- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{2, \dots, n_v\}$

(II) Balanço de massa da corrente de líquido:

Ao substituir as aproximações das Equações 4.72 e 4.73 no balanço de massa da corrente de líquido presente na Equação 4.69, obtém-se:

$$\dot{n}_{L(i,j)} = \dot{n}_{L(i,j+1)} + (\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot \left[H_{(i,j)} \cdot p_{G(i,j)} - C_{L(i,j)} \right] \cdot \Delta z \quad (4.76)$$

considerando:

- $\begin{cases} d_x = d_{in} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_i & \text{para operação sem molhamento} \\ d_x = d_{int} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{p_i} & \text{para operação com molhamento parcial} \\ d_x = d_{out} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{t_i} & \text{para operação com molhamento total} \end{cases}$
- $i = \{1, \dots, n_c\}$
- $j = \{1, \dots, (n_v - 1)\}$

$$\dot{n}_{L(i,j=n_v)} = \dot{n}_{L_{atim-i}} + (\pi \cdot d_x \cdot n_f) \cdot \mathbb{K}_{x_i} \cdot \left[H_{(i,j=n_v)} \cdot p_{G(i,j=n_v)} - C_{L(i,j=n_v)} \right] \cdot \Delta z \quad (4.77)$$

considerando:

- $\begin{cases} d_x = d_{in} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_i & \text{para operação sem molhamento} \\ d_x = d_{int} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{p_i} & \text{para operação com molhamento parcial} \\ d_x = d_{out} & \text{e } \mathbb{K}_{x_i} = \mathbb{K}_{t_i} & \text{para operação com molhamento total} \end{cases}$
- $i = \{1, \dots, n_c\}$

- $j = n_v$

Por fim, as Equações 4.74 a 4.77 representam o conjunto de equações algébricas obtido pela discretização do modelo de contactor por membrana utilizando o método de volumes finitos.

4.4 Metodologia

O modelo de contactor por membrana desenvolvido na Seção 4.3 foi implementado no *software* EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*) versão acadêmica beta 0.10.10. Diversos conjuntos de simulações foram realizados para averiguar a usabilidade técnica do sistema de contactor na etapa de remoção de CO₂ contaminante no processo de tratamento de gás natural. O *software* MATLAB versão R2018a foi utilizado para confecção das figuras dos resultados obtidos.

A metodologia seguiu as seguintes etapas:

1. Análise da resistência global de transporte de massa (TM) e de suas parcelas de resistência local de TM;
2. Dimensionamento da unidade de contactor por membrana para tratamento do gás natural (cenário de projeto);
3. Análise da demanda energética da unidade de contactor por membrana para tratamento do gás natural
4. Comparação das tecnologias de permeação gasosa e de contactor por membrana para remoção de CO₂ no tratamento do gás natural.

4.4.1 Análise das resistências de TM do processo

As simulações desta etapa têm a finalidade de investigar – em um único módulo de contactor por membrana – o comportamento da resistência global de transporte de massa (TM) dos componentes, principalmente, do CO₂.

A corrente de alimentação foi a mesma utilizada no dimensionamento da unidade de permeação gasosa (Subseção 3.4.3) e que representa o gás natural típico dos reservatórios de pré-sal após a remoção de H₂S e que é composto por CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, N₂ e pelo contaminante CO₂. As características e condições operacionais da corrente de alimentação são descritas novamente a seguir para o melhor entendimento do texto. O módulo do contactor foi submetido a uma corrente de alimentação de um milhão de pés cúbicos padrão de gás por dia¹ (1 MMSCFD) que,

¹Million standard cubic feet per day

no Sistema Internacional de Unidades (SI), equivale a $0,33 \text{ m}^3/\text{s}$. A temperatura foi de 40°C . A pressão foi de 60 atm. A composição de cada componente está presente na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Composição da corrente de alimentação.

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂
% mol	53,80	6,00	3,40	2,40	0,40	34,00

A solução aquosa de 2M de monoetanolamina (MEA) foi utilizada como líquido absorvente para remoção do CO₂. A vazão e a temperatura da corrente de líquido foram as mesmas da corrente de gás, respectivamente, iguais a $0,33 \text{ m}^3/\text{s}$ e 40°C . A pressão foi estipulada como sendo 1,50 atm maior que a pressão do gás para evitar borbulhamento do gás no líquido e, portanto, foi igual a 61,50 atm. As características morfológicas e geométricas da membrana e do módulo de contactor foram selecionadas de acordo com os seguintes critérios:

- i. As características morfológicas da fibra oca (material, diâmetro interno, diâmetro externo, porosidade, tortuosidade e tamanho dos poros) foram as mesmas utilizadas por Jiraratananon e colaboradores [61] em sua pesquisa experimental sobre a purificação da mistura binária de CO₂/CH₄ com contactores utilizando membrana hidrofóbica microporosa de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e estão presentes na Tabela 4.2;
- ii. A porcentagem de molhamento da membrana foi definida como 50% de acordo com o resultados da validação de modelo realizada por Rongwong e colaboradores [69] e Faiz e Al-Marzouqi [76] com dados experimentais obtidos por Atchariyawut e colaboradores [61] para remoção de CO₂ em contactores de PVDF utilizando MEA(aq).
- iii. O comprimento do módulo de contactor foi o mesmo utilizado nos módulos de permeação gasosa (Subseção 3.4.3) e igual a 1,0m;
- iv. O número de fibras ocas foi selecionado de tal forma que o módulo de contactor tenha a mesma área de contato que o módulo de permeação gasosa – igual a $376,99 \text{ m}^2/\text{módulo}$ (Subseção 3.4.3). Considerando como referência a operação sem molhamento, o cálculo da área de contato do contactor é igual a $\pi \cdot d_{in} \cdot L \cdot n_f$. Dessa maneira, foram utilizadas 120.000 fibras ocas por módulo;
- v. O diâmetro do módulo foi selecionado de tal forma que o fator de empacotamento do equipamento fosse igual ao do módulo utilizado por Jiraratananon e

colaboradores [61] e igual a 35%. O cálculo do fator de empacotamento é igual a $n_f \cdot (d_{out}/d_{mod})^2$. Dessa maneira, o diâmetro do módulo foi igual a 58,55 cm.

A Tabela 4.2 compila as informações apresentadas: (i) sobre as condições operacionais das correntes de gás e líquido e (ii) sobre as características do módulo de contactor.

Tabela 4.2: Condições operacionais das correntes e características do módulo do contactor (cenário base).

Corrente de gás natural		Unidade
Composição	ver Tabela 4.1	–
Vazão volumétrica	0,33	m^3/s
Temperatura	40	$^{\circ}C$
Pressão	60	atm
Corrente de solução MEA (aq)		Unidade
Concentração de MEA	2	mol/l
Vazão volumétrica	0,33	m^3/s
Temperatura	40	$^{\circ}C$
Pressão	61,50	atm
Características da membrana		Unidade
Morfologia	hidrofóbica microporosa	–
Material	PVDF	–
Número de fibras	120.000	–
Comprimento das fibras	1	m
Diâmetro interno da fibra	0,065	cm
Diâmetro externo da fibra	0,10	cm
Diâmetro do módulo	58,55	cm
Tamanho dos poros	0,20	μm
Porosidade	0,75	–
Tortuosidade	4	–
Porcentagem de molhamento	50%	–

A fim de compreender os efeitos das condições operacionais e demais características sobre o comportamento da resistência global de TM, foram realizadas simulações modificando os valores das seguintes variáveis: (i) Porcentagem de molhamento; (ii) Temperatura do líquido; (iii) Temperatura do gás; (iv) Vazão volumétrica do líquido; (v) Vazão volumétrica do gás; (vi) Concentração de MEA no líquido e

(vii) Concentração de CO₂ no líquido. As simulações levaram em consideração a influência de cada variável isoladamente, com exceção dos pares: de temperatura (ii)-(iii); de vazão volumétrica (iv)-(v); e de concentração (vi)-(vii) que foram analisadas variando cada item do par simultaneamente. A Tabela 4.3 apresenta os intervalos em que cada variável foi submetida.

A discussão dos resultados obtidos está na Subseção 4.5.1.

Tabela 4.3: Cenário base e intervalo de análise das variáveis.

Variável	Cenário base	Variação	Unidade
Porcentagem de molhamento	50%	0 – 100%	–
Temperatura do líquido	40	15 – 50	°C
Temperatura do gás	40	15 – 50	°C
Vazão volumétrica do líquido	0,33	0,16 – 0,654	m^3/s
Vazão volumétrica do gás	0,33	0,16 – 0,654	m^3/s
Concentração de MEA no líquido	2	0,1 – 5	mol/l
Concentração de CO ₂ no líquido	0	0 – 0,3	mol/l

4.4.2 Dimensionamento da unidade de contactor

Após finalizar a etapa de análise da resistência de transporte de massa, o modelo implementado foi utilizado para dimensionar uma unidade de separação do CO₂ do processo de tratamento do gás natural e que utiliza somente a tecnologia de contactor por membrana. Esta etapa representa o cenário de projeto, cuja finalidade é determinar o número de módulos necessários para obter uma corrente de gás natural com composição de CO₂ dentro das normas exigidas pela legislação.

As simulações desta etapa utilizaram as mesmas condições operacionais e características de membrana do cenário base da Subseção 4.4.1 anterior (Tabela 4.2), as exceções foram a vazão volumétrica de líquido que aumentou para 30 MMSCFD (equivalente a $9,90 m^3/s$) e concentração de CO₂ no líquido que aumentou para 0,30M (equivalente a CO₂ *loading* de 0,15).

A Figura 4.8 representa a unidade de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de contactor por membrana, o qual foi constituída por vasos de separação de, aproximadamente, cinco metros de comprimento. Os vasos de separação ficaram dispostos em paralelo e cada um deles continha um conjunto de cinco módulos de contactores dispostos em série.

A etapa de dimensionamento da unidade de contactores utilizou a seguinte metodologia:

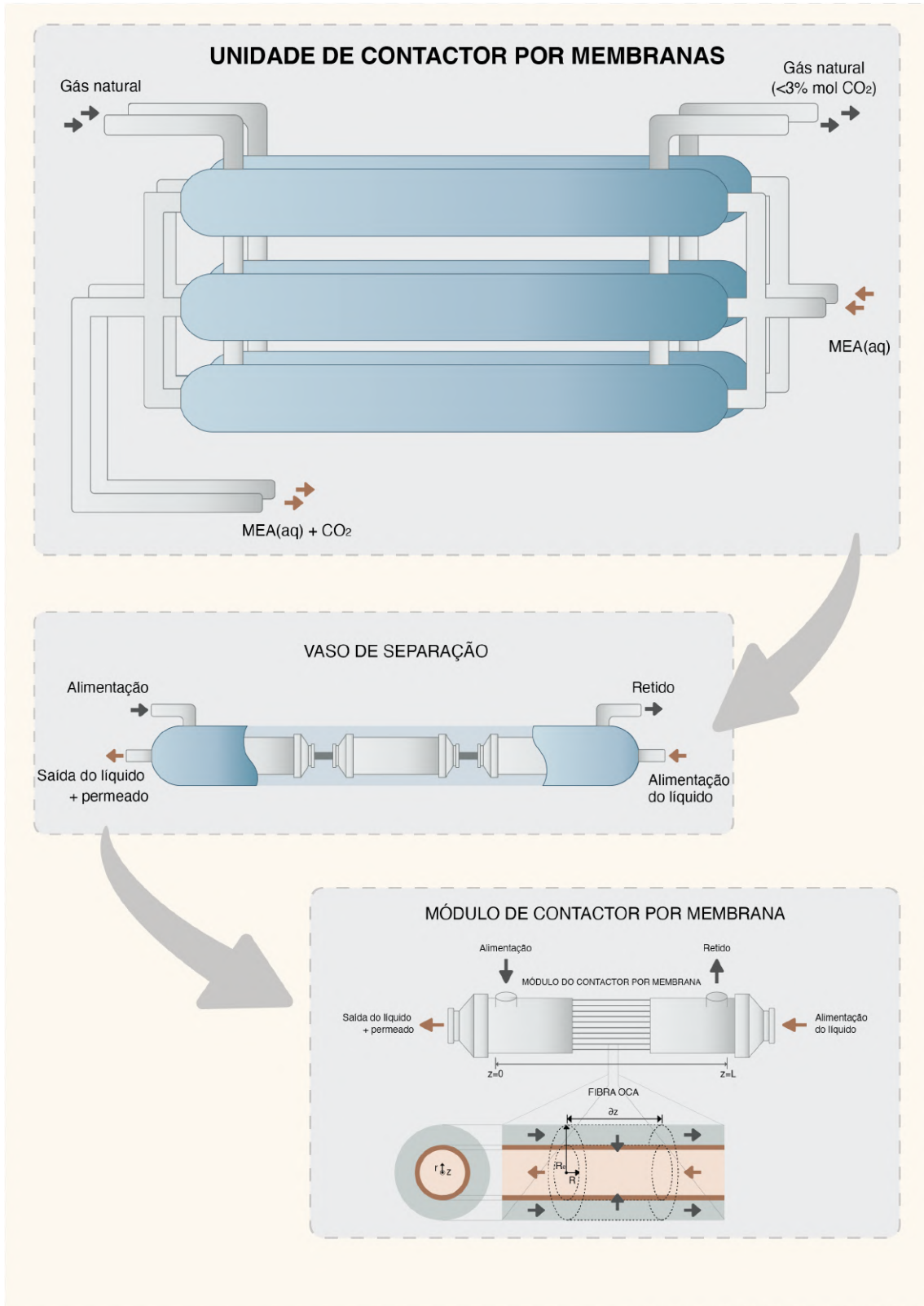


Figura 4.8: Unidade de tratamento de gás natural utilizando a tecnologia de contactor por membrana para remoção do contaminante CO_2 .

- i. Inicialmente, foi analisado a composição do contaminante na corrente de produto após a separação em um sistema formado por um único vaso de separação, que equivale a $1.884,95 \text{ m}^2$ de área total de contato;
- ii. Em seguida, aumentou-se a área pela adição contínua de vasos em paralelo (ao multiplicar o termo n_f por números inteiros) até que a eficiência do processo fosse alta o suficiente para que a composição molar de CO_2 presente no gás natural fosse de no máximo 3%. Desta maneira, o produto final passou a estar de acordo com a especificação exigida pela legislação brasileira;
- iii. A fim de avaliar o efeito do molhamento dos poros da membrana sobre o dimensionamento da unidade de contactores, foram analisados os cenários com porcentagem de molhamento (\mathbb{M}) igual a 0,1%, 1%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (cenário base), 60%, 70%, 80%, 90% e 99,9%.
- iv. A fim de avaliar a influência das condições operacionais sobre o dimensionamento da unidade de contactores, foram analisadas as variáveis que tiveram maior influência sobre a resistência global de transporte de massa – com exceção da porcentagem de molhamento, visto que o efeito do molhamento já foi analisada no item anterior;

A discussão dos resultados obtidos está na Subseção 4.5.2.

4.4.3 Demanda energética da unidade de contactor

Após finalizar a etapa de dimensionamento, o modelo de contactor por membrana foi utilizado para estimar a demanda energética da unidade de contactores. Como o objetivo não é desenvolver uma análise econômica detalhada, a metodologia considerou apenas o cálculo das etapas: (i) de regeneração do líquido absorvente e (ii) de compressão da corrente rica de CO_2 destinada à reinjeção.

Em relação à etapa de regeneração, o estudo de Fang e colaboradores [77] foi utilizado como base para estimar a demanda energética por quantidade de CO_2 removido do líquido absorvente. Os autores consideraram módulos de contactores por membrana de fibra oca de polipropileno (PP) para regenerar a solução aquosa de monoetanolamina (MEA) rica em CO_2 . De acordo com resultados experimentais, o estudo apontou que o escoamento da solução de amina pelo interior das fibras (*tube side*) promove maior eficiência que o escoamento pela região externa (*shell side*). Além disso, de acordo com a otimização das condições operacionais, à medida que se reduz a pressão da corrente – tendendo à vácuo –, maior é o fluxo de dessorção de CO_2 , porém, ao mesmo tempo, maior é a demanda energética do processo. Os resultados da publicação [77] concluíram que o ideal é utilizar uma pressão por volta

de 29 kPa (equivalente a 0,286 atm) o qual atingiu uma razão de 0,70 MJ/kgCO₂ (equivalente a 0,0308 MJ/molCO₂) e fluxo de dessorção de 2,20 · 10⁻⁴ molCO₂/m².s. Ademais, apesar de operar com sistema a vácuo, os autores consideraram uma etapa de compressão da corrente até 2 bar (equivalente a 1,97 atm) para determinar a energia necessária por quantidade de CO₂ removido.

No contexto *offshore*, apesar de não ser viável utilizar a tecnologia convencional na etapa de regeneração devido à grande dimensão das colunas de dessorção, a demanda energética desta etapa foi novamente calculada considerando o uso dessas colunas e, desta forma, os resultados puderam ser comparados com a tecnologia de contactores. O estudo de Dinca [78] foi utilizado como base para estimar o custo energético das colunas de dessorção por quantidade de CO₂ removido do líquido absorvente. Por meio da otimização das condições operacionais, o autor determinou que a quantidade mínima de energia requerida foi de 3,10 GJ/tonCO₂ (equivalente a 136,43 MJ/molCO₂) com uma coluna de 20 estágios de separação para atingir eficiência de remoção de 85%.

Em relação à etapa de recompressão da corrente de CO₂, foi utilizada a mesma metodologia adotada no sistema de permeação e que foi apresentada na Subseção 3.4.4. Desta maneira, a pressão da corrente de CO₂ igual à 1,97 atm foi elevada até a pressão de alimentação igual a 60 atm. A potência do compressor foi determinada pela Equação 3.63 no qual considerou-se que: (i) a eficiência do compressor foi considerada igual a 80% [37]; (ii) a vazão molar do permeado foi obtida pela diferença entre a vazão de alimentação e a vazão na saída do retido; (iii) os valores do fator de compressibilidade e das capacidades caloríficas a pressão e a volume constante foram obtidos pelo *software* VRTherm utilizando o modelo termodinâmico de Peng-Robinson e considerando fase gás composta apenas por CO₂; (iv) os subscritos 1 e 2 referem-se, respectivamente, ao estado do permeado após a regeneração do líquido absorvente e ao estado do permeado após a compressão até 60 atm; (v) apesar de no cenário industrial ser comum empregar múltiplos estágios de compressão intercalados com *intercoolers* [53, 55, 56], o cálculo considerou apenas um único estágio, visto que o objetivo da metodologia adotada não é desenvolver uma análise energética detalhada, mas determinar uma estimativa da demanda energética.

A demanda total da unidade de contactores foi considerada igual a soma do custo das etapas de regeneração e recompressão. Além disso, foram analisados os cenários com porcentagem de molhamento (M) igual a 0,1%, 1%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50% (cenário base), 60%, 70%, 80%, 90% e 99,9% para determinar o efeito do molhamento dos poros da membrana sobre a demanda energética da unidade de contactores,.

A discussão dos resultados obtidos está na Subseção 4.5.3.

4.4.4 Comparação das tecnologias de membrana

Com base nos resultados das simulações da unidade de permeação gasosa (Seção 3.5) e da unidade de contactores por membrana (Seção 4.5), as duas tecnologias foram comparadas por meio de seis indicadores de desempenho:

- Área de membrana;
- Perda de CH₄;
- Perda de C₂₊;
- Fator de separação CO₂/CH₄;
- Demanda energética;
- Rendimento energético.

O fator de separação da permeação gasosa foi definido na Equação 3.16. Em relação ao contactor por membrana, o fator de separação foi definido a partir da substituição dos termos referentes à fração molar no permeado da Equação 3.16 pela concentração molar no líquido absorvente:

$$\alpha_{ij}^{\text{real}} = \left(\frac{C_{L_i}}{C_{L_j}} \right) \cdot \left(\frac{y_{\text{alim}_j}}{y_{\text{alim}_i}} \right) \quad (4.78)$$

no qual:

- $\alpha_{ij}^{\text{real}}$ = Seletividade real (ou fator de separação) de i em relação a j
- y_{alim_i} = Fração molar de i na alimentação
- C_{L_i} = Concentração molar de i no líquido absorvente

O Rendimento energético foi determinado como sendo a razão da quantidade de gás natural obtido pela demanda energética da unidade.

A discussão dos resultados obtidos está na Subseção 4.5.4.

4.5 Resultados e Discussões

4.5.1 Análise das resistências de TM do processo

(I) Resistências de TM dos componentes (cenário base)

Os componentes da mistura gasosa, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₄H₁₀, são removidos pela solução aquosa de monoetanolamina (MEA) por meio de processos distintos de absorção e, conseqüentemente, isso reflete na resistência global do transporte de

massa (TM) de cada componente. O poluente CO_2 é absorvido quimicamente ao reagir com a amina MEA, por outro lado, os hidrocarbonetos são absorvidos fisicamente ao interagir com a solução aquosa.

Para o cenário base com 50% de molhamento dos poros da membrana microporosa de fluoreto de polivinilideno (PVDF), a resistência global de TM do CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e do C_4H_{10} são, respectivamente, 53, 72, 82 e 91 vezes maior que a resistência global de TM do CO_2 (Figura 4.9).

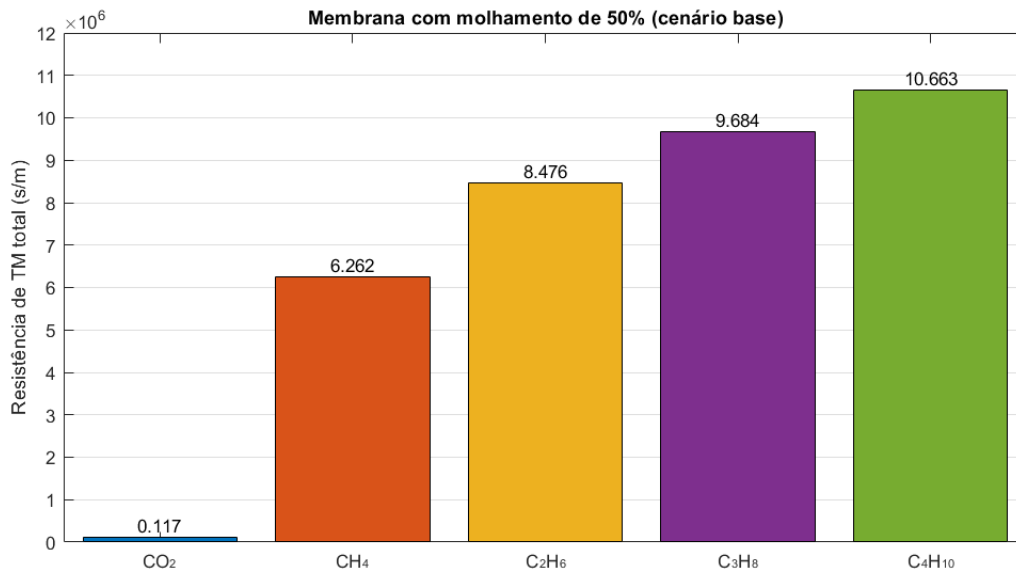


Figura 4.9: Resultado da resistência global de TM dos componentes (cenário base).

Esta acentuada discrepância entre as resistências globais dos componentes é o que viabiliza a remoção do poluente de CO_2 com baixa perda de CH_4 da corrente de gás natural, mesmo em cenário de alta pressão tipicamente encontrado em plataformas *offshore*.

(II) Efeito da porcentagem de molhamento dos poros

O molhamento dos poros da membrana é um parâmetro fundamental para o processo, uma vez que ele impacta na eficiência dos módulos de contactores e, portanto, influencia diretamente na etapa de dimensionamento da unidade de separação (cenário de projeto) e na etapa de análise das condições operacionais (cenário industrial).

Além de afetar o transporte de massa, o molhamento dos poros pode causar danos permanentes no material da membrana. Siagian e colaboradores [14] apresentam alguns estudos que abordam as mudanças morfológicas – tanto da estrutura interna quanto da estrutura da superfície das membranas – causadas pela utilização de determinados líquidos absorventes. Por exemplo, a alteração da porosidade devido

ao molhamento por água em membranas de polipropileno (PP). E a manutenção da eficiência inicial de membranas de politetrafluoretileno (PTFE) enquanto que membranas de PP apresentam uma queda de eficiência ao utilizar solução aquosas de 2-amino-2-metil-1propanol (AMP) e MEA como líquidos absorventes [14, 65].

Os resultados apresentados neste item II da Subseção 4.5.1 tem o objetivo de investigar como o molhamento afeta o transporte de massa, a remoção de CO_2 e a perda de CH_4 em um cenário no qual a estrutura morfológica da membrana não é afetada pela interação com o líquido absorvente. Tal cenário representa um módulo de material resistente a degradação física e química mas que perde a eficiência devido ao aumento da resistência do líquido impregnado na estrutura porosa.

Quando os poros estão preenchidos pelo líquido, a difusão dos componentes é expressivamente menor comparado quando os poros estão preenchidos pelo gás. No caso do CO_2 , a \mathbb{D}_{MG} foi de $1,161 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ enquanto que a \mathbb{D}_{ML} foi de $2,999 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, ou seja, cerca de 387 vezes menor que a \mathbb{D}_{MG} . Outro ponto importante é que quanto maior a porcentagem de molhamento, maior é a distância que os componentes precisam difundir pelo líquido presente nos poros e, consequentemente, menor é o coeficiente de transporte pela membrana (Figura 4.10) e maior é a resistência global de TM das moléculas de CO_2 (Figura 4.11). Além disso, a resistência \mathbb{R}_{ML} é a parcela predominante em praticamente todo intervalo de porcentagem de molhamento (Figura 4.12).

De acordo com os resultados apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12, as parcelas da resistência de TM na fase gás (\mathbb{R}_{G}) e da resistência de TM nos poros preenchidos pelo gás (\mathbb{R}_{MG}) foram as que apresentaram menor contribuição em relação à resistência global de TM. O valor de \mathbb{R}_{G} não é afetado pela variação do molhamento dos poros e foi igual a $57,47 \text{ s/m}$. O valor máximo de \mathbb{R}_{MG} foi de $867,46 \text{ s/m}$, obtido quando o módulo operou sem molhamento, e seu valor decresceu e tendeu a zero à medida que a porcentagem de molhamento (\mathbb{M}) aumentou e tendeu a 100%. De acordo com o resultado apresentado na Figura 4.12, em $\mathbb{M} = 0$, a soma das duas resistências \mathbb{R}_{G} e \mathbb{R}_{MG} representou 11,03% da resistência global de TM e decresceu até ser menor que 5% em $\mathbb{M} = 2,47\%$ e, posteriormente, até ser menor que 2% em $\mathbb{M} = 6,36\%$. Por causa disso, para o cenário de tratamento do gás natural avaliado nesta dissertação, se a membrana estiver operando com molhamento parcial os cálculos das resistências \mathbb{R}_{G} e \mathbb{R}_{MG} podem ser desconsiderados sem nenhuma perda significativa de acurácia dos resultados.

Se o módulo estiver operando sem molhamento dos poros, a resistência da fase líquida (\mathbb{R}_{L}) passa a ser a parcela responsável por limitar a remoção do contaminante. Para $\mathbb{M} = 0$, o valor de \mathbb{R}_{L} foi de 7.457 s/m e representou 88,97% da resistência global de TM. Por outro lado, quando o módulo passou a operar com molhamento parcial, foi necessário apenas uma pequena porcentagem de molhamento — igual a

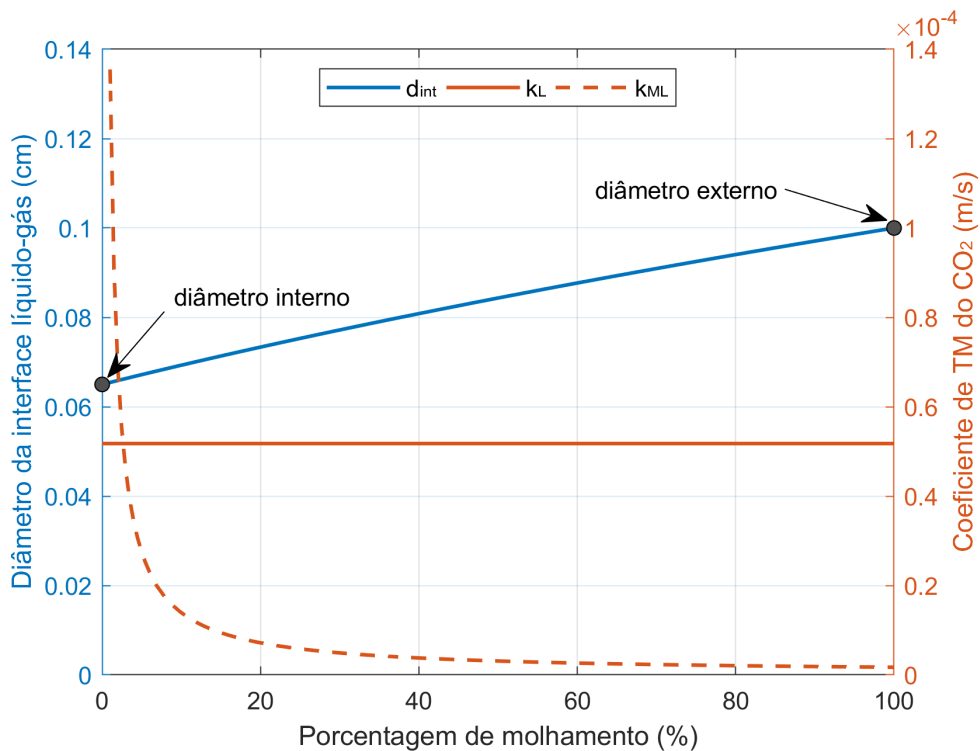


Figura 4.10: Influência da porcentagem de molhamento sobre o diâmetro da interface líquido-gás e sobre o coeficiente de TM do CO₂ no líquido e nos poros preenchidos por líquido.

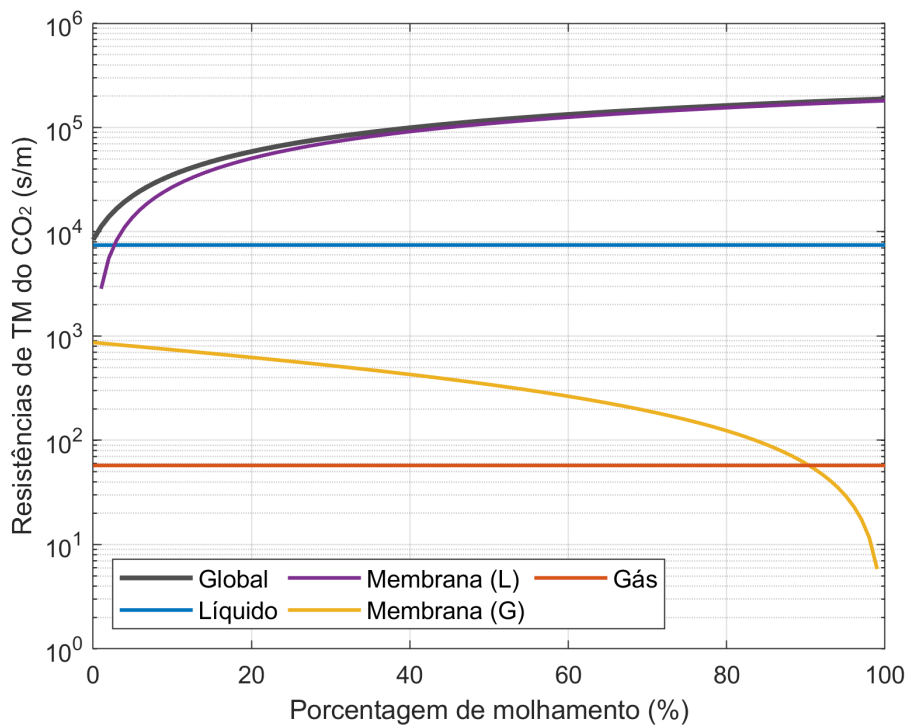


Figura 4.11: Influência da porcentagem de molhamento sobre as resistências de TM do CO₂.

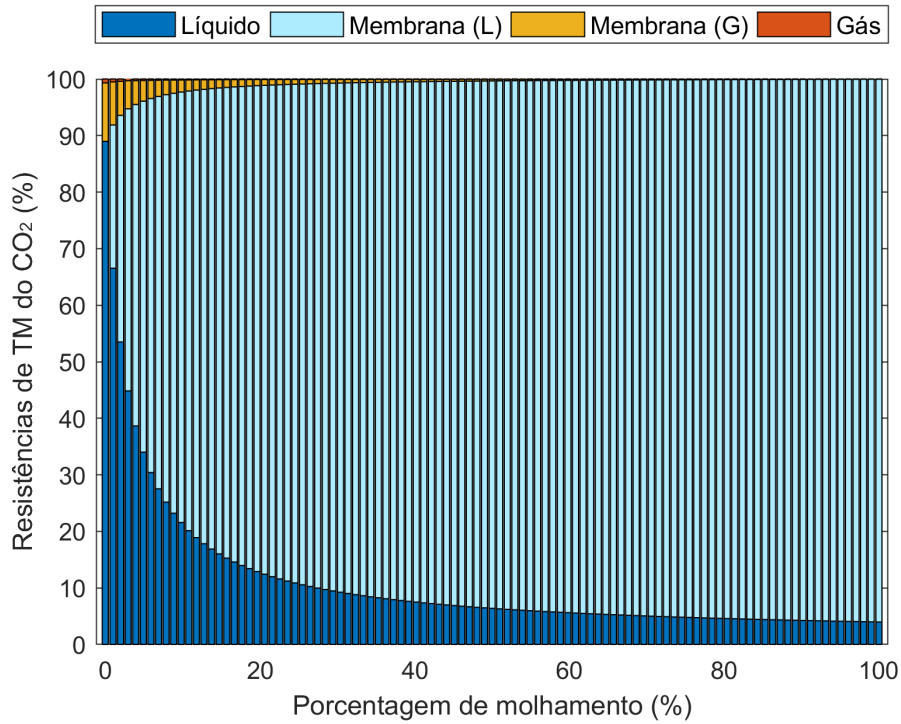


Figura 4.12: Porcentagem de cada resistência local de TM do CO₂ ao variar a porcentagem de molhamento dos poros.

$\mathbb{M} = 1,98\%$ – para que a resistência \mathbb{R}_{ML} ultrapassasse a resistência \mathbb{R}_L . E a partir de $\mathbb{M} = 6,88\%$, a resistência \mathbb{R}_{ML} foi de 33.682 s/m e já representava mais de 80% da resistência global de TM.

Esses resultados apontam que o molhamento afeta diretamente a usabilidade dos contactores, uma vez que o aumento da quantidade de líquido estagnado nos poros da membrana promove o surgimento da resistência local de maior contribuição. De acordo com a Figura 4.11, a resistência global de TM do CO₂ com $\mathbb{M} = 100\%$ foi 22,44 vezes maior que com $\mathbb{M} = 0$.

Além disso, é preciso ressaltar que o molhamento da membrana é uma característica de sistemas que operam continuamente por um determinado período. Inicialmente, a quantidade de molhamento dos poros é praticamente nula e, neste intervalo, a eficiência de remoção de CO₂ permanece praticamente constante. Entretanto, após um determinado número de dias, o módulo passa a operar com molhamento parcial dos poros e a sua eficiência começa a reduzir.

Durante a discussão da revisão bibliográfica – na Subseção 4.2.1 – foi apresentado a investigação experimental de duas pesquisas sobre a relação entre o surgimento do molhamento dos poros e da queda de eficiência do sistema durante uma operação contínua de longo prazo. De acordo com Lv e colaboradores [60], durante três dias a membrana microporosa de PP apresentou eficiência constante

utilizando MEA(aq) de 0,5M como líquido absorvente, entretanto, após esse período, a eficiência decresceu até que no final de duas semanas o seu valor era cerca de 59% do valor inicial. De acordo com Atchariyawut e colaboradores [61], o sistema de membranas microporosas de PVDF utilizando MEA(aq) 2M como líquido absorvente apresentou queda contínua da eficiência enquanto operava por 15 dias e no final o seu valor decresceu cerca de 43% em relação ao valor inicial.

Portanto, no atual cenário de desenvolvimento e pesquisa da tecnologia de contactores, o maior desafio a ser superado é a fabricação de membranas economicamente viáveis cuja estrutura porosa não sofre com molhamento. E especificamente no cenário de absorção de CO₂, existe também o desafio de evitar o molhamento em condições de alta pressão e alta temperatura e na presença de outros contaminantes [14].

(III) Efeito da temperatura das correntes

Neste item III é discutido como a temperatura das correntes de gás natural e de MEA(aq) afetam a resistência de TM do CO₂. Todavia, é preciso levar em consideração que o modelo implementado considerou a hipótese de processo isotérmico (Hipótese 2a). A decisão de implementar o modelo não isotérmico de maior complexidade deve ser avaliada somente se o atual modelo não for acurado o suficiente para representar o fenômeno real. Dessa forma, o modelo não isotérmico – com resolução do balanço de energia por meio dos cálculos das resistências do transporte de energia – será capaz de relacionar como a mudança de temperatura ao longo do comprimento do módulo interfere no fluxo transmembrana dos componentes.

Na discussão sobre o efeito da porcentagem de molhamento dos poros (item II da Subseção 4.5.1), os resultados apontaram que as parcelas \mathbb{R}_L e \mathbb{R}_{ML} são as resistências locais de maior contribuição a resistência global de TM do CO₂. E essa característica interfere na maneira em que o sistema se comporta perante a variação da temperatura de cada corrente. De acordo com a Figura 4.13, a temperatura do gás (T_G) apresentou um impacto inexpressivo comparado com a variação da temperatura do líquido (T_L). Considerando o cenário base com T_L igual a 40°C e variando T_G entre 15 e 50°C, a soma das parcelas \mathbb{R}_G e \mathbb{R}_{MG} variou de 0,49% a 0,46% da resistência global de TM do CO₂. Por outro lado, de acordo com as Figuras 4.13 a 4.15, considerando o cenário base com T_G igual a 40°C e variando T_L entre 15 e 50°C, o aumento da temperatura do líquido promoveu uma redução de 64,45% da resistência global de TM do CO₂, indo de 176.955 para 62.903 s/m. Além disso, a parcela \mathbb{R}_{ML} variou de 91,76% a 93,83% da resistência global de TM do CO₂.

A mudança de temperatura do líquido afeta determinadas variáveis que pro-

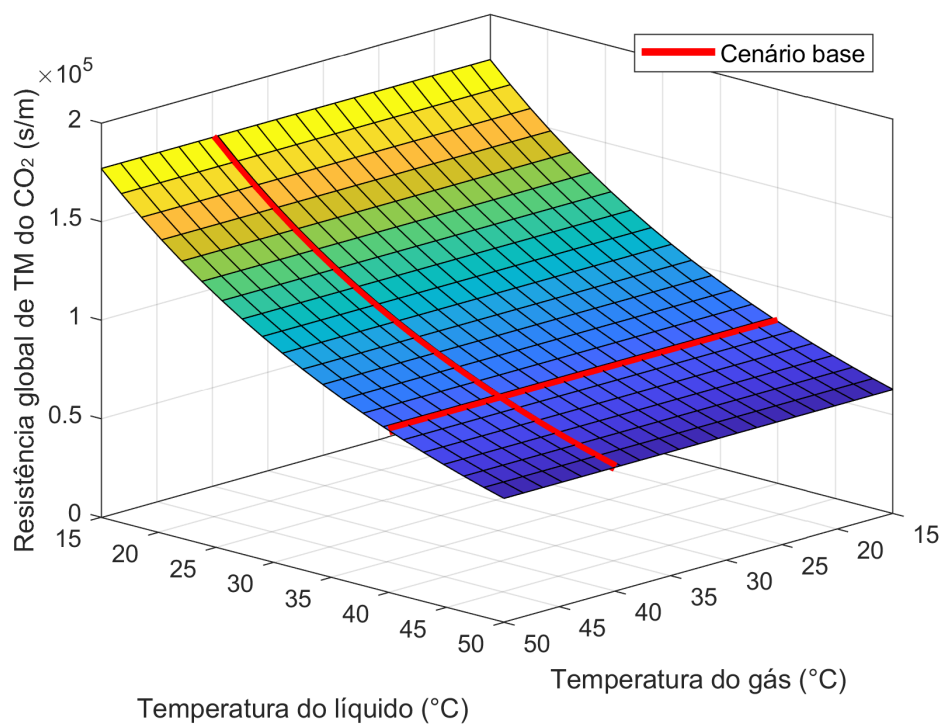


Figura 4.13: Influência da temperatura do gás e do líquido sobre a resistência global de TM do CO₂. As linhas vermelhas destacam a variação do cenário base no qual $T_G = 40^\circ\text{C}$ ou $T_L = 40^\circ\text{C}$.

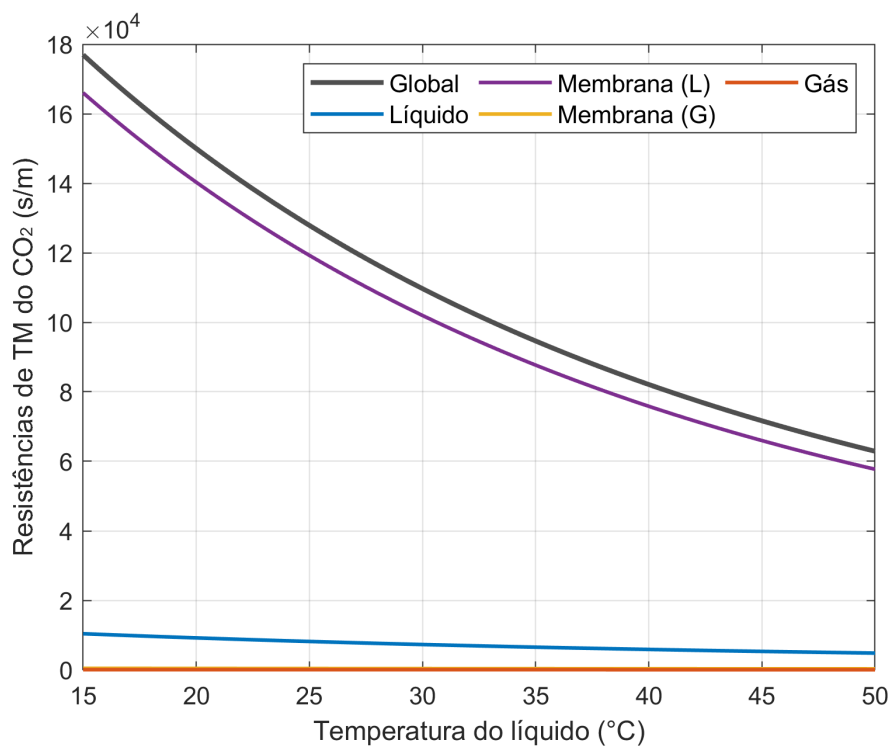


Figura 4.14: Influência da temperatura do líquido sobre a resistências de TM do CO₂ ($T_G = 40^\circ\text{C}$).

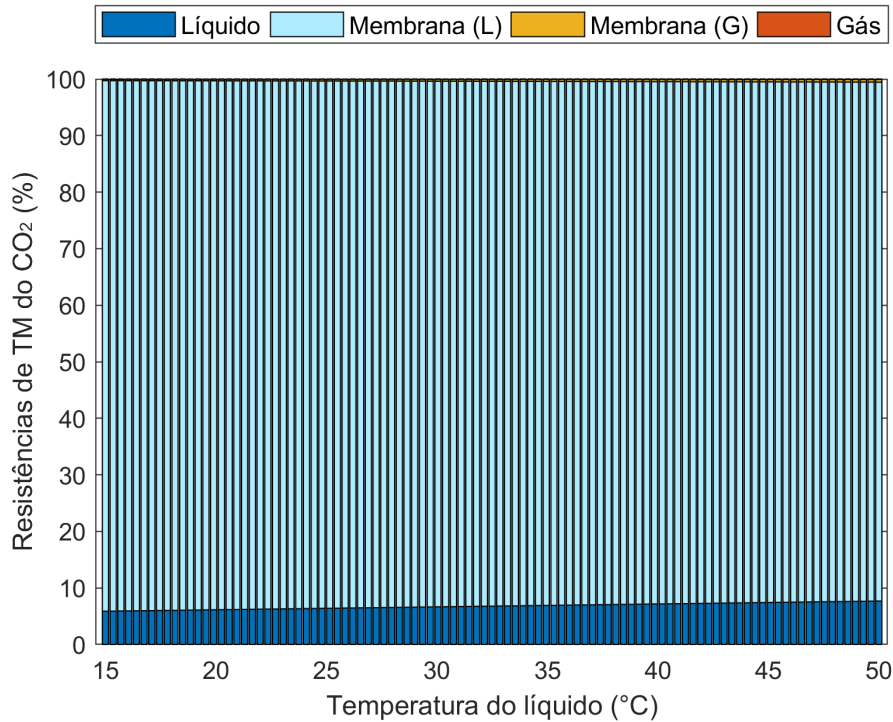


Figura 4.15: Porcentagem de cada resistência local de TM do CO_2 ao variar a temperatura do líquido ($T_G = 40^\circ\text{C}$).

movem efeitos contrários sobre o coeficiente global de TM do CO_2 (\mathbb{K}_{CO_2} ²). O aumento da temperatura do líquido: (i) aumenta a constante da taxa de reação entre CO_2 e MEA (Equação 4.47) que, conseqüentemente, favorece a taxa de absorção do CO_2 ; (ii) E aumenta a difusão dos componentes no líquido (Equações A.13 a A.16 e Equação A.18). Em contrapartida, o aumento da temperatura também: (iii) diminui a solubilidade dos componentes no líquido (Equações A.20 e A.21); (iv) E aumenta a evaporação do líquido que, conseqüentemente, leva ao molhamento dos poros. Segundo Yan e colaboradores [79] e Mansourizadeh e colaboradores [80], nos casos em que utiliza-se solução aquosa de amina ou de NaOH, o aumento da temperatura do líquido pode ser capaz de favorecer mais os itens (i) e (ii) – que aumentam o \mathbb{K}_{CO_2} – do que o item (iii) – que reduz o \mathbb{K}_{CO_2} . O modelo desenvolvido nesta dissertação não considerou o item (iv), visto que a porcentagem de molhamento foi considerado um parâmetro constante e que precisa ser definido pelo usuário.

Além disso, os efeitos que esses itens causam nas resistências locais e global de TM podem ser avaliados pela maneira com que os termos das equações, que definem as resistências, se comportam diante da variação da temperatura do líquido. De

²A fim de simplificar o texto, o coeficiente global de TM do CO_2 foi representado pelo símbolo \mathbb{K}_{CO_2} que, à rigor, é o símbolo adotado nesta dissertação para a operação sem molhamento dos poros. Porém, nesta Seção 4.5, o mesmo símbolo também faz referência às operações com molhamento parcial ($\mathbb{K}_{p\text{CO}_2}$) e total ($\mathbb{K}_{t\text{CO}_2}$).

acordo com as Equações 4.30 e 4.31, a redução das resistências \mathbb{R}_L e \mathbb{R}_{ML} está relacionada, respectivamente, com o aumento dos termos $E \cdot k_L$ e $E \cdot k_{ML}$.

Em relação aos coeficientes locais de TM do líquido (k_L) e dos poros preenchidos pelo líquido (k_{ML}), de acordo com as Equações 4.37, 4.38 e 4.42, o acréscimo de k_L e k_{ML} está relacionado, respectivamente, com o aumento da difusividade \mathbb{D}_L e \mathbb{D}_{ML} das moléculas de CO_2 na solução de $\text{MEA}(\text{aq})$. De acordo com a Figura 4.16, o aumento de T_L de 15°C até 50°C levou ao aumento da difusividade \mathbb{D}_L (e \mathbb{D}_{ML}) de $1,2277 \cdot 10^{-9}$ até $2,9206 \cdot 10^{-9}$ (e de $2,3019 \cdot 10^{-10}$ até $5,4762 \cdot 10^{-10}$) e isto promoveu um aumento de 78,21% (e 137,9%) em k_L (e k_{ML}) em relação a seu valor inicial.

Em relação ao fator de enriquecimento do CO_2 , de acordo com a Figura 4.17, o aumento de T_L de 15°C até 50°C levou ao aumento de E de 2,215 até 2,677. Dessa maneira, os termos $E \cdot k_L$ e $E \cdot k_{ML}$ – que já apresentavam aumento devido, respectivamente, à parcela k_L e k_{ML} – foram ainda mais favorecidos pela elevação da temperatura do líquido. O termo $E \cdot k_L$ (e $E \cdot k_{ML}$) aumentou de $9,611 \cdot 10^{-5}$ até $2,071 \cdot 10^{-4}$ (e de $5,2727 \cdot 10^{-6}$ até $1,5165 \cdot 10^{-5}$) o que representa um aumento de 115,45% (e 187,61%) em relação a seu valor inicial. Apesar de $E \cdot k_{ML}$ ter apresentado o maior aumento percentual, a resistência \mathbb{R}_{ML} continua sendo a maior parcela da resistência global de TM de CO_2 porque, no intervalo analisado, $E \cdot k_{ML}$ é cerca de 14 a 18 vezes menor que $E \cdot k_L$ (Figura 4.17).

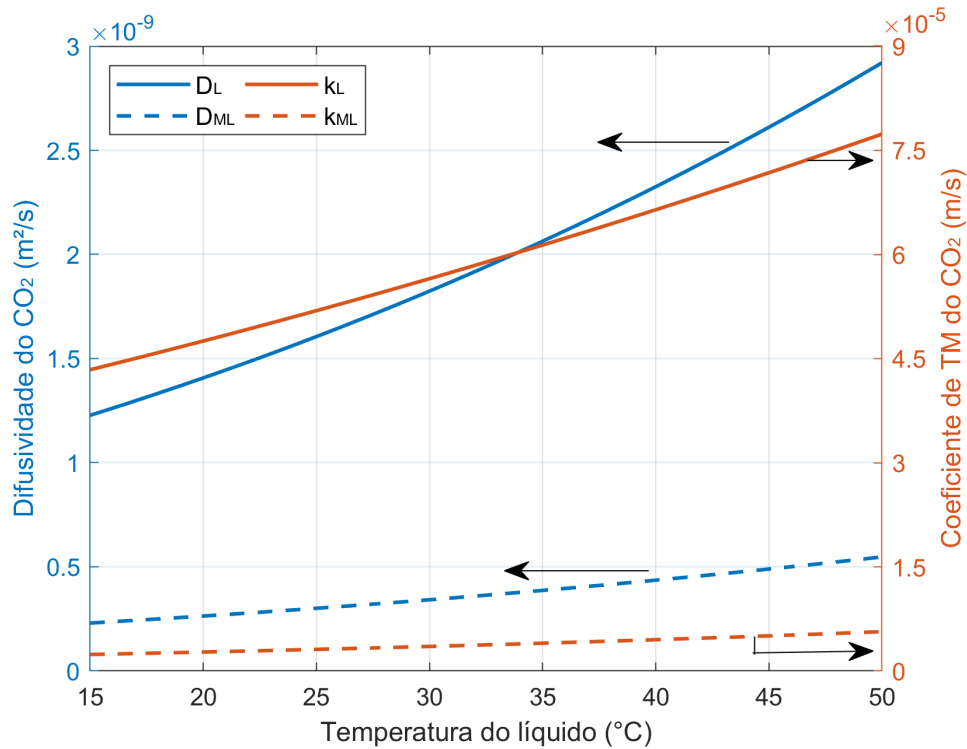


Figura 4.16: Influência da temperatura do líquido sobre a difusividade e o coeficiente de TM do CO_2 ($T_G = 40^\circ\text{C}$).

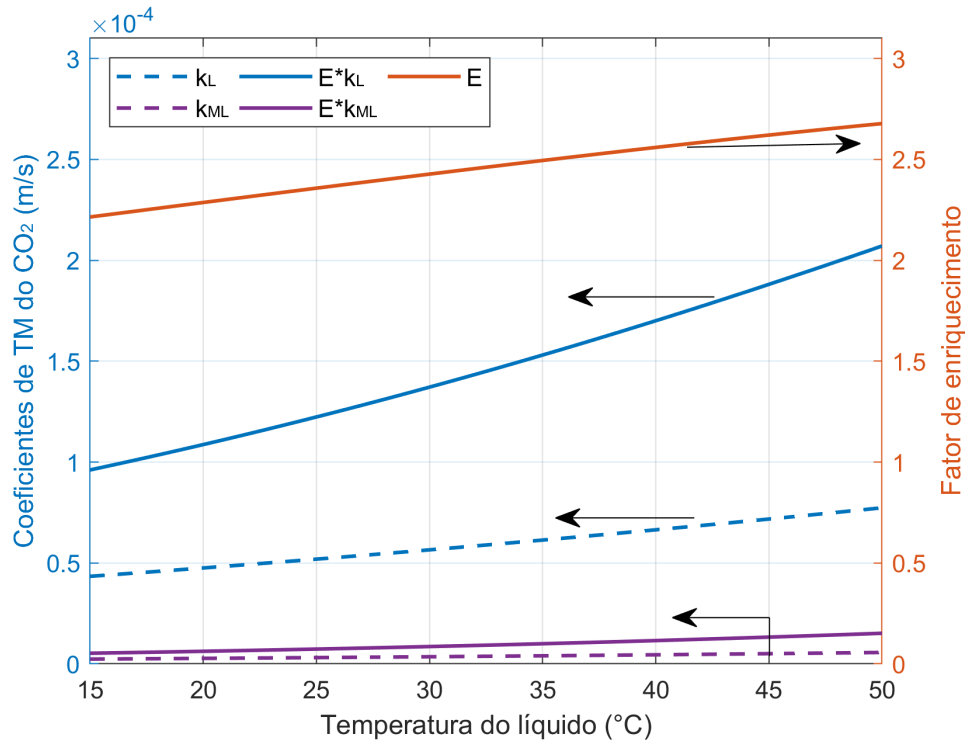


Figura 4.17: Influência da temperatura do líquido sobre o fator de enriquecimento e os coeficientes de TM do CO₂ ($T_G = 40^\circ\text{C}$).

Por fim, esses resultados estão em conformidade com demais conclusões de outros autores presentes na literatura. Goyal e colaboradores [81] investigaram por meio de simulação computacional o uso de membranas microporosas de PP para remoção de CO₂ – oriundo da mistura gasosa de CO₂/N₂ com 20% em mol de CO₂ – utilizando DEA 1,0M como líquido absorvente. Os resultados apontaram que o aumento da temperatura do líquido de 27°C até 77°C causou um aumento de 21% no fluxo transmembrana de CO₂, um aumento de 38% no coeficiente K_{CO_2} e um aumento de 20% na eficiência de remoção de CO₂. Apesar disso, os autores ressaltaram que o aumento da temperatura do líquido tem implicações no molhamento dos poros da membrana.

Atchariyawut e colaboradores [61] e Mansaurizadeh e colaboradores [80], apesar de utilizarem NaOH(aq) como líquido absorvente e não solução aquosa de amina, também obtiveram conclusões que corroboram os resultados apontados neste item III da Subseção 4.5.1. Tanto Atchariyawut e colaboradores [61] quanto Mansaurizadeh e colaboradores [80] investigaram por meio de experimentos o uso de membranas microporosas de PVDF para remoção de CO₂ utilizando NaOH(aq) 1,0M como líquido absorvente. A corrente gasosa utilizada na pesquisa de Atchariyawut e colaboradores [61] foi uma mistura gasosa de CO₂/CH₄ com 20% em volume de CO₂, enquanto que na pesquisa de Mansaurizadeh e colaboradores [80] foi CO₂ puro. Os resultados de Atchariyawut e colaboradores [61] apontaram que o aumento da temperatura

do líquido de 30 até 60°C causou um aumento de 21% no fluxo transmembrana de CO₂, elevando de $7,0 \cdot 10^{-4}$ até $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$. Enquanto que os resultados de Mansaurizadeh e colaboradores [80] apontaram que o aumento da temperatura do líquido de 10 até 40°C causou um aumento de 58,6% no fluxo transmembrana de CO₂, elevando de $2,08 \cdot 10^{-2}$ até $3,30 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$.

Os estudos [80, 81] também obtiveram resultados que corroboram a ideia que, nos casos de absorção química, o efeito da temperatura é mais preponderante sobre a taxa de reação e a difusão dos componentes, ao passo que, nos casos de absorção física – utilizando água pura como líquido absorvente – a redução da solubilidade torna-se o efeito responsável pela diminuição do fluxo e eficiência de remoção de CO₂. Nas faixas de temperaturas avaliadas por cada autor e mencionadas nos parágrafos anteriores, ao utilizar água pura: (i) Goyal e colaboradores [81] observaram que, apesar de um aumento de 153% no coeficiente \mathbb{K}_{CO_2} (elevando de $4,5 \cdot 10^{-5}$ até $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}$), o fluxo transmembrana e a eficiência de remoção de CO₂ tiveram uma redução de, respectivamente, 34,0% (reduzindo de $1,7 \cdot 10^{-4}$ até $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$) e 34,4% (reduzindo de 11,6% até 7,6%); (ii) E Mansaurizadeh e colaboradores [80] observaram que, o fluxo transmembrana teve uma redução de 33,15% (reduzindo de $1,5 \cdot 10^{-3}$ até $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$). Uma aparente justificativa para o aumento do coeficiente \mathbb{K}_{CO_2} observado por Goyal pode estar relacionado com o aumento da difusividade em água, por outro lado, o efeito principal é a redução da solubilidade que promove a queda da força motriz e, conseqüentemente, a redução do fluxo e da eficiência de separação observados pelo autor.

É importante reiterar que, apesar dos resultados favoráveis nos casos de absorção química, a elevação da temperatura também está atrelada à evaporação e, posterior, condensação capilar do líquido no interior dos poros da membrana. Atualmente, o molhamento é o principal desafio a ser superado a fim de ampliar a tecnologia de contactores e, portanto, o impacto da temperatura do líquido não pode ser desconsiderado. Na literatura, Lu e colaboradores [82] apresentaram um modelo matemático para elucidar o mecanismo de molhamento em membranas hidrofóbicas para sistemas de remoção de CO₂ utilizando soluções aquosas de aminas. Embasado em resultados computacionais e experimentais, os autores observaram que a mudança de temperatura do líquido pode causar instabilidade na transferência de massa dos módulos devido ao molhamento dos poros. Ao comparar o \mathbb{K}_{CO_2} obtido experimentalmente e \mathbb{K}_{CO_2} obtido pelo modelo nas condições experimentais considerando operação sem molhamento, constataram que apesar do \mathbb{K}_{CO_2} experimental apresentar tendência de crescimento com a elevação da temperatura, a sua discrepância com o \mathbb{K}_{CO_2} sem molhamento tornava-se cada vez maior. Em baixa temperatura, a 15°C, o valor experimental era 81,4% do valor sem molhamento e, em alta temperatura, a 35°C, já tinha reduzido para 41,1% do valor sem molhamento.

(IV) Efeito da vazão das correntes

A avaliação dos efeitos da hidrodinâmica do escoamento dos fluidos ao longo do equipamento auxilia a determinar o cenário de operação que favorece a redução da resistência de TM. Em relação à corrente de líquido, a variação da vazão afeta a eficiência do processo ao influenciar a concentração de amina na interface líquido-gás. Ao operar com baixa vazão de líquido, a quantidade de MEA disponível na interface para reagir com o CO_2 pode tender a zero, uma vez que a reação ocorre de maneira instantânea. Por outro lado, ao operar com alta vazão, maior é a reposição de MEA na interface que, conseqüentemente, compensa a quantidade que foi consumida.

A variação simultaneamente da vazão de líquido e de gás revelou que o efeito da vazão do líquido é significativamente maior que a do gás, uma vez que – conforme as discussões anteriores sobre o efeito da porcentagem de molhamento dos poros e o efeito da temperatura das correntes – as resistências \mathbb{R}_L e \mathbb{R}_{ML} são as parcelas de maior contribuição da resistência global de TM do CO_2 . De acordo com a Figura 4.18, considerando o cenário base com vazão do líquido igual $0,33 \text{ m}^3/\text{s}$ e a vazão de gás variando entre $0,160$ e $0,654 \text{ m}^3/\text{s}$, a soma das parcelas \mathbb{R}_G e \mathbb{R}_{MG} variou de $0,53\%$ a $0,44\%$ da resistência global de CO_2 . Por outro lado, considerando o cenário base com vazão do gás igual $0,33 \text{ m}^3/\text{s}$ e a vazão de líquido variando entre $0,160$ e $0,654 \text{ m}^3/\text{s}$, o aumento da vazão do líquido promoveu uma redução de $3,35\%$ da resistência global de CO_2 , indo de 83.718 s/m para 80.913 s/m .

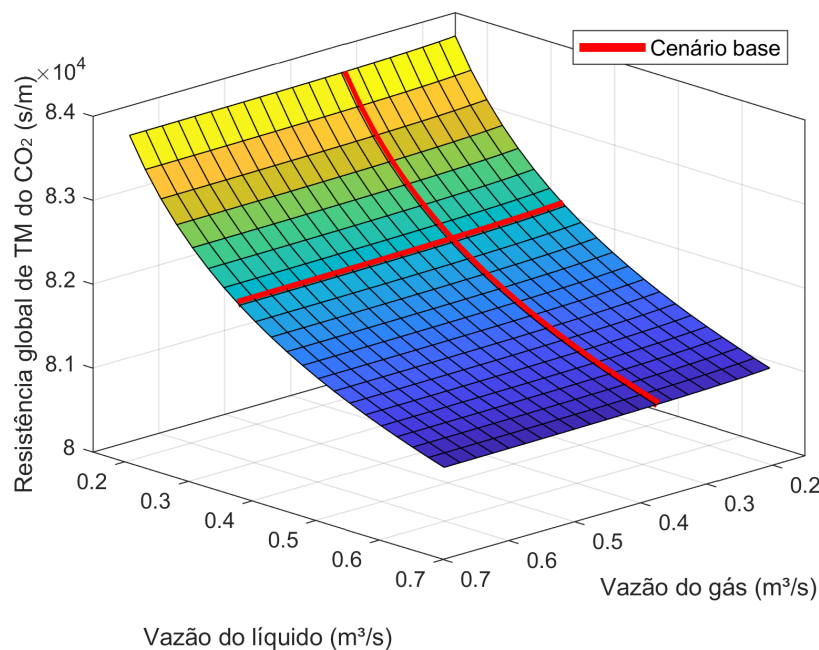


Figura 4.18: Influência da vazão do líquido e do gás sobre a resistência global de TM do CO_2 . As linhas vermelhas destacam a variação do cenário base no qual a vazão do líquido é igual a $0,33 \text{ m}^3/\text{s}$ ou a vazão do gás é igual a $0,33 \text{ m}^3/\text{s}$.

Em relação à corrente de gás, apesar da inexpressiva parcela das resistências \mathbb{R}_G e \mathbb{R}_{MG} , a variação da vazão do gás pode afetar o processo ao influenciar no tempo de residências das moléculas de CO_2 pelo equipamento. Quanto menor a vazão de gás, menor é a quantidade de gás natural tratado por dia, entretanto, maior é o tempo de residência e, conseqüentemente, maior é a eficiência de remoção de CO_2 .

Esse comportamento está em conformidade com demais conclusões de outros autores presentes na literatura. Mavroudi e colaboradores [83] investigaram por meio de experimentos e de simulação computacional o uso de membranas microporosas comerciais para remoção de CO_2 – oriundo da mistura gasosa de CO_2/N_2 com 15% de CO_2 – utilizando DEA 0,5 a 2M como líquido absorvente. Os resultados apontaram que a resistência da membrana controlou o transporte de massa do processo e que o aumento da vazão do líquido promoveu aumento do coeficiente \mathbb{K}_{CO_2} até atingir um ponto de saturação. Além disso, a remoção de CO_2 foi favorecida pela redução da vazão de gás e pelo aumento da vazão do líquido. Resultados semelhantes foram obtidos por Rongwong e colaboradores [69] no qual o fluxo transmembrana de CO_2 foi favorecido pelo aumento da velocidade do líquido, principalmente pelo aumento na região de baixa velocidade, uma vez que, a partir de determinado ponto, o aumento do fluxo transmembrana de CO_2 passou a tender a um limite.

Além disso, é importante destacar que o efeito das vazão do líquido absorvente está atrelado ao líquido escolhido e sua capacidade de absorção. Wang e colaboradores [63] investigaram, por meio de simulação computacional, o uso de três soluções aquosas de aminas – DEA, metildietanolamina (MDEA) 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) – para remoção de CO_2 utilizando membranas microporosas hidrofóbicas. Os resultados apontaram que o aumento da velocidade do líquido foi capaz de favorecer o fluxo transmembrana de CO_2 somente quando AMP e DEA foram utilizadas. As três aminas reagem com o CO_2 de maneira distinta e isso afeta a capacidade de remoção do poluente. Comparada com as demais, a MDEA tem a menor capacidade de absorção e o fluxo transmembrana de CO_2 é cerca de 3,5 vezes maior utilizando AMP e DEA. Conseqüentemente, a queda de concentração de amina na região da interface líquido-gás é mais expressiva nos casos com AMP e DEA e, por causa disso, o aumento da vazão do líquido não influencia a eficiência do processo quando a MDEA é utilizada.

Por fim, é importante ressaltar que, apesar do modelo desenvolvido nesta dissertação e de demais modelos utilizados em outras publicações [63, 69, 76, 83–87] não considerarem a dependência que a porcentagem de molhamento tem com outras variáveis do processo, os efeitos hidrodinâmicos podem ser capazes de influenciar nas resistências da membrana, \mathbb{R}_{ML} e \mathbb{R}_{MG} , ao afetar a porcentagem de molhamento. De acordo com as equações que definem as resistências locais do processo, Equações 4.28 até 4.31, a variação das vazão de líquido e de gás só é capaz de afetar, respectiva-

mente, as parcelas \mathbb{R}_L e \mathbb{R}_G . Todavia, os resultados de Goyal e colaboradores [81] apontam que, apesar de inicialmente o aumento da vazão do líquido favorecer um maior fluxo transmembrana de CO_2 , a partir de um determinado ponto, a mudança do regime de escoamento é capaz de intensificar o molhamento dos poros e, conseqüentemente, reduzir o fluxo transmembrana de CO_2 . Portanto, como o molhamento dos poros é a principal causa do aumento da resistência global de TM, os efeitos da vazão das correntes na resistência da membrana não podem ser totalmente negligenciados.

(V) Efeito da concentração de MEA e de CO_2 no líquido

Diversos estudos [61, 63, 76, 79, 82–87] têm avaliado os efeitos da concentração das soluções aquosas de aminas em módulos de contactor por membrana, uma vez que a escolha do líquido absorvente e sua concentração tem um efeito importante na remoção do CO_2 . Quanto maior a concentração do líquido absorvente, maior é a quantidade de CO_2 que é absorvido. O aumento da taxa de reação química faz com que a concentração de CO_2 na região de líquido próximo a interface líquido-gás decresça rapidamente e, conseqüentemente, diminui a resistência global de TM e aumenta a eficiência de remoção do poluente [87].

De acordo com a Figura 4.19, a variação da concentração de MEA teve um efeito expressivo na redução da resistência global de TM do CO_2 , principalmente em relação à parcela de membrana preenchida pelo líquido. O aumento da concentração de MEA de 0,1 até 5M promoveu: uma redução de 73,34% da resistência \mathbb{R}_L (indo de 10.671,00 para 2.839,60 s/m), uma redução de 70,51% da resistência \mathbb{R}_{ML} (indo de 131.376 para 38.746 s/m) e uma redução de 70,61% da resistência global (indo de 142.374 para 41.849 s/m). Além disso, de acordo com a Figura 4.20, apesar da expressiva redução da resistência \mathbb{R}_{ML} , essa parcela continuou sendo a de maior contribuição, variando entre 92,28% e 92,58% da resistência global.

Conforme apresentado anteriormente na discussão sobre o efeito da temperatura das correntes (item III desta Subseção 4.5.1) e de acordo com as Equações 4.31 e 4.30, os produtos $E \cdot k_L$ e $E \cdot k_{ML}$ são os termos responsáveis por determinar, respectivamente, as resistências \mathbb{R}_L e \mathbb{R}_{ML} que são as maiores contribuições a resistência global de TM do CO_2 . O aumento da concentração de MEA favorece principalmente o aumento do fator de enriquecimento que, conseqüentemente, reduz as resistências \mathbb{R}_L e \mathbb{R}_{ML} . Apesar disso, o modelo implementado neste trabalho também considera os efeitos sobre as propriedades físicas do líquido e, por causa disso, contabiliza os efeitos provocados nos termos k_L e k_{ML} pela mudança da concentração de amina.

O aumento da concentração de MEA levou à redução da difusividade das moléculas livres de CO_2 — que não reagiram com a amina em solução — e, con-

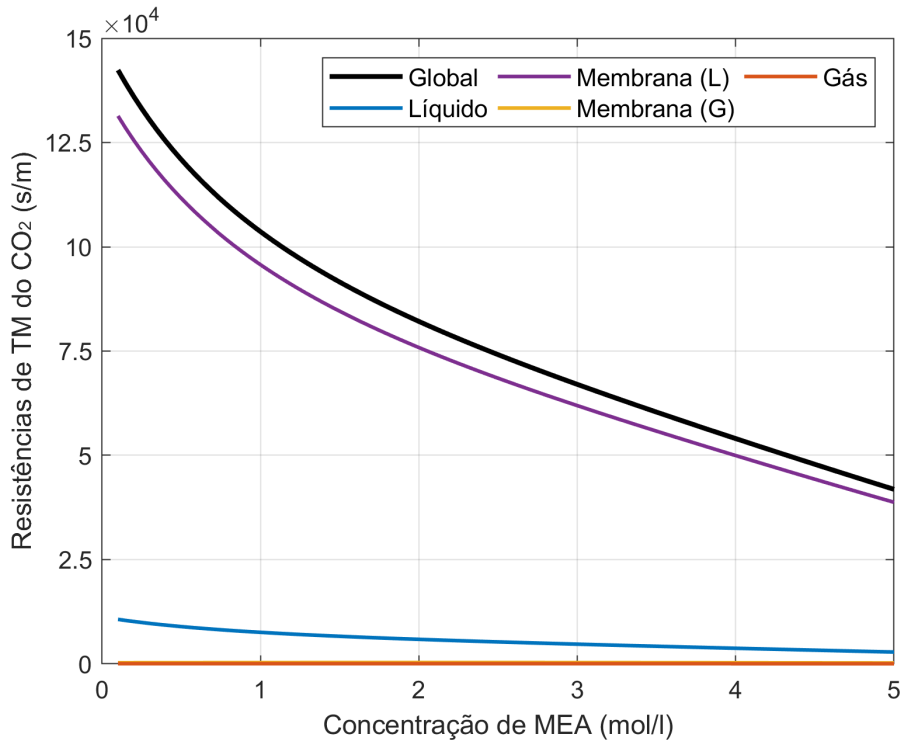


Figura 4.19: Influência da concentração de MEA sobre as resistências de TM do CO₂.

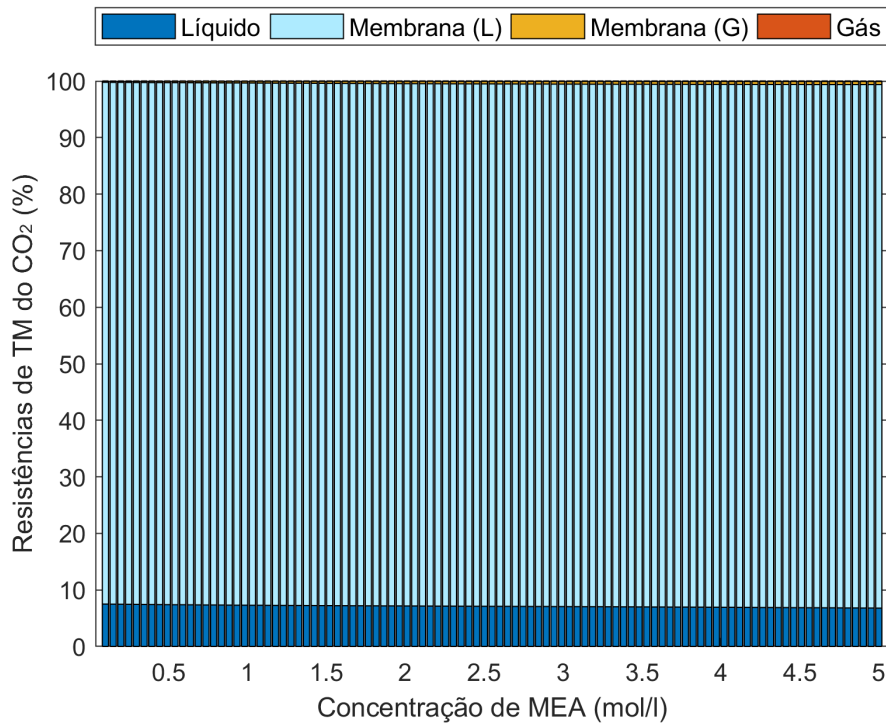


Figura 4.20: Porcentagem de cada resistência local de TM do CO₂ ao variar a concentração de MEA.

sequentemente, reduziu os coeficientes de transporte k_L e k_{ML} . De acordo com a Figura 4.21, o aumento de C_{MEA} de 0,1 até 5M promoveu: uma redução de 26,53% da difusividade \mathbb{D}_L (indo de $2,673 \cdot 10^{-9}$ até $1,964 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$) e uma redução de 26,53% da difusividade \mathbb{D}_{ML} (indo de $5,011 \cdot 10^{-10}$ até $3,682 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$). Consequentemente, essas quedas nas difusividades levaram a uma redução de 18,58% no coeficiente k_L (indo de $7,290 \cdot 10^{-5}$ até $5,935 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$) e uma redução de 26,53% no coeficiente k_{ML} (indo de $5,183 \cdot 10^{-6}$ até $3,808 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$). Contudo, o principal efeito da concentração de amina que afeta a resistência global de TM é sua influência sobre o fator de enriquecimento. De acordo com a Figura 4.22, apesar da redução dos coeficientes k_L e k_{ML} , o aumento de C_{MEA} de 0,1 até 5M quase quintuplicou o fator de enriquecimento (indo de 1,290 até 5,932) e, por causa disso, o aumento dos termos $E \cdot k_L$ e $E \cdot k_{ML}$ foi favorecido pelo aumento da concentração de amina. O termo $E \cdot k_L$ sofreu um aumento de 275,68% (indo de $9,372 \cdot 10^{-5}$ até $3,521 \cdot 10^{-4}$) e o termo $E \cdot k_{ML}$ sofreu um aumento de 238,98% (indo de $6,664 \cdot 10^{-6}$ até $2,259 \cdot 10^{-5}$). Os dois termos tiveram uma aumento percentual semelhante, porém, a parcela da membrana \mathbb{R}_{ML} é a resistência local de maior contribuição, uma vez que, o termo $E \cdot k_{ML}$ é de 14,06 a 15,59 vezes menor que o termo $E \cdot k_L$.

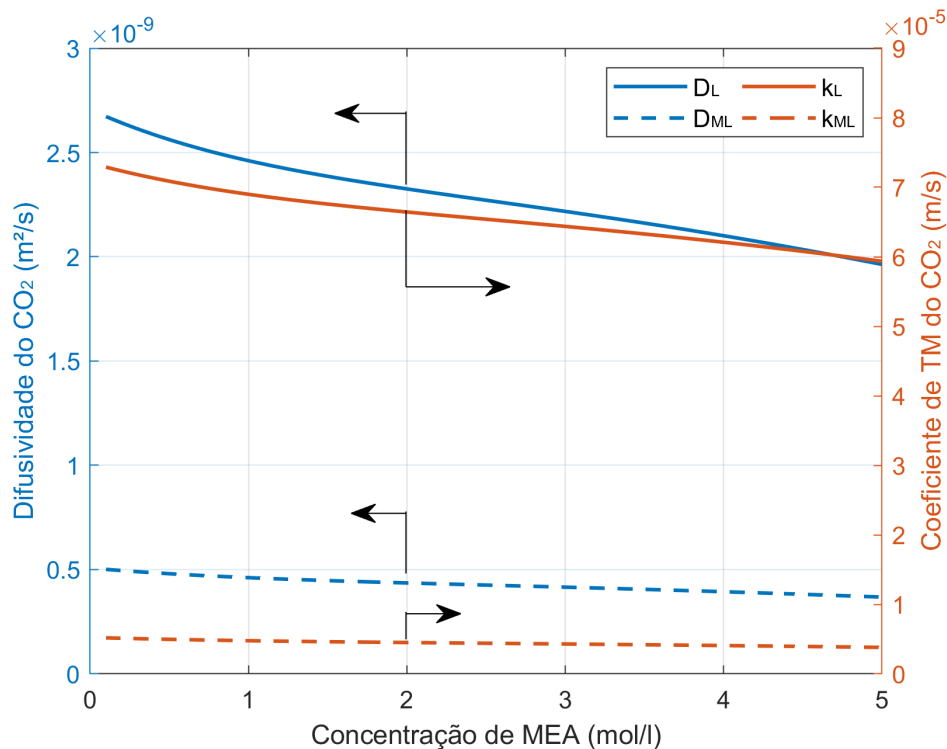


Figura 4.21: Influência da concentração de MEA sobre a difusividade e o coeficiente de TM do CO_2 .

Esses resultados estão em conformidade com demais conclusões de outros autores presentes na literatura. Faiz e colaboradores [76] e Zhang e colaboradores [87]

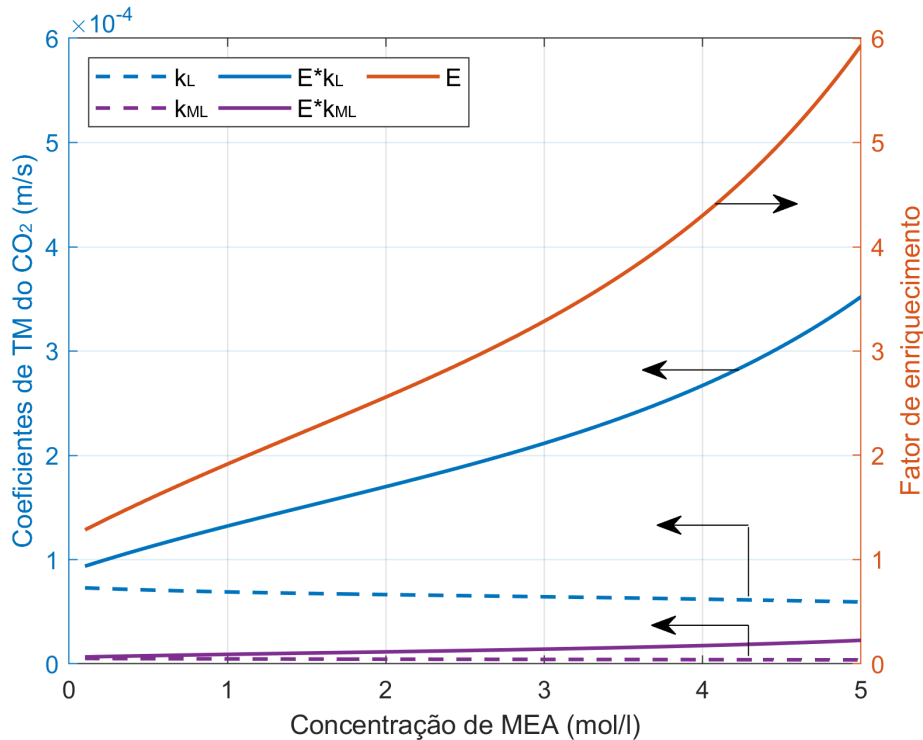


Figura 4.22: Influência da concentração de MEA sobre o fator de enriquecimento e os coeficientes de TM do CO₂.

investigaram por meio de simulação computacional o uso de membranas microporosas hidrofóbicas para remoção de CO₂ utilizando MEA como líquido absorvente. Faiz e colaboradores [76] usaram uma mistura gasosa de 10% de CO₂, 10% de H₂S e 80% de CH₄ e avaliaram a remoção simultânea de CO₂ e H₂S. Zhang e colaboradores [87] usaram uma mistura gasosa de CO₂/CH₄ com 14% em volume de CO₂ e, além de MEA, investigaram os efeitos de outras três soluções aquosas de aminas – DEA, TEA e 1-(2-Hidroxietil)pirrolidina (1-(2HE) PRLD). Os resultados de Faiz e colaboradores [76] apontaram que, quando a concentração de MEA aumentou de 1 para 2M e, posteriormente, para 3M a eficiência de separação foi, respectivamente, 46,8%, 72,5% e 85,8%. Os resultados de Zhang e colaboradores [87] apontaram que a 1-(2HE) PRLD obteve a maior eficiência de remoção dentre as quatro aminas avaliadas, atingindo uma eficiência elevada mesmo em baixa vazão de líquido. Entretanto, apesar de menor, as demais aminas – MEA, DEA e TEA – tiveram um rápido aumento da eficiência à medida que a concentração do líquido aumentava. O acréscimo de 0,4 até 0,9M promoveu um aumento da eficiência de remoção de CO₂ de 53% para 100% utilizando 1-(2HE) PRLD, de 44% para 90% utilizando MEA, de 37% para 73% utilizando DEA e 47% para 85% utilizando TEA.

Por fim, além de avaliar os efeitos da concentração de MEA, a metodologia desta dissertação propôs simulações para investigar os efeitos provocados pela presença de

uma pequena concentração de CO_2 no líquido absorvente. As análises realizadas pelas publicações [61, 63, 76, 79, 82–87] avaliaram o potencial de soluções de aminas novas – que não passaram por uma etapa de regeneração. Entretanto, após a etapa de separação, o líquido absorvente – rico no componente poluente – passa por uma etapa de regeneração a fim de remover o poluente e, posteriormente, ser reutilizado em um novo ciclo da etapa de separação. Desta forma, a solução aquosa de amina pode perder sua capacidade de absorção devido à presença de uma pequena quantidade de CO_2 após diversos ciclos de separação e/ou caso a etapa de regeneração não tenha uma eficiência de 100% [77].

De acordo com a Figura 4.23, quanto maior a concentração de CO_2 no líquido absorvente, menor é o fator de enriquecimento e, conseqüentemente, a MEA apresenta menor capacidade de absorção de CO_2 . Esse efeito fica mais proeminente à medida que a concentração de MEA aumenta: o aumento da concentração de CO_2 no líquido de 0 até 0,3M promoveu uma redução de 18,003% do fator de enriquecimento (indo de 2,902 para 2,380) quando a C_{MEA} foi igual a 2M e promoveu uma redução de 32,956% do fator de enriquecimento (indo de 5,932 para 3,977) quando a C_{MEA} foi igual a 5M. Conseqüentemente, por causa da influência da reação química sobre o transporte de massa, a redução do fator de enriquecimento levou ao aumento da resistência global de TM do CO_2 . De acordo com a Figura 4.24, o aumento da concentração de CO_2 no líquido de 0 até 0,3M promoveu um aumento de 22,081% da resistência global de TM (indo de 74.124 para 90.492 s/m) quando a C_{MEA} foi igual a 2,5M e promoveu um aumento de 49,313% da resistência global de TM (indo de 41.849 para 62.486 s/m) quando a C_{MEA} foi igual a 5M.

(VI) Comparação das variáveis analisadas

A Tabela 4.4 compara os resultados discutidos nos itens I a V desta Subseção 4.5.1 e apresenta a resistência global de TM do CO_2 no qual o cenário 1 considera o valor mínimo de apenas uma das variáveis no intervalo indicado na Tabela 4.3 e, da mesma forma, o cenário 2 considera o valor máximo. Além disso, a Tabela 4.4 também mostra a porcentagem de redução ou aumento da resistência global de cada cenário em relação à resistência global do cenário base. Conforme esperado, a porcentagem de molhamento dos poros da membrana foi a variável de maior impacto. Caso o equipamento operasse sem molhamento, resistência global de TM do CO_2 teria uma redução de 89,792% em relação ao cenário base ($M = 50\%$), enquanto que caso operasse com molhamento total dos poros, teria um aumento de 129,09%.

Portanto, o grande impacto da porcentagem de molhamento confirma que o principal empecilho da tecnologia de contactores por membrana é o desenvolvimento

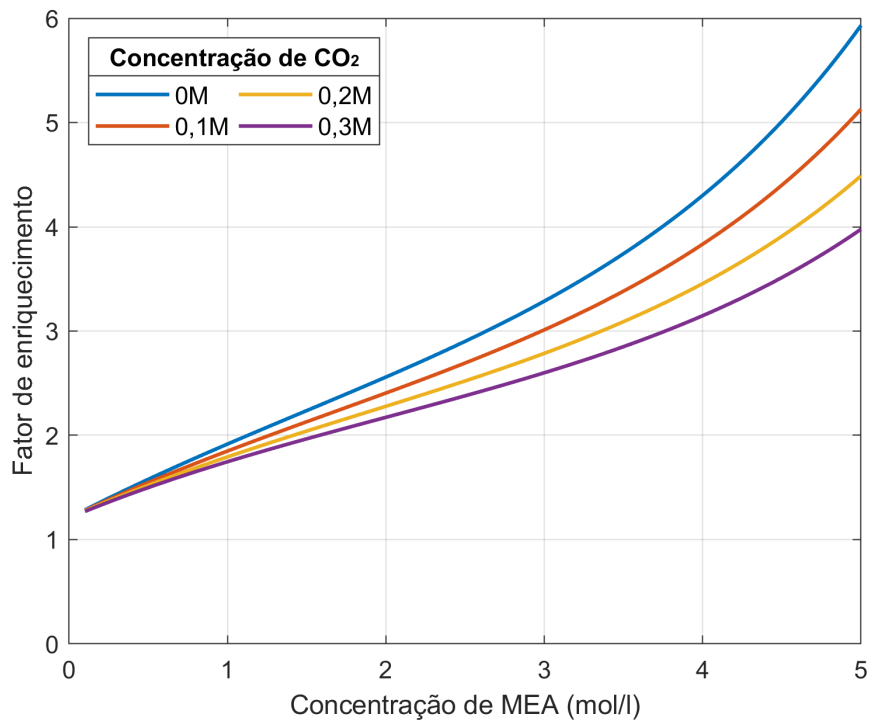


Figura 4.23: Influência da concentração de CO₂ no líquido sobre o fator de enriquecimento.

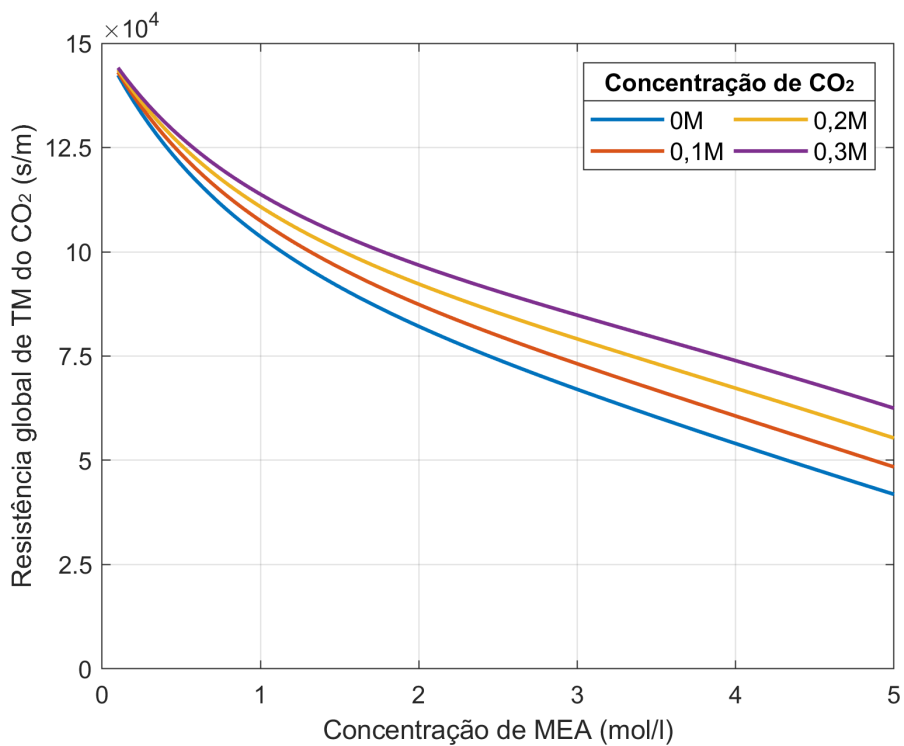


Figura 4.24: Influência da concentração de CO₂ no líquido sobre a resistência global de TM do CO₂.

Tabela 4.4: Efeitos das variáveis sobre a resistência global de TM do CO₂*¹

Variável	Resistência global de TM do CO ₂ (<i>s/m</i>) e a relação com a resistência global do cenário base* ²	
	Cenário 1	Cenário 2
Molhamento	8.382 (−89,79%)	188.113 (+129,09%)
Temperatura do líquido	176.955 (+115,50%)	62.903 (−23,39%)
Temperatura do gás	82.131 (+0,022%)	82.106 (−0,008%)
Vazão do líquido	83.718 (+1,96%)	80.913 (−1,46%)
Vazão do gás	82.161 (+0,059%)	82.089 (−0,029%)
Concentração de MEA	142.374 (+73,39%)	41.849 (−49,03%)
Concentração de CO ₂	82.112* ³	96.646 (+17,70%)

*¹ Os cenários 1 e 2 consideram, respectivamente, o valor mínimo e máximo de apenas uma das variáveis no intervalo indicado na Tabela 4.3 e mantendo as outras com valores do cenário base.

*² A resistência global de TM do CO₂ do cenário base é igual a 82.112 *s/m*.

*³ Cenário 1 da Concentração de CO₂ é igual o cenário base.

de membranas economicamente viáveis e que sejam capazes de evitar o molhamento dos poros e que mantenham consistência da eficiência por longo período de operação, principalmente, em condições de alta pressão e temperatura. Essa mesma conclusão foi obtida por Siagian e colaboradores [14] com base na revisão da literatura.

Além disso, os resultados apontaram que a temperatura do líquido e a concentração de MEA também ocasionaram impactos significativos na resistência global de TM do CO₂. De acordo com os dados obtidos, aumentar, simultaneamente, a temperatura do líquido e a concentração de MEA é a opção que proporciona a maior redução da resistência global de TM do CO₂ e, conseqüentemente, eleva a eficiência do equipamento. Todavia, é fundamental destacar que, apesar da modelagem e simulação computacional permitir a avaliação dos impactos de cada variável separadamente, na prática elas podem ser capazes de interferir no molhamento dos poros e, portanto, tais conclusões são um indicativo de cenário ótimo que precisam ser confirmado por meio de análises e discussões de resultados experimentais.

4.5.2 Dimensionamento da unidade de contactor

Nesta subseção é apresentada a discussão dos resultados das simulações cuja metodologia está presente na Subseção 4.4.2. O resultado do dimensionamento da unidade de tratamento de gás natural utilizando apenas a tecnologia de contactor por membrana apontou que, em relação ao cenário base – com molhamento de 50% –, a área necessária para atingir a especificação do projeto foi de 209.230 *m*²,

equivalente a 111 vasos de separação atuando em paralelo e com cada vaso contendo 5 módulos de contactores em série. A Figura 4.25 apresenta o comportamento da corrente de produto durante o dimensionamento do cenário base. À medida em que se aumenta a área de contato, pelo acréscimo dos vasos de separação em paralelo, maior é a eficiência de remoção do CO_2 , no entanto, maiores são as perdas de metano e dos demais hidrocarbonetos, que foram iguais a, respectivamente, 0,268% e 0,183% no ponto em que a fração molar de CO_2 atingiu o máximo de 3%.

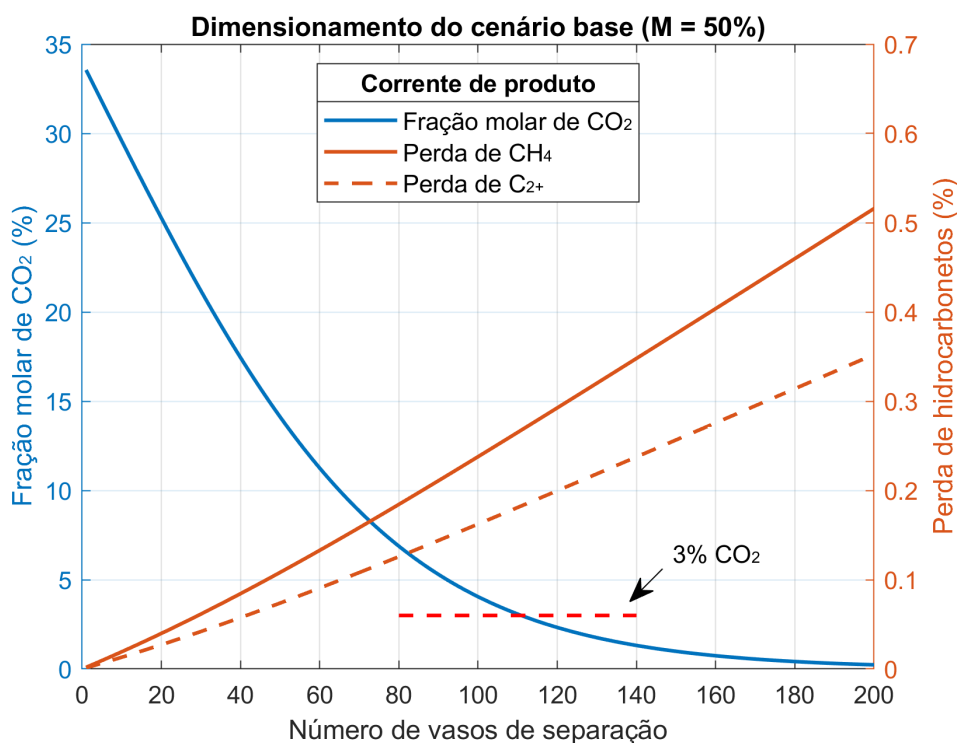


Figura 4.25: Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana.

Além disso, nota-se a partir da Figura 4.25, que a adição de vasos de separação acima do necessário levaria a geração de gases sobrespecificados – com fração molar de CO_2 abaixo de 3% – e, conseqüentemente, a unidade promoveria maiores perdas de hidrocarbonetos. Por exemplo, em relação ao cenário base, caso a unidade tivesse 200 vasos de separação, a saída da corrente de gás natural teria apenas 0,234% mol de CO_2 , todavia, a perda de CH_4 e de C_{2+} seria praticamente o dobro da obtida na unidade com 111 vasos. Portanto, o superdimensionamento da unidade, além de gerar maior gasto com aquisição de membranas e instalação dos módulos, promove maior perda de produto.

(I) Efeito da porcentagem de molhamento dos poros

Conforme discutido no item VI da Subseção 4.5.1, dentre as variáveis analisadas, o molhamento dos poros da membrana foi a variável que causou maior impacto no transporte de massa (TM), visto que, a resistência \mathbb{R}_{ML} é a parcela de maior contribuição a resistência global de TM do CO_2 . Desta forma, presume-se que o dimensionamento da unidade seja sensível a variação da porcentagem de molhamento. A análise do efeito do molhamento dos poros sobre a resistência global de TM do CO_2 e a contribuição da parcela \mathbb{R}_{ML} encontra-se no item II da Seção 4.5.1.

A Figura 4.26 mostra o comportamento da fração molar de CO_2 na corrente de produto durante o dimensionamento da unidade ao variar a porcentagem de molhamento entre 0,1% e 99,9%. A redução de M de 50% (cenário base) até 0,1% (próximo a operação sem molhamento) levou a uma redução de 95,496% do número de vasos necessários, indo de 111 vasos (equivalente a 209.230 m^2) até somente 5 vasos (equivalente a $9.424,80 \text{ m}^2$). E o aumento de M de 50% (cenário base) até 99,9% (próximo a operação com molhamento total) levou a um aumento de 63,063% do número de vasos necessários, indo até 181 vasos (equivalente a 341.180 m^2).

Quanto maior a porcentagem do molhamento da membrana – e, conseqüentemente, quanto maior a resistência global de TM do CO_2 – maior é a área necessária para remover a mesma quantidade de poluente da corrente de produto. Essa relação de proporcionalidade direta entre o número de vasos e a resistência pode ser verificada na Figura 4.27, que apresenta o perfil da resistência global de TM do CO_2 e o perfil do número de vasos necessários para tratar a corrente de gás natural ao variar a porcentagem de molhamento. Além disso, pode-se destacar a contribuição da parcela de \mathbb{R}_{ML} em relação a resistência global de TM do CO_2 o qual foi maior que 90% em praticamente todo o intervalo. Para M igual a 0,1%, 1% e 10% a contribuição de \mathbb{R}_{ML} foi, respectivamente, 6,306%, 40,211% e 86,931%. Enquanto que para M entre 20% e 99,99%, a contribuição de \mathbb{R}_{ML} ficou entre 92,941% e 98,467%.

Uma comparação preliminar entra as tecnologias de permeação gasosa e contactor por membrana evidencia que – caso seja possível manter a porcentagem de molhamento estável durante um longo período de operação – a unidade de contactores operando com no máximo 20% de molhamento conseguiria atingir as mesmas exigências de projeto e utilizando menos área de membrana que o resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de permeação gasosa, o qual foi apresentado e discutido na Subseção 3.5.3. Entretanto, o número de vasos de separação utilizando a tecnologia de contactores aumentou cerca de 36 vezes quando a porcentagem de molhamento foi de 0,1% para 99,9% e, conseqüentemente, a tecnologia de permeação mostrou-se mais vantajosa em relação à área de membrana necessária.

Ainda considerando a hipótese de que seja possível manter a porcentagem de

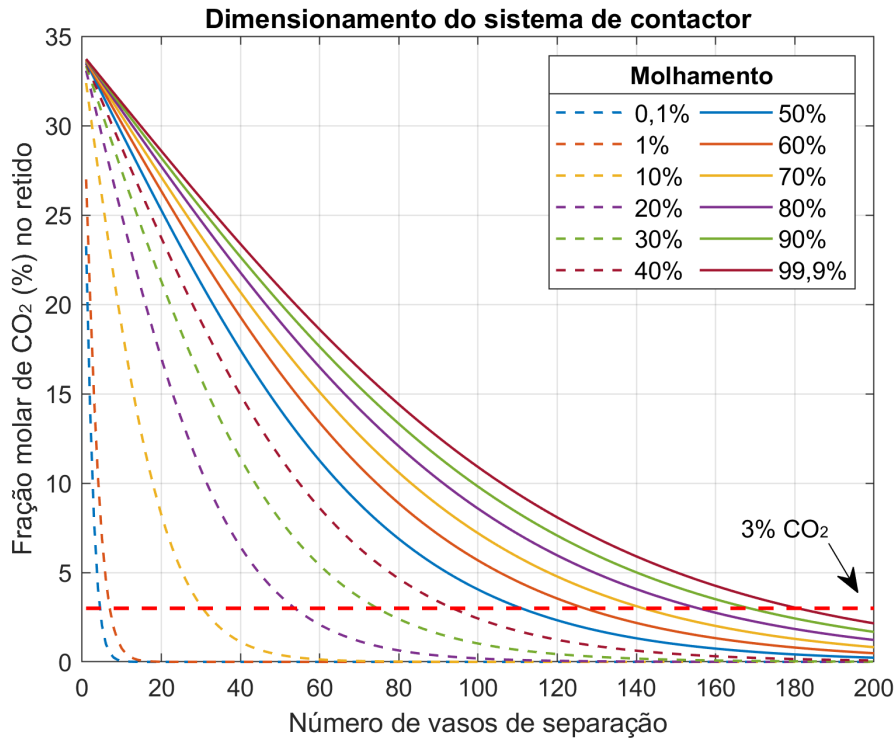


Figura 4.26: Resultado do dimensionamento da unidade de contactor por membrana ao variar a percentagem de molhamento.

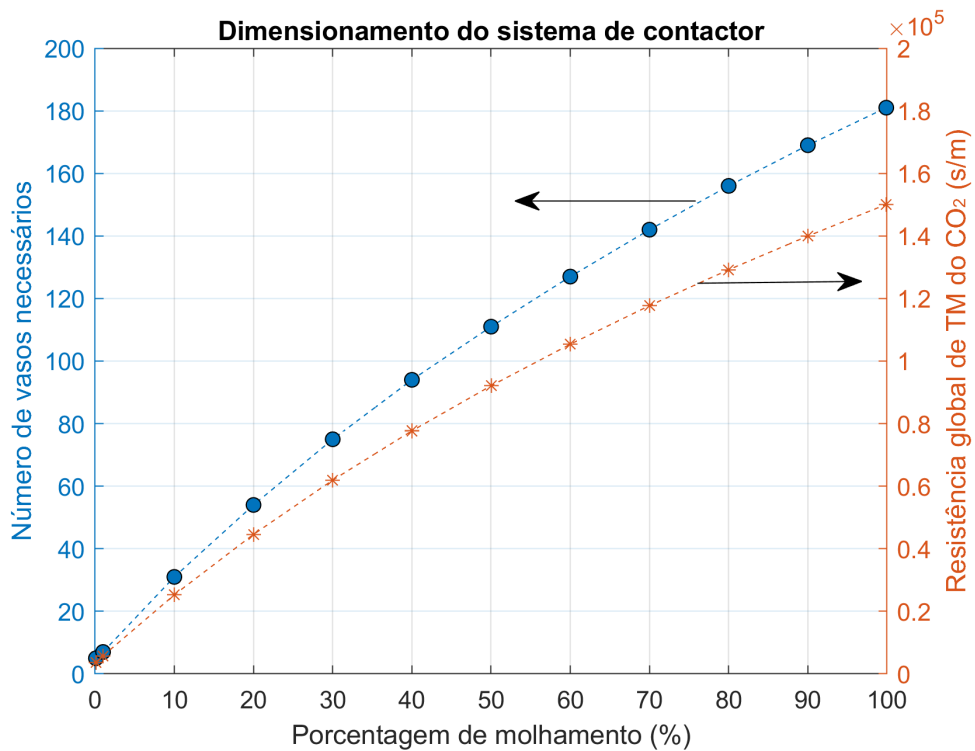


Figura 4.27: Perfil do número de vasos de separação e da resistência global de TM do CO₂ da unidade de contactor por membrana ao variar a percentagem de molhamento.

molhamento estável durante um longo período de operação e que o dimensionamento seja realizado considerando essa porcentagem de molhamento constante e específica do módulo utilizado, as Figuras 4.28 e 4.29 revelam que a pureza do CH_4 na corrente de produto e a perda de CH_4 foram praticamente constantes e independente da variação da porcentagem de molhamento e da área necessária. De acordo com a Figura 4.28, a fração molar de CH_4 ficou entre 79,063% e 79,803%. De acordo com a Figura 4.29, para M maior que 10%, a perda de CH_4 foi menor que 0,3% e, para M menor que 10%, a perda máxima de CH_4 foi de 1,065% em M igual a 0,1%. O mesmo comportamento foi observado para a perda de C_{2+} , para M maior que 10%, a perda de C_{2+} foi menor que 0,2% e, para M menor que 10%, a perda máxima de C_{2+} foi de 0,798% em M igual a 0,1%. Essa característica pode ser justificada pela menor resistência de TM dos componentes quando a operação tende a ser sem molhamento e, portanto, maior é a vazão transmembrana ao longo do módulo. Por fim, cabe ressaltar que – mesmo aumentando no número de vasos de separação – esse comportamento de perda constante de CH_4 e C_{2+} só foi obtido porque o dimensionamento encerrou com o gás especificado em 3% mol de CO_2 e que a maior área necessária está relacionada com o aumento da porcentagem de molhamento.

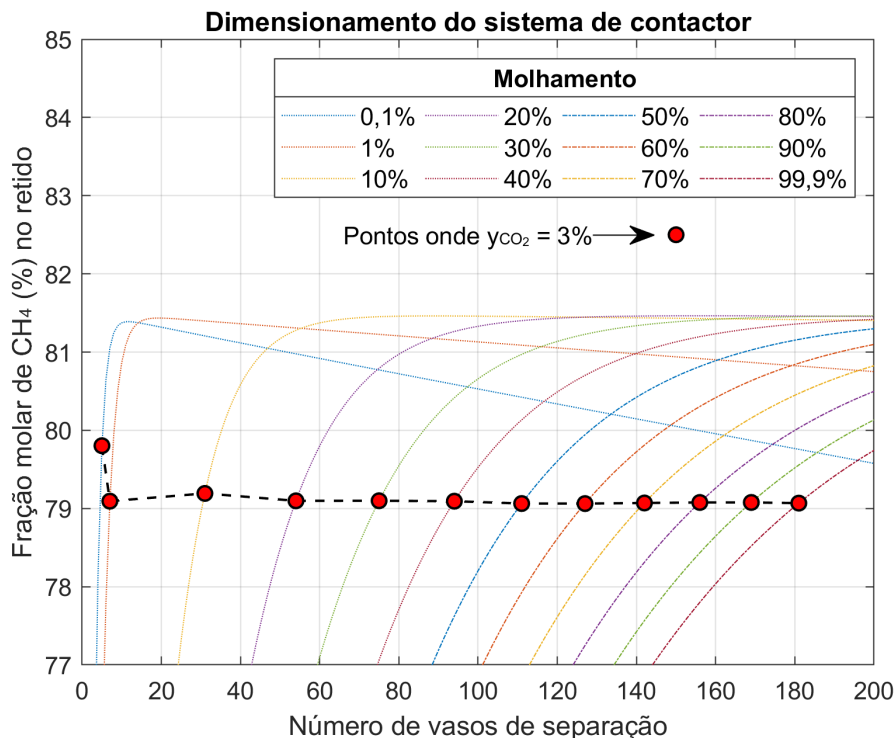


Figura 4.28: Resultado da fração molar de CH_4 ao final da etapa de dimensionamento ao variar a porcentagem de molhamento

No atual cenário de desenvolvimento tecnológico, o molhamento dos poros ainda é o responsável por expressiva perda de eficiência ao longo do ciclo de vida dos

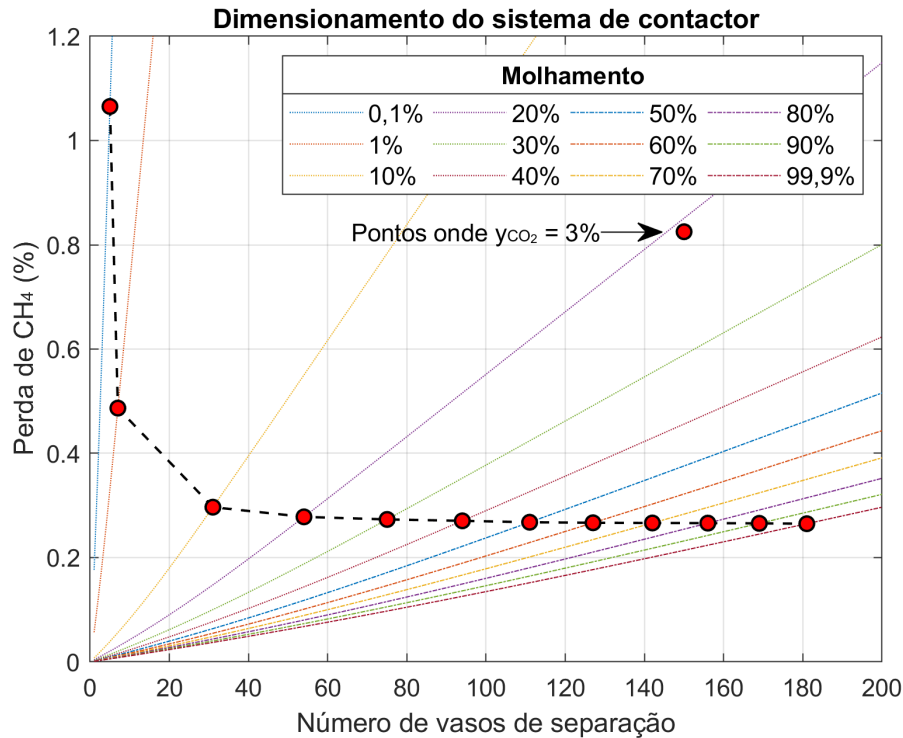


Figura 4.29: Resultado da perda de CH_4 ao final da etapa de dimensionamento ao variar a porcentagem de molhamento

módulos. Os resultados apontam a importância da pesquisa de novos materiais a fim de obter contactores por membrana economicamente viáveis, resistentes à degradação e que evitem a impregnação de líquido absorvente nos poros, principalmente em cenários de alta pressão e alta temperatura.

(II) Efeito das condições operacionais

Conforme discutido no item VI da Subseção 4.5.1, dentre as variáveis analisadas, a concentração de MEA, a concentração de CO_2 na solução de MEA e a temperatura do líquido foram as condições operacionais que, além da porcentagem de molhamento, causaram maior impacto no transporte de massa (TM) e, consequentemente, presume-se que o dimensionamento da unidade seja sensível a essas variáveis. A análise dos efeitos de T_L sobre a resistência global de TM do CO_2 encontra-se no item III da Subseção 4.5.1. E a análise dos efeitos de C_{MEA} e C_{CO_2} sobre a resistência global de TM do CO_2 encontra-se no item V da Subseção 4.5.1. Para avaliar os efeitos dessas condições operacionais, o dimensionamento da unidade de contactor por membrana foi realizado novamente variando a temperatura do líquido, concentração de MEA e CO_2 loading para módulos com porcentagem de molhamento indo de 0,1% até 99,9%.

De acordo com as Figuras 4.30, 4.31 e 4.32, as três condições operacionais promoveram efeitos similares sobre o dimensionamento da unidade de contactor. Nos três casos, os efeitos não foram expressivos quando os módulos operavam com no máximo cerca de 10% de molhamento e isto ocorreu, pois, neste intervalo, a variação das condições operacionais não causou um impacto considerável na resistência global de TM do CO₂. Por outro lado, a partir de M igual a 10%, o impacto sobre a a resistência global de TM do CO₂ foi maior e, conseqüentemente, as condições operacionais – T_L, C_{MEA} e C_{CO₂} – passaram a ter maior influência sobre o dimensionamento.

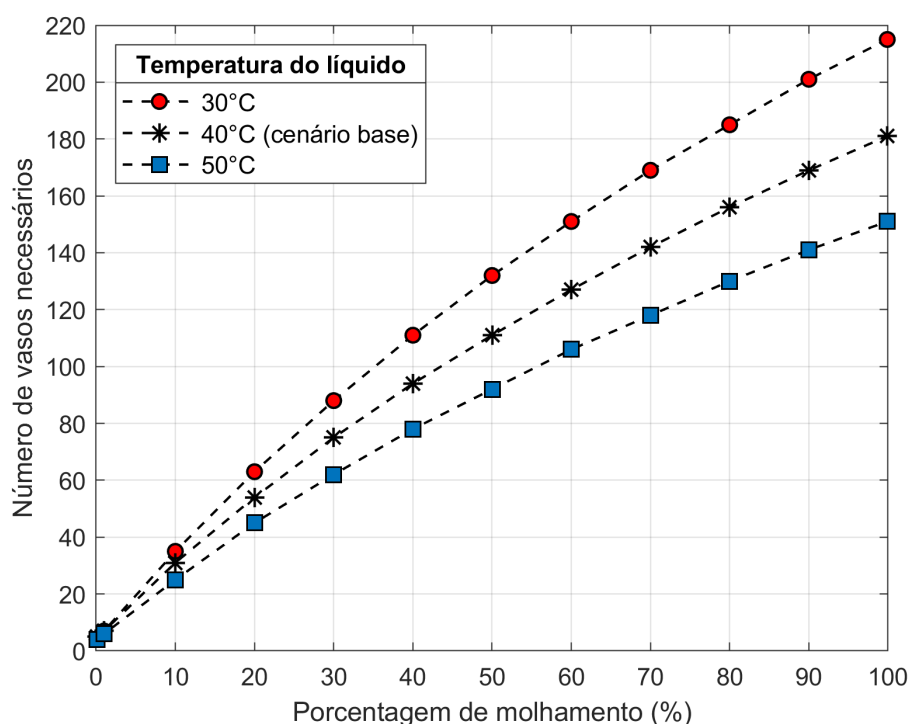


Figura 4.30: Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento e temperatura do líquido.

De acordo com a Figura 4.30, em relação ao cenário base com M igual a 50%, a redução de T_L de 40 para 30°C aumentou a resistência global de TM do CO₂ em 35,188% e, conseqüentemente, aumentou em 18,919% o número de vasos necessários, indo de 111 para 132 vasos de separação. Por outro lado, o aumento de T_L de 40 para 50°C diminuiu a resistência global de TM do CO₂ em 24,568% e, conseqüentemente, diminuiu em 17,117% o número de vasos necessários, indo de 111 para 92 vasos de separação.

De acordo com as Figuras 4.31 e 4.32, a redução do CO₂ loading gerou mais impacto que o aumento da concentração de MEA. Em relação ao cenário base com M igual a 50%, a diminuição do CO₂ loading de 0,15 para 0 diminuiu em 15,177%

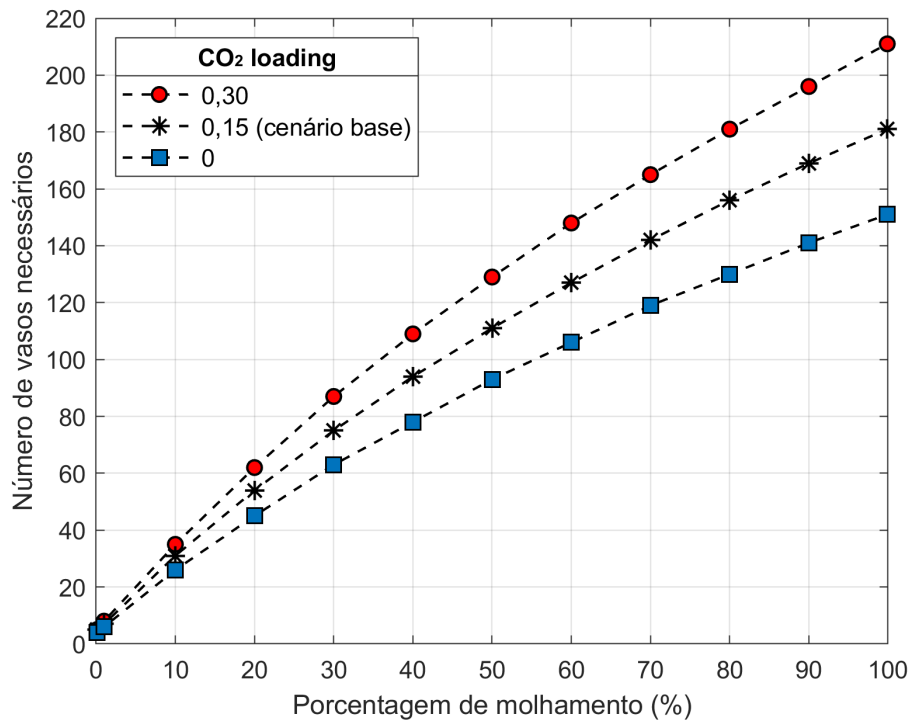


Figura 4.31: Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento e CO₂ loading.

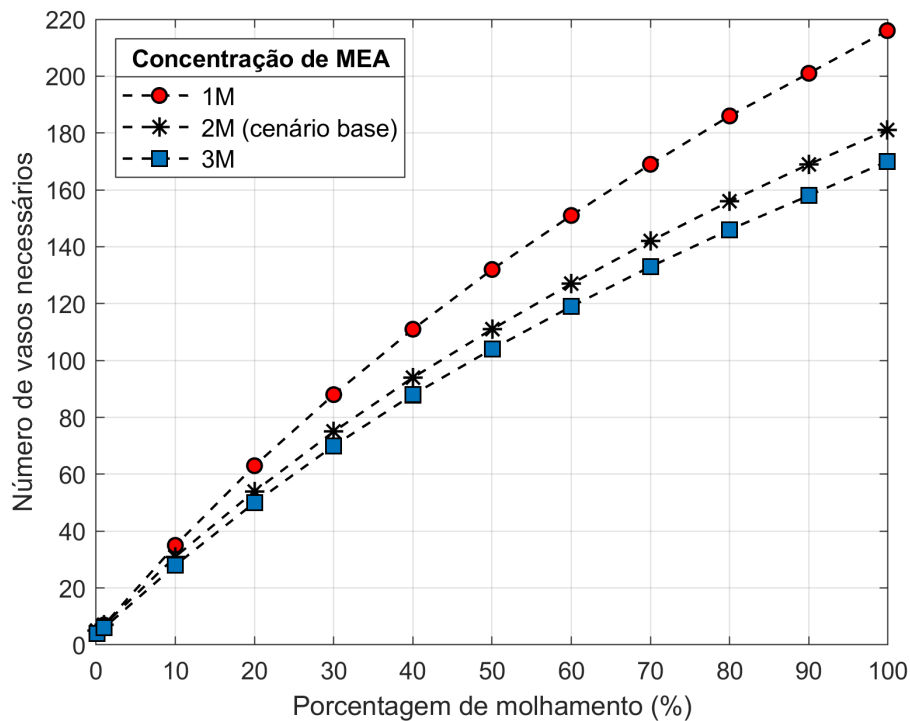


Figura 4.32: Resultado do dimensionamento do cenário base da unidade de contactor por membrana ao variar a porcentagem de molhamento e concentração de MEA.

a resistência global de TM do CO₂ e, conseqüentemente, diminuiu em 16,216% o número de vasos necessários, indo de 111 para 93 vasos de separação. Enquanto que, o aumento da concentração de MEA de 2 para 3M (mantendo o CO₂ *loading* igual a 0,15) diminuiu em 4,115% a resistência global de TM do CO₂ e, conseqüentemente, diminuiu em 6,306% o número de vasos necessários, indo de 111 para 104 vasos de separação.

4.5.3 Demanda energética da unidade de contactor

A área de membrana e a demanda energética são duas variáveis fundamentais para determinar a viabilidade comercial do processo. De acordo com a metodologia adotada – presente na Subseção 4.4.3 –, a demanda energética total da unidade de contactores foi obtida pela soma do custo energético das etapas: (i) de regeneração do líquido absorvente e (ii) da recompressão da corrente de CO₂ destinada à reinjeção.

Praticamente todos os cenários avaliados (com M variando entre 0,1% e 99,9%) tiveram o mesmo custo energético, cuja média foi de 99,17MW e a diferença entre o valor máximo e mínimo foi de apenas 0,27MW. Apesar do percentual de molhamento afetar a área de membrana necessária (Figura 4.26), o mesmo não se reflete na demanda energética da unidade de contactor porque todos os cenários foram dimensionados para remover a mesma quantidade de CO₂ e atingir o máximo de 3% em mol de CO₂ na composição final do gás natural e, portanto, todos tiveram praticamente a mesma demanda na etapa de regeneração. Além disso, a corrente de CO₂ foi elevada até 60 atm em todos os cenários avaliados e, portanto, todos os cenários também tiveram, praticamente, a mesma demanda na etapa de recompressão. Ademais, os resultados apontaram que o custo da regeneração do líquido é 12 vezes maior que o custo da recompressão (Figura 4.33).

Em relação ao rendimento – quantidade de gás natural obtido por demanda energética da unidade – os cenários avaliados obtiveram uma média de 24.211,82 molGN/MW.h, entretanto, os resultados tiveram maior variação com o percentual de molhamento. Essa dependência pode ser justificada pelo aumento da resistência ao transporte de massa dos componentes à medida que se intensifica o efeito de molhamento. Desta forma, quando o contactor opera sem molhamento, os demais produtos têm maior facilidade de serem absorvidos. Os resultados apontam que variando o molhamento de 0,1% até 99,9%, o rendimento energético teve um aumento de 483 molGN/MW.h, indo de 23.784,50 até 24.267,50 molGN/MW.h. Apesar dessa relação, o aumento do molhamento dos poros não é uma estratégia que deve ser considerada, uma vez que, a perda de produto (CH₄ e C₂₊) por absorção nos contactores é extremamente baixa e, além disso, o aumento do percentual de

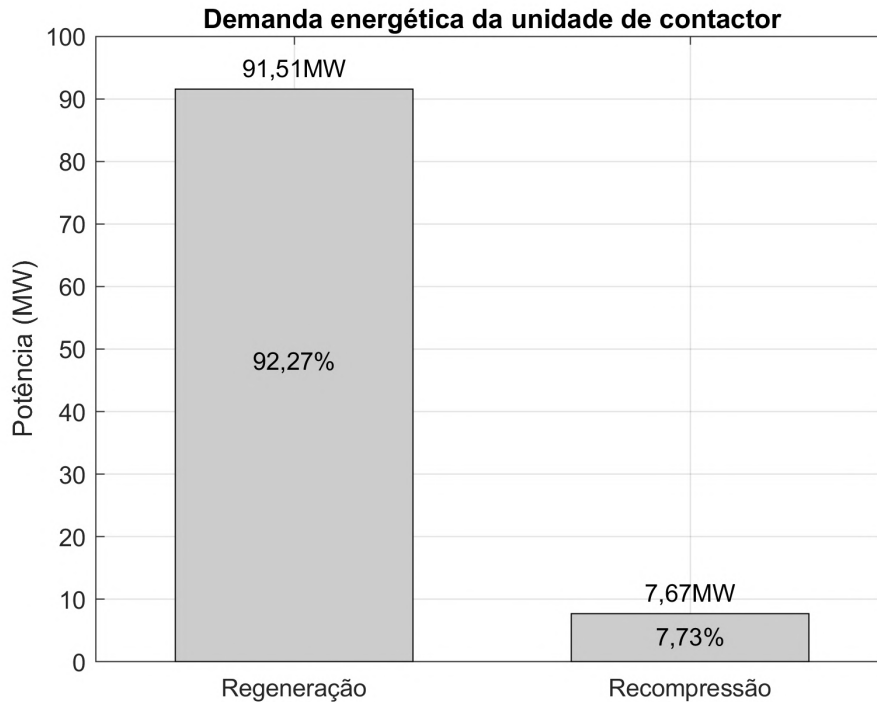


Figura 4.33: Demanda energética da unidade de contactores

molhamento, embora à princípio aumente o rendimento energético, vai aumentar consideravelmente a área de membrana durante a etapa do dimensionamento, como pode ser visto na Figura 4.27.

Por fim, embora não seja viável utilizar a tecnologia de dessorção em plataformas marítimas, comparar os dois processos permite mensurar a vantagem da tecnologia de contactor por membrana. Os resultados mostraram que, caso fosse utilizado colunas de dessorção, a demanda energética da etapa de regeneração iria aumentar mais do que quatro vezes, com uma média dos cenários igual 405,25MW. Portanto, a viabilidade comercial do processo seria reduzida devido à queda de 75,98% da média do rendimento energético, indo de 24.211,82 para 5.815,26 molGN/MW.h.

4.5.4 Comparação das tecnologias de membrana

Após a discussão exposta na Seção 3.5 e nas subseções anteriores da atual Seção 4.5, os resultados obtidos apontam as vantagens e desvantagens das tecnologias de membrana voltadas para separação de misturas gasosas, em particular a remoção de CO₂ do gás natural. A eficiência da permeação gasosa está atrelada à seletividade da membrana (embora seu material polimérico seja suscetível aos efeitos de plastificação). Por outro lado, a eficiência do contactor está relacionada com a interação entre os componentes da mistura gasosa e o líquido absorvente (em-

bora sua estrutura polimérica seja suscetível a efeitos de molhamento dos poros da membrana).

As Figuras 4.34 e 4.35 avaliam os indicadores de desempenho das duas tecnologias separadamente e destacam, respectivamente, o impacto da pressão do permeado para o processo de permeação gasosa e o impacto do molhamento para o processo de contactor por membrana. Essas variáveis foram selecionadas para avaliação por causa: (i) da redução do custo energético da unidade de permeação devido ao aumento da pressão do permeado (Figuras 3.38 e 3.39) e (ii) do maior efeito sobre a resistência global de TM do CO₂ da unidade de contactor devido à variação da porcentagem de molhamento (Tabela 4.4).

Em relação à permeação (Figura 4.34), o aumento da pressão na saída do permeado de 3 para 6 atm – embora tenha a desvantagem de aumentar em 13,79% a área de membrana da unidade e aumentar em 10,01% a perda de CH₄ e em 13,44% a perda de C₂₊, consequentemente, reduzindo em 8,85% o fator de separação CO₂/CH₄ – teve a vantagem de reduzir consideravelmente o custo energético, que teve uma queda de 34,45%, e, por causa disso, teve o efeito positivo de aumentar o rendimento energético em 47,64%.

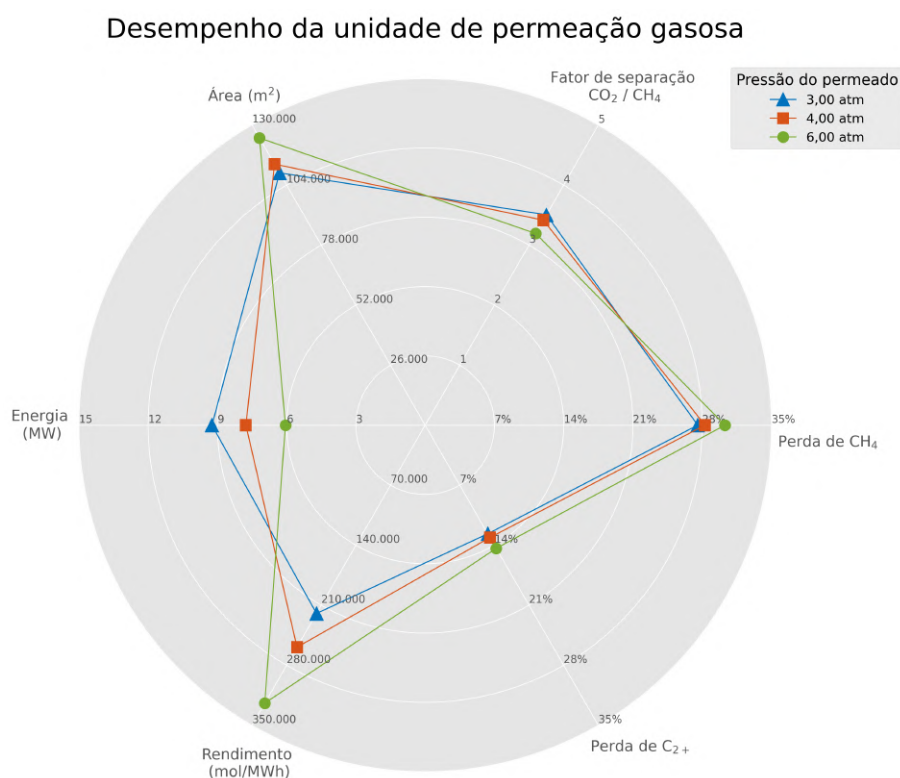


Figura 4.34: Influência da pressão de permeado sobre os indicadores de desempenho da unidade de permeação gasosa.

Em relação ao contactor, a viabilidade comercial da tecnologia está fortemente

Desempenho da unidade de contactor por membrana

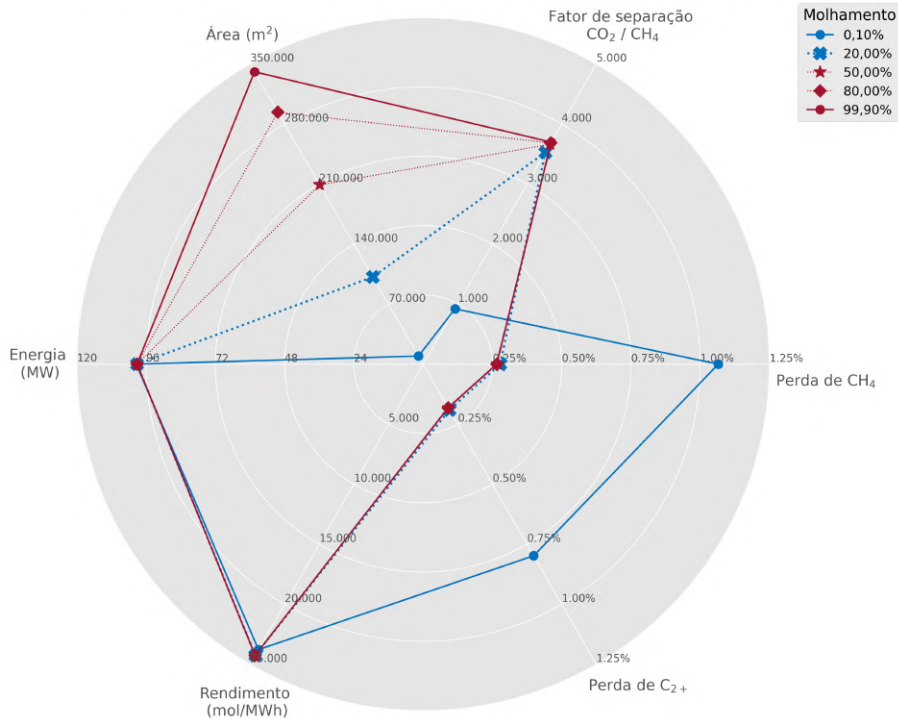


Figura 4.35: Influência do molhamento dos poros sobre os indicadores de desempenho da unidade de contactor por membrana.

atrelada a estratégias que reduzam a porcentagem de molhamento dos poros, principalmente, à longo prazo. Na Figura 4.35, as linhas contínuas azul e vermelha mostram a diferença do perfil de desempenho entre a operação sem molhamento (com M igual a 0,10%) e a operação com molhamento total (com M igual a 99,90%). É fundamental frisar que, ao comparar as operações sem e com molhamento, apesar da redução da perda de CH₄ em 75,12% e da perda de C₂₊ em 77,33% – o qual ocorreu devido ao aumento da resistência global de transporte de massa (TM) no processo com molhamento e, conseqüentemente, levou ao acréscimo do fator de separação CO₂/CH₄ em 300,93% – o aumento do efeito de molhamento não deve ser favorecido, uma vez que seu principal impacto foi o aumento da área de membrana em 3.520% que, como resultado, aumenta o investimento destinado a aquisição de bens de capital (CAPEX) da unidade. Por fim, o rendimento – quantidade de gás natural obtido por demanda energética da unidade – permaneceu praticamente constante porque: (i) os cenários foram dimensionados para remover a mesma quantidade de poluente a fim de atingir a meta de 3% em mol de CO₂ e (ii) os principais custos energéticos estão relacionados com as etapas de regeneração e de recompressão para reinjeção que ocorrem após a etapa de absorção no contactor.

A comparação dos indicadores de desempenho das duas unidades permite avaliar o potencial tecnológico entre os contactores por membrana – que ainda se encontram

tram em estágio de pesquisa e desenvolvimento – e o processo de permeação gasosa – que já está estabelecido comercialmente. De acordo com a Figura 4.36, independentemente da porcentagem de molhamento, o contactor teve expressiva vantagem em relação ao fator de separação e as perdas de produto. O fator de separação CO_2/CH_4 do contactor com $\text{M} = 99,9\%$ foi 10.559 vezes maior que o desempenho do permeador com $P_{\text{perm}} = 3 \text{ atm}$ e as perdas de CH_4 e de C_{2+} foram, respectivamente, 104 e 70 vezes menores. Entretanto, a unidade de permeação gasosa – mesmo com maiores perdas – obteve maior rendimento energético, o qual foi em torno de 9 a 14 vezes maior que a unidade de contactores. Isso ocorreu por causa do elevado custo da regeneração do líquido absorvente que aumentou a demanda energética de tal forma que o custo energético total da unidade de contactores foi em torno de 11 a 16 vezes maior que da unidade de permeação. Além disso, mesmo que a desvantagem da demanda energética pudesse ser superada, a viabilidade da tecnologia de contactores ainda está fortemente dependente de melhorias da redução do molhamento dos poros da membrana, uma vez que os resultados apontaram que a área do contactor é menor que a área da permeação apenas se a porcentagem de molhamento puder ser mantida abaixo de 20%. A Figura 4.36 mostra que a área de membrana do contactor com $\text{M} = 0,1\%$ e com $\text{M} = 99,9\%$ foi, respectivamente, 12 vezes menor e 3 vezes maior que a área de membrana do permeador com $P_{\text{perm}} = 3 \text{ atm}$.

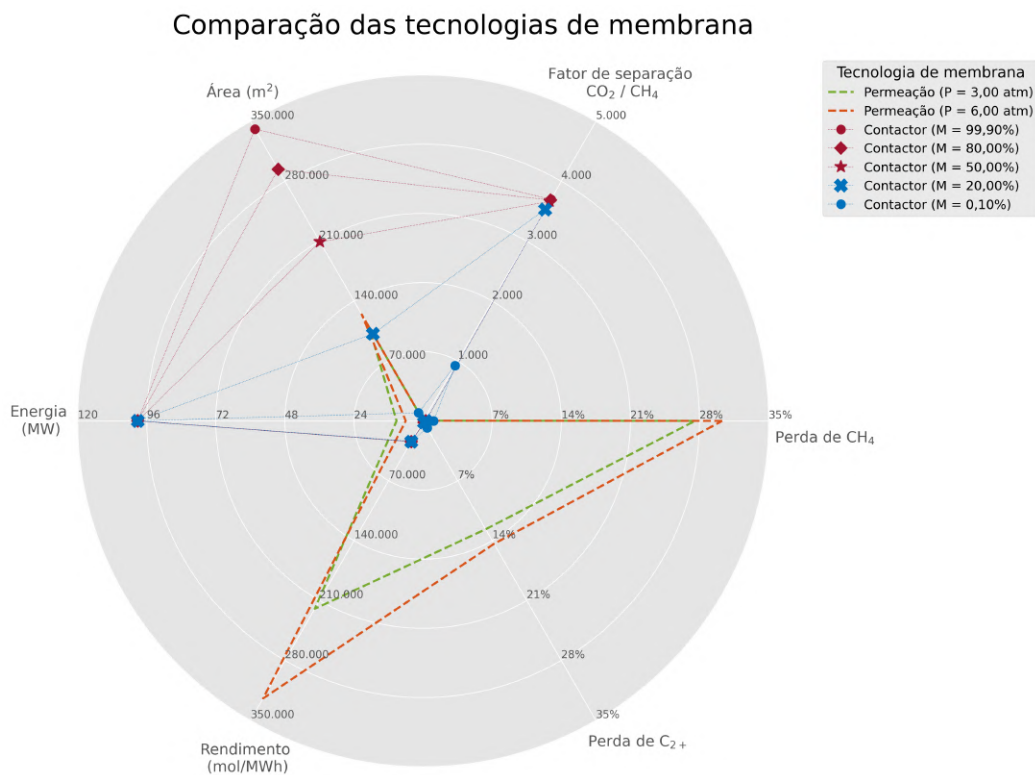


Figura 4.36: Comparação dos indicadores de desempenho das tecnologias de membrana.

Embora a combinação das duas tecnologias de membrana não tenha sido o foco desta dissertação, estudos apontam que essa pode ser uma estratégia viável – dependendo da concentração de CO₂ na alimentação e de outras condições operacionais. Segundo Baker e Lokhandwala [88], a permeação gasosa é, frequentemente, empregado no processamento de gás natural quando a corrente possui alta composição de CO₂ (até 40% em mol) e baixa vazão (até 10 MMSCFD). Enquanto que os sistemas utilizando aminas são, frequentemente, empregados quando a corrente possui baixa composição de CO₂ (entre 2% a 25% em mol) e alta vazão (até 500 MMSCFD). Além disso, os autores [88] ponderam sobre a possibilidade de combinação dos processos quando a corrente tem, simultaneamente, alta composição de CO₂ e alta vazão.

Outra alternativa para melhorar o potencial dos contactores, capaz de reduzir tanto o efeito de molhamento quanto a demanda energética da etapa de regeneração, é a utilização da própria água do mar – um recurso praticamente ilimitado no contexto *offshore* – como líquido absorvente. Além disso, outra linha de pesquisa que recentemente vem sendo explorada na literatura é a substituição das soluções de aminas por líquidos iônicos nos processos de remoção de CO₂ [14, 89–92]. De maneira geral, as soluções de aminas possuem alta pressão de vapor, são corrosivos e necessitam de alta energia para regeneração. Por outro lado, os líquidos iônicos possuem alta solubilidade de CO₂, alta seletividade, baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica – características que os fazem ter cada vez mais destaque como potencial líquido absorvente [14, 90].

Dessa forma, por mais que o processo de contactor por membrana tenha desvantagens, os resultados apontam o seu potencial tecnológico na remoção de CO₂ do gás natural causando perdas ínfimas de hidrocarbonetos mesmo em condição de elevada composição do poluente. Em relação à tecnologia de permeação gasosa, as pesquisas precisam continuar desenvolvendo membranas economicamente viáveis capazes de suportar o efeito de plastificação em condições extremas de alta pressão e alta composição de CO₂. Ao passo que, em relação à tecnologia dos contactores, as pesquisas precisam focar em estratégias de redução do efeito de molhamento dos poros da membrana, seja pelo desenvolvimento de novos materiais ou pelo desenvolvimento de novos líquidos absorventes. Além disso, como a permeação gasosa já se encontra estabelecida comercialmente nas últimas décadas, mais pesquisas precisam avaliar economicamente o uso de contactores em cenários de produção em larga escala.

Capítulo 5

Conclusões e Recomendações

5.1 Conclusões

Nos últimos anos, devido aos alertas de mudanças climáticas e à maior conscientização da importância de políticas de preservação ambiental, o interesse pelo desenvolvimento de processos destinados à captura do poluente CO_2 tem aumentado cada vez mais. As tecnologias não convencionais baseadas em equipamentos de membranas despertaram o interesse do setor industrial por causa da simplicidade de operação, da facilidade de manutenção, do tamanho reduzido dos sistemas e das demais vantagens econômicas quando comparadas às tecnologias convencionais de absorção física, absorção química, adsorção e separação criogênica. Em relação ao cenário brasileiro, o desenvolvimento das tecnologias de membrana para remoção do CO_2 recebeu maior relevância principalmente após as descobertas em 2007 dos reservatórios de pré-sal. Além de possuir uma alta razão de gás por óleo, o gás natural destes reservatórios podem atingir alta composição de CO_2 que, de acordo com o órgão regulador, Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP), precisa ser inferior a 3% em mol para que o gás possa ser comercializado no Brasil.

Desta maneira, devido à relevância do tema tanto para a comunidade científica e para o setor industrial quanto, principalmente, para o setor social, esta dissertação se propôs: (i) a desenvolver e implementar computacionalmente os modelos matemáticos de duas tecnologias não convencionais – a permeação gasosa e o contactor por membrana – e, em seguida, (ii) simular, avaliar e comparar duas unidades de processamento de gás natural utilizando exclusivamente uma das tecnologias de membrana na etapa de remoção do CO_2 . A modelagem dos equipamentos apontou que a remoção do poluente e a perda dos produtos (CH_4 e C_{2+}) estão atrelados a três fatores: (1) a área de membrana; (2.1) a permeância dos componentes – no caso da permeação gasosa; (2.2) a resistência global de transporte de massa (TM) dos componentes – no caso do contactor por membranas e (3) a força motriz dos

componentes.

Em relação ao processo de permeação gasosa, a etapa de estimação dos parâmetros das equações de permeância do CO_2 e CH_4 revelou-se essencial para obtenção de resultados com maior capacidade de representação do processo real, visto que o efeito de plastificação é, atualmente, uma das principais desvantagens comerciais desta tecnologia. As equações utilizadas foram capazes de mensurar o impacto da plastificação em membrana comercial de acetato de celulose e revelaram que em cenários de alta pressão (entre 30 e 60 atm) a permeância do CO_2 e do CH_4 podem apresentar diferentes comportamentos dependendo da quantidade de poluente na corrente de alimentação. Quando a composição molar de CO_2 é maior que 10%, a permeância dos componentes aumenta à medida que a pressão aumenta, todavia, quando a composição molar de CO_2 é menor que 10%, a permeância dos componentes reduz à medida que a pressão aumenta. Dessa maneira, ao considerar a variação da permeância ao longo do comprimento do vaso de separação, foi possível mensurar o impacto que efeito de plastificação do CO_2 é capaz de ocasionar no dimensionamento da unidade de permeação gasosa.

Diversas publicações, como as fontes [29, 32, 34, 36, 37, 41, 42], comumente simplificam o cálculo da permeância e utilizam valores constantes — os quais são obtidos experimentalmente em determinada condição de pressão e composição — a fim de simular o transporte de massa de misturas contendo agentes plastificantes em equipamentos de permeação gasosa. No entanto, esta dissertação avaliou que a utilização desta simplificação pode acarretar no subdimensionamento da unidade de tratamento de gás natural e, além disso, pode levar o modelo a indicar maior perda de produto (CH_4 e C_{2+}) e maior demanda energética. Quando o modelo considera a variação da permeância, a etapa de dimensionamento revela que a plastificação tem maior intensidade nos primeiros módulos onde a quantidade de CO_2 ainda é elevada e próxima da composição de alimentação. Por outro lado, à medida que o poluente é removido, a intensidade da plastificação torna-se cada vez menor, visto que, nos módulos finais a composição do CO_2 é próxima de 3% em mol.

Além disso, a dissertação avaliou a influência que a pressão das correntes tem sobre o dimensionamento da unidade de permeação. A investigação constatou que tanto a redução da pressão da alimentação quanto o aumento da pressão do permeado geram efeitos similares — porém com diferentes magnitudes — no qual ocasionou maior área de membrana e maior perda de produto (CH_4 e C_{2+}). Todavia, a pressão do permeado pode ser considerada como uma variável fundamental para a viabilidade do processo, pois, a variação de 3 atm promoveu redução significativa da demanda energética atrelada a etapa de recompressão e reinjeção do permeado e, ao mesmo tempo, não promoveu aumento expressivo da área de membrana necessária para atingir a composição de 3% em mol de CO_2 .

No que se refere ao processo de contactor por membrana, a principal diferença em relação à permeação gasosa é a forma como a membrana atua no mecanismo de transporte de massa dos componentes da mistura gasosa. Na permeação, a membrana atua como uma barreira seletiva – o qual permite preferencialmente a transferência do poluente da corrente de alta pressão (alimentação) para corrente de baixa pressão (permeado). Por outro lado, no contactor, a membrana atua como um suporte capaz de promover o contato entre a mistura gasosa e determinado líquido absorvente – o qual permite preferencialmente a transferência do poluente por meio do fenômeno de absorção química ou física.

A análise da resistência de TM do processo foi fundamental para indicar quais condições operacionais possuem maior influência sobre o desempenho do equipamento de contactor. As simulações revelaram que as contribuições das resistências da fase gás (\mathbb{R}_G e \mathbb{R}_{MG}) são praticamente inexpressivas quando o módulo opera com molhamento parcial ou total, uma vez que, para porcentagem de molhamento maior que 6,36% a soma de \mathbb{R}_G e \mathbb{R}_{MG} não ultrapassou 2% da resistência global de TM do CO_2 . Em contrapartida, a resistência do líquido no interior dos poros da membrana (\mathbb{R}_{ML}) foi a parcela de maior contribuição, sendo a principal responsável por limitar a remoção do CO_2 , uma vez que (i) foi necessário uma pequena porcentagem de molhamento (\mathbb{M}) igual a 1,98% para igualar a \mathbb{R}_{ML} à resistência da fase líquida (\mathbb{R}_L) e (ii) para porcentagem de molhamento maior que 6,88%, a parcela \mathbb{R}_{ML} já representava mais de 80% da resistência global de TM do CO_2 . Tal resultado corrobora com o fato apresentado na literatura que aponta o molhamento da membrana como a principal desvantagens do contactor. Comparado com o cenário base com \mathbb{M} de 50%, a redução de \mathbb{M} para 0,10% (considerada operação sem molhamento) foi capaz de reduzir a resistência global de TM do CO_2 em 89,792%, enquanto que o aumento de \mathbb{M} para 99,9% (considerada operação com molhamento total) teve a desvantagem de aumentar a resistência global de TM do CO_2 em 129,092%. Conseqüentemente, essas desvantagens gera impacto no dimensionamento da unidade e nos indicadores de desempenho utilizados para comparar as tecnologias. A área necessária da unidade de contactor só foi menor que a área da unidade de permeação quando o molhamento foi mantido abaixo de 20%. Ao aumentar \mathbb{M} de 20% para 99,90%, a área da unidade do contactor aumentou de 101.736 para 341.004 m^2 .

Em relação às condições operacionais, o aumento da concentração de MEA e o aumento da temperatura do líquido absorvente foram as opções que proporcionaram maior redução da resistência global de TM do CO_2 . Além disso, na avaliação do dimensionamento, constatou-se que a influência destas variáveis torna-se cada vez menor à medida que a operação se aproxima do modo sem molhamento. Esses resultados são um indicativo do cenário ótimo que ainda precisa ser confirmado experimentalmente, visto que, embora seja possível avaliar os efeitos das condições

operacionais isoladamente, na prática elas podem ser capazes de interferir no molhamento dos poros.

Outra condição importante avaliada no dimensionamento foi a concentração de CO_2 presente na alimentação do líquido absorvente, representado pela variável adimensional CO_2 *loading*. A etapa de regeneração permite que a solução de MEA(aq) seja reutilizada no processo, entretanto a remoção total do CO_2 do líquido aumentaria consideravelmente a demanda energética da regeneração. Por causa disso, embora o aumento do CO_2 *loading* aumente a área de membrana necessária, o CO_2 não é removido completamente com a finalidade de evitar que a demanda energética total da unidade inviabilizasse o processo.

Ademais, o potencial das tecnologias de membrana no tratamento de gás natural no contexto *offshore* pode ser mensurado a partir da comparação dos indicadores de desempenho. Devido ao efeito de plastificação, a permeação teve perdas de CH_4 e de C_{2+} em torno de, respectivamente, 28,56% e 13,28%. Já no contactor, como o mecanismo de separação envolve absorção dos componentes, a perda de produto atingiu valores ínfimos e menores que 1,06% para o CH_4 e 0,798% para o C_{2+} , o que, por consequência, fizeram que o fator de separação CO_2/CH_4 do contactor chegasse a ser 263 a 10.559 vezes maior que o da permeação. Em relação à demanda energética, devido à necessidade da etapa de regeneração do líquido, a demanda da unidade de contactor foi em torno de 11 a 16 vezes maior que da unidade de permeação e, conseqüentemente, isso levou a unidade de permeação a ter rendimento de 9 a 14 vezes maior que o rendimento do contactor. Por fim, o controle do efeito de molhamento mostrou-se fundamental para que a área de membrana da unidade de contactor seja menor que a da unidade de permeação, visto que, com \bar{M} igual a 0,1% a área do contactor foi 12 vezes menor que a da permeação e com \bar{M} igual a 99,9% a área do contactor foi 3 vezes maior.

Portanto, após a avaliação das duas tecnologias de membranas, os resultados apontaram o potencial tecnológico dos contactores que, embora tenham determinadas desvantagens, são capazes de remover o CO_2 do gás natural com perdas ínfimas de hidrocarbonetos mesmo em condição de elevada composição do poluente. No contexto atual, embora a permeação gasosa já tenha maior maturidade comercial, as pesquisas precisam continuar desenvolvendo membranas que sejam economicamente viáveis e capazes de suportar o efeito de plastificação em condições extremas de alta pressão e alta composição de CO_2 . No que se refere à tecnologia dos contactores, as pesquisas precisam desenvolver estratégias para reduzir o efeito de molhamento dos poros da membrana, seja pela utilização de novos materiais ou pelo desenvolvimento de novos líquidos absorventes. Além disso, como os contactores ainda se encontram em estágio de pesquisa e desenvolvimento, um maior número de estudos precisam ser realizados para avaliar economicamente o uso de contactores em cenários de

produção em larga escala.

5.2 Recomendações para trabalhos futuros

- Avaliar o impacto da composição de CO₂ na alimentação do gás natural;
- Avaliar o uso de outros líquidos absorventes como a água do mar – devido à sua abundância no cenário *offshore* – e os líquidos iônicos – devido ao seu promissor potencial comparado com as soluções de aminas;
- Realizar a modelagem e simulação da unidade de contactores voltada para regeneração do líquido absorvente;
- Realizar a avaliação tecno-econômica da unidade de contactor por membrana;
- Avaliar a combinação das duas tecnologias de membrana;
- Avaliar o uso da tecnologia de contactor por membrana em cenários de produção em larga escala.

Referências Bibliográficas

- [1] DE SANTANA ARAUJO, S. C., DE SOUZA PONTES, C., DANILOW, R. Z., et al. *Estudo sobre o Aproveitamento do Gás Natural do Pré-Sal*. Rio de Janeiro, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil), 2020. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/arquivos/estudos/aproveitamento-gn-pre-sal.pdf>>. Acessado em 30 de maio de 2020.
- [2] ANEEL. *Atlas de energia elétrica do Brasil*. 3 ed. Brasília, Agência Nacional de Energia Elétrica (Brasil), 2018. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/49034/mod_resource/content/1/atlas3ed.pdf>. Acessado em 31 de maio de 2020.
- [3] ANP. *Gás Natural Não-Convencional*. Rio de Janeiro, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil), 2010. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/images/movimentacao-estocagem-comercializacao/transporte-gas-natural/estudos-notas-tecnicas/nota-tecnica-09-2010.pdf>>. Acessado em 30 de maio de 2020.
- [4] WIKIMEDIA. “File: File:GasDepositDiagram.jpg — Wikimedia Commons{,} the free media repository”. fev. 2010. Disponível em: <<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:GasDepositDiagram.jpg>>. US Energy Information Administration. Acessado em 30 de maio de 2020.
- [5] IEA. *Data and statistics*. International Energy Agency, 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/data-and-statistics>>. Acessado em 05 de janeiro de 2021.
- [6] TEIXEIRA, J. P. B. *Gas natural o energetico mais competitivo*. Rio de Janeiro, PoD Editora, 2015.
- [7] BEN. *Séries Históricas Completas*. Balanço Energético Nacional, 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/>>

BEN-Series-Historicas-Completas>. Acessado em 07 de janeiro de 2021.

- [8] ANP. *Gás Natural*. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/gas-natural>>. Acessado em 07 de janeiro de 2021.
- [9] ANP. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2019*. Rio de Janeiro, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil), 2019. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2019>>. Acessado em 30 de maio de 2020.
- [10] HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R. *Processos de separação por membranas*. Escola piloto em engenharia química. E-papers, 2006.
- [11] BAKER, R. W. *Membrane Technology and Applications*. Wiley, 2012.
- [12] SENGUPTA, A., SIRKAR, K. K. “Analysis and design of membrane permeators for gas separation”. In: Noble, R. D., Stern, S. A. (Eds.), *Membrane Science and Technology*, v. 2, *Membrane Science and Technology*, cap. 11, pp. 499–552, Elsevier, 1995.
- [13] STRATHMANN, H. “Membrane separation processes: Current relevance and future opportunities”, *AIChE Journal*, v. 47, n. 5, pp. 1077–1087, 2001.
- [14] SIAGIAN, U. W. R., RAKSAJATI, A., HIMMA, N. F., et al. “Membrane-based carbon capture technologies: Membrane gas separation vs. membrane contactor”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 67, pp. 172–195, 2019.
- [15] MARKETSandMARKETS. *Membranes Market by Type (Polymeric, Ceramics), Technology (RO, UF, MF, NF, Pervaporation, Gas Separation), Application (Water & Wastewater Treatment, Food & Beverage, Medical & Pharmaceutical, Industrial Gas Processing), Region - Global Forecast to 2021*. Relatório técnico, MarketsandMarkets, 2017.
- [16] HANFT, S. *Membrane Technology for Liquid and Gas Separations*. Relatório Técnico MST041F, BCC Research, 2013.
- [17] BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de transporte*. Grupo Gen - LTC, 2004.

- [18] JOSHI, M., ADAK, B., BUTOLA, B. S. “Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: A review on synthesis, characterization and potential applications”, *Progress in Materials Science*, v. 97, pp. 230–282, 2018.
- [19] SHIEH, J.-J., CHUNG, T.-S., PAUL, D. R. “Study on multi-layer composite hollow fiber membranes for gas separation”, *Chemical Engineering Science*, v. 54, n. 5, pp. 675–684, 1999.
- [20] LILLEPÄRG, J., BREITENKAMP, S., SHISHATSKIY, S., et al. “Characteristics of Gas Permeation Behaviour in Multilayer Thin Film Composite Membranes for CO₂ Separation”, *Membranes*, v. 9, n. 2, 2019.
- [21] WELLER, S., STEINER, W. A. “Separation of Gases by Fractional Permeation through Membranes”, *Journal of Applied Physics*, v. 21, n. 4, pp. 279–283, 1950.
- [22] STERN, S. A., SINCLAIR, T. F., GAREIS, P. J., et al. “Helium recovery by permeation”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 57, n. 2, pp. 49–60, 1965.
- [23] WALAWENDER, W. P., STERN, S. A. “Analysis of Membrane Separation Parameters. II. Counter-current and Cocurrent Flow in a Single Permeation Stage”, *Separation Science*, v. 7, n. 5, pp. 553–584, 1972.
- [24] STERN, S. A., WANG, S. C. “Countercurrent and cocurrent gas separation in a permeation stage. Comparison of computation methods”, *Journal of Membrane Science*, v. 4, pp. 141–148, 1978.
- [25] BLAISDELL, C. T., KAMMERMEYER, K. “Counter-current and co-current gas separation”, *Chemical Engineering Science*, v. 28, n. 6, pp. 1249–1255, 1973.
- [26] SHINDO, Y., HAKUTA, T., YOSHITOME, H., et al. “Calculation Methods for Multicomponent Gas Separation by Permeation”, *Separation Science and Technology*, v. 20, n. 5-6, pp. 445–459, 1985.
- [27] BANSAL, R., JAIN, V., GUPTA, S. K. “Analysis of Separation of Multicomponent Mixtures across Membranes in a Single Permeation Unit”, *Separation Science and Technology*, v. 30, n. 14, pp. 2891–2916, 1995.
- [28] MCCANDLESS, F. P. “Iterative solution of multicomponent permeator model equations”, *Journal of Membrane Science*, v. 48, n. 1, pp. 115–122, 1990.

- [29] PAN, C. Y. “Gas separation by high-flux, asymmetric hollow-fiber membrane”, *AIChE Journal*, v. 32, n. 12, pp. 2020–2027, 1986.
- [30] HARAYA, K., OBATA, K., HAKUTA, T., et al. “Performance of Gas Separator with High-Flux Polyimide Hollow Fiber Membrane”, *Separation Science and Technology*, v. 23, n. 4-5, pp. 305–319, 1988.
- [31] KOVVALI, A. S., VEMURY, S., KROVVIDI, K. R., et al. “Models and analyses of membrane gas permeators”, *Journal of Membrane Science*, v. 73, n. 1, pp. 1–23, 1992.
- [32] COKER, D. T., FREEMAN, B. D., FLEMING, G. K. “Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors”, *AIChE Journal*, v. 44, n. 6, pp. 1289–1302, jun. 1998.
- [33] COKER, D. T., ALLEN, T., FREEMAN, B. D., et al. “Nonisothermal model for gas separation hollow-fiber membranes”, *AIChE Journal*, v. 45, n. 7, pp. 1451–1468, jul. 1999.
- [34] CHU, Y., LINDBRÅTHEN, A., LEI, L., et al. “Mathematical modeling and process parametric study of CO₂ removal from natural gas by hollow fiber membranes”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 148, pp. 45–55, 2019.
- [35] KHALILPOUR, R., ABBAS, A., LAI, Z., et al. “Modeling and parametric analysis of hollow fiber membrane system for carbon capture from multicomponent flue gas”, *AIChE Journal*, v. 58, n. 5, pp. 1550–1561, 2012.
- [36] SHAMSABADI, A. A., KARGARI, A., FARSHADPOUR, F., et al. “Mathematical Modeling of CO₂/CH₄ Separation by Hollow Fiber Membrane Module Using Finite Difference Method”, *Journal of Membrane and Separation Technology*, v. 1, n. 1, pp. 19–29, 2012.
- [37] LOCK, S. S. M., LAU, K. K., AHMAD, F., et al. “Modeling, simulation and economic analysis of CO₂ capture from natural gas using cocurrent, countercurrent and radial crossflow hollow fiber membrane”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 36, pp. 114–134, 2015.
- [38] JUDD, S., JUDD, C. “Chapter 2 - Fundamentals”. In: *The MBR Book (Second Edition)*, second edition ed., Butterworth-Heinemann, pp. 55–207, 2011.
- [39] RAMASUBRAMANIAN, K., VERWEIJ, H., WINSTON HO, W. S. “Membrane processes for carbon capture from coal-fired power plant flue gas:

A modeling and cost study”, *Journal of Membrane Science*, v. 421-422, pp. 299–310, 2012.

- [40] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. “Péclet number — Wikipedia, The Free Encyclopedia”. 2022. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Pclet_number&oldid=1119265122>. Acessado em 22 de janeiro de 2023.
- [41] KUNDU, P. K., CHAKMA, A., FENG, X. “Modelling of multicomponent gas separation with asymmetric hollow fibre membranes – methane enrichment from biogas”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, n. 6, pp. 1092–1102, 2013.
- [42] KATOH, T., TOKUMURA, M., YOSHIKAWA, H., et al. “Dynamic simulation of multicomponent gas separation by hollow-fiber membrane module: Nonideal mixing flows in permeate and residue sides using the tanks-in-series model”, *Separation and Purification Technology*, v. 76, n. 3, pp. 362–372, 2011.
- [43] MAKARUK, A., HARASEK, M. “Numerical algorithm for modelling multicomponent multipermeator systems”, *Journal of Membrane Science*, v. 344, n. 1-2, pp. 258–265, 2009.
- [44] SABERI, M., HASHEMIFARD, S. A., DADKHAH, A. A. “Modeling of CO₂/CH₄ gas mixture permeation and CO₂ induced plasticization through an asymmetric cellulose acetate membrane”, *RSC Advances*, v. 6, 2016.
- [45] SABERI, M., DADKHAH, A. A., HASHEMIFARD, S. A. “Modeling of simultaneous competitive mixed gas permeation and CO₂ induced plasticization in glassy polymers”, *Journal of Membrane Science*, v. 499, 2016.
- [46] PAUL, D. R. “Dual Mode Sorption Model”. In: Drioli, E., Giorno, L. (Eds.), *Encyclopedia of Membranes*, pp. 1–2, Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [47] DA MOTTA, C. S. *Modelagem, simulação e otimização da separação de CO₂ do gás natural por permeação de gases*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2017.
- [48] BHIDE, B. D., STERN, S. A. “Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions”, *Journal of Membrane Science*, v. 81, n. 3, pp. 209–237, 1993.

- [49] DE OLIVEIRA ARINELLI, L. *Modeling of natural gas processing operations: multiphase and multi-reactive sound speed, supersonic separator and membrane permeation*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2019.
- [50] MALISKA, C. R. *Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional*. Livros Tecnicos e Cientificos, 2004.
- [51] CERVEIRA, G. S. *Remoção de CO₂ do biogás por permeação em membranas*. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2016.
- [52] MCCOLLUM, D. L., OGDEN, J. M. *Techno-Economic Models for Carbon Dioxide Compression, Transport, and Storage & Correlations for Estimating Carbon Dioxide Density and Viscosity*. Relatório técnico, University of California, Davis - Institute of Transportation Studies, 2006.
- [53] SURI, R. *CO₂ Compression for Capture-Enabled Power Systems*. Tese de Mestrado, Massachusetts Institute of Technology, 2009.
- [54] HAO, J., RICE, P. A., STERN, S. A. “Upgrading low-quality natural gas with H₂S- and CO₂-selective polymer membranes: Part II. Process design, economics, and sensitivity study of membrane stages with recycle streams”, *Journal of Membrane Science*, v. 320, n. 1, pp. 108–122, 2008.
- [55] ALI, H., ELDRUP, N. H., NORMANN, F., et al. “Cost Estimation of CO₂ Absorption Plants for CO₂ Mitigation – Method and Assumptions”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 88, pp. 10–23, 2019.
- [56] SIPÖCZ, N., TOBIESEN, F. A. “Natural gas combined cycle power plants with CO₂ capture – Opportunities to reduce cost”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 7, pp. 98–106, 2012.
- [57] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. “Student’s t-distribution — Wikipedia, The Free Encyclopedia”. 2022. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Student%27s_t-distribution&oldid=1109564319>. Acessado em 13 de setembro de 2022.
- [58] HUSSAIN, A., HÄGG, M.-B. “A feasibility study of CO₂ capture from flue gas by a facilitated transport membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 359, n. 1, pp. 140–148, 2010.
- [59] CHABANON, E., FAVRE, E. *3.9 Membranes Contactors for Intensified Gas-Liquid Absorption Processes*, v. 3. 2017.

- [60] LV, Y., YU, X., TU, S.-T., et al. “Experimental studies on simultaneous removal of CO₂ and SO₂ in a polypropylene hollow fiber membrane contactor”, *Applied Energy*, v. 97, pp. 283–288, 2012.
- [61] ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., WANG, R. “Separation of CO₂ from CH₄ by using gas-liquid membrane contacting process”, *Journal of Membrane Science*, v. 304, pp. 163–172, out. 2007.
- [62] RIVERO, J. R., PANAGAKOS, G., LIEBER, A., et al. “Hollow fiber membrane contactors for post-combustion carbon capture: A review of modeling approaches”, *Membranes*, v. 10, n. 12, pp. 1–35, 2020.
- [63] WANG, R., LI, D. F., LIANG, D. T. “Modeling of CO₂ capture by three typical amine solutions in hollow fiber membrane contactors”, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 43, n. 7, pp. 849–856, 2004.
- [64] CAO, F., GAO, H., LING, H., et al. “Theoretical modeling of the mass transfer performance of CO₂ absorption into DEAB solution in hollow fiber membrane contactor”, *Journal of Membrane Science*, v. 593, n. September 2019, pp. 117439, 2020.
- [65] DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., CHAKMA, A. “Using polypropylene and polytetrafluoroethylene membranes in a membrane contactor for CO₂ absorption”, *Journal of Membrane Science*, v. 277, n. 1, pp. 99–107, 2006.
- [66] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. “Sherwood number — Wikipedia, The Free Encyclopedia”. 2021. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Sherwood_number&oldid=1026057936>. Acessado em 05 de setembro de 2022.
- [67] FOX, R. W., MCDONALD, A. T., PRITCHARD, P. J. *Introdução à mecânica dos fluidos*. Grupo Gen - LTC, 2010.
- [68] GABELMAN, A., HWANG, S. T. “Hollow fiber membrane contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 159, n. 1-2, pp. 61–106, 1999.
- [69] RONGWONG, W., ASSABUMRUNGRAT, S., JIRARATANANON, R. “Rate based modeling for CO₂ absorption using monoethanolamine solution in a hollow fiber membrane contactor”, *Journal of Membrane Science*, v. 429, pp. 396–408, 2013.

- [70] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. “Schmidt number — Wikipedia, The Free Encyclopedia”. 2022. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Schmidt_number&oldid=1095655448>. Acessado em 05 de setembro de 2022.
- [71] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. “Reynolds number — Wikipedia, The Free Encyclopedia”. 2022. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Reynolds_number&oldid=1108469212>. Acessado em 05 de setembro de 2022.
- [72] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS. “Graetz number — Wikipedia, The Free Encyclopedia”. 2013. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Graetz_number&oldid=561433000>. Acessado em 05 de setembro de 2022.
- [73] KHAISRI, S., DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., et al. “A mathematical model for gas absorption membrane contactors that studies the effect of partially wetted membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 347, n. 1-2, pp. 228–239, 2010.
- [74] HOFF, K. A. *Modeling and experimental study of carbon dioxide absorption in a membrane contactor*. Tese de Mestrado, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), mar. 2003.
- [75] AUSTGEN, D. M., ROCHELLE, G. T., PENG, X., et al. “Model of vapor-liquid equilibria for aqueous acid gas-alkanolamine systems using the electrolyte-NRTL equation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 28, n. 7, pp. 1060–1073, 1989.
- [76] FAIZ, R., AL-MARZOUQI, M. “Mathematical modeling for the simultaneous absorption of CO₂ and H₂S using MEA in hollow fiber membrane contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 342, n. 1, pp. 269–278, 2009.
- [77] FANG, M., WANG, Z., YAN, S., et al. “CO₂ desorption from rich alkanolamine solution by using membrane vacuum regeneration technology”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 9, pp. 507–521, 2012.
- [78] DINCA, C. “Comparative Analyses of Primary and Secondary Amines for CO₂ Chemical Process Capture in a CFBC Pilot Installation”, *Journal of Clean Energy Technologies*, pp. 228–233, 2013.
- [79] PING YAN, S., FANG, M.-X., ZHANG, W.-F., et al. “Experimental study on the separation of CO₂ from flue gas using hollow fiber membrane contac-

- tors without wetting”, *Fuel Processing Technology*, v. 88, n. 5, pp. 501–511, 2007.
- [80] MANSOURIZADEH, A., ISMAIL, A. F., MATSUURA, T. “Effect of operating conditions on the physical and chemical CO₂ absorption through the PVDF hollow fiber membrane contactor”, *Journal of Membrane Science*, v. 353, n. 1, pp. 192–200, 2010.
- [81] GOYAL, N., SUMAN, S., GUPTA, S. K. “Mathematical modeling of CO₂ separation from gaseous-mixture using a Hollow-Fiber Membrane Module: Physical mechanism and influence of partial-wetting”, *Journal of Membrane Science*, v. 474, pp. 64–82, 2015.
- [82] LU, J.-G., ZHENG, Y.-F., CHENG, M.-D. “Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption”, *Journal of Membrane Science*, v. 308, n. 1, pp. 180–190, 2008.
- [83] MAVROUDI, M., KALDIS, S. P., SAKELLAROPOULOS, G. P. “Reduction of CO₂ emissions by a membrane contacting process”, *Fuel*, v. 82, n. 15, pp. 2153–2159, 2003. The 4th UK Meeting on Coal Research and its Applications.
- [84] SOHRABI, M. R., MARJANI, A., MORADI, S., et al. “Mathematical modeling and numerical simulation of CO₂ transport through hollow-fiber membranes”, *Applied Mathematical Modelling*, v. 35, n. 1, pp. 174–188, 2011.
- [85] SHIRAZIAN, S., MARJANI, A., REZAKAZEMI, M. “Separation of CO₂ by single and mixed aqueous amine solvents in membrane contactors: fluid flow and mass transfer modeling”, *Engineering with Computers*, , n. 28, pp. 189–198, 2012.
- [86] ZHANG, Z., CHEN, F., REZAKAZEMI, M., et al. “Modeling of a CO₂-piperazine-membrane absorption system”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 131, pp. 375–384, 2018.
- [87] ZHANG, N., PAN, Z., ZHANG, L., et al. “Decarburization characteristics of coalbed methane by membrane separation technology”, *Fuel*, v. 242, pp. 470–478, 2019.
- [88] BAKER, R. W., LOKHANDWALA, K. “Teste”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, n. 7, pp. 2109–2121, 2008.

- [89] DAI, Z., NOBLE, R. D., GIN, D. L., et al. “Combination of ionic liquids with membrane technology: A new approach for CO₂ separation”, *Journal of Membrane Science*, v. 497, pp. 1–20, 2016.
- [90] BABAMOHAMMADI, S., SHAMIRI, A., AROUA, M. K. “A review of CO₂ capture by absorption in ionic liquid-based solvents”, *Reviews in Chemical Engineering*, v. 31, n. 4, pp. 383–412, 2015.
- [91] KIM, S., SCHOLES, C. A., HEATH, D. E., et al. “Gas-liquid membrane contactors for carbon dioxide separation: A review”, *Chemical Engineering Journal*, v. 411, 2021.
- [92] TAY, W. H., LAU, K. K., LAI, L. S., et al. “Current development and challenges in the intensified absorption technology for natural gas purification at offshore condition”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 71, 2019.
- [93] *VRTherm – Manual do Usuário*, out. 2008.
- [94] REID, R. C., SHERWOOD, T. K., STREET, R. E. *The Properties of Gases and Liquids*, v. 12. McGraw-Hill Education, 1959.
- [95] DAUBERT, T. E. “Evaluated equation forms for correlating thermodynamic and transport properties with temperature”, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 37, n. 8, pp. 3260–3267, 1998.
- [96] KO, J. J., TSAI, T. C., LIN, C. Y., et al. “Diffusivity of nitrous oxide in aqueous alkanolamine solutions”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 46, n. 1, pp. 160–165, 2001.
- [97] VERSTEEG, G. F., VAN SWAAL, W. P. M. “Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, N₂O) in Aqueous Alkanolamine Solutions”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 33, n. 1, pp. 29–34, 1988.
- [98] BROWNING, G. J., WEILAND, R. H. “Physical Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Alkanolamines via Nitrous Oxide Analogy”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 39, n. 4, pp. 817–822, 1994.
- [99] PENTTILÄ, A., DELL’ERA, C., UUSI-KYYNY, P., et al. “The Henry’s law constant of N₂O and CO₂ in aqueous binary and ternary amine solutions (MEA, DEA, DIPA, MDEA, and AMP)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 311, n. 1, pp. 59–66, 2011.

- [100] SNIJDER, E. D., TE RIELE, M. J. M., VERSTEEG, G. F., et al. “Diffusion Coefficients of Several Aqueous Alkanolamine Solutions”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 38, n. 3, pp. 475–480, 1993.
- [101] LI, L., BURNS, R. C., MAEDER, M., et al. “The determination of the Henry’s Coefficient of reactive gases – An example of CO₂ in aqueous solutions of monoethanolamine (MEA)”, *Chemical Engineering Science*, v. 173, pp. 474–482, 2017.
- [102] SANDER, R. “NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69”. cap. Henry’s Law Constants, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, EUA. Disponível em: <<https://doi.org/10.18434/T4D303>>. Acessado em 06 de setembro de 2022.
- [103] HINES, A. L., MADDIX, R. N. *Mass Transfer Fundamentals and applications*. Prentice Hall PTR, 1985. Capítulo 2: Diffusion Coefficients.

Apêndice A

Propriedades do sistema

A.1 Volume molar de mistura gasosa

Os cálculos descritos neste apêndice têm como base o procedimento presente no manual do *plugin* VRTherm [93] o qual foi utilizado na implementação dos modelos. O volume molar de uma mistura gasosa composta por n componentes pode ser definida como uma função que depende da pressão, da temperatura, do volume molar dos componentes puros e da composição da corrente:

$$v_{\text{mist}} = v_{\text{mist}}(P, T, [v_1, v_2, \dots, v_{n-1}, v_n], [x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n])$$

no qual:

- v_{mist} = Volume molar da mistura
- P = Pressão
- T = Temperatura
- v_i = Volume molar do componente i puro
- x_i = Fração molar do componente i

O seu cálculo foi realizado utilizando a equação de Peng-Robinson como o modelo termodinâmico do sistema:

$$P = \frac{R \cdot T}{v_{\text{mist}} - b_{\text{mist}}} - \frac{a_{\text{mist}}}{v_{\text{mist}} \cdot (v_{\text{mist}} + b_{\text{mist}}) + b_{\text{mist}} \cdot (v - b_{\text{mist}})} \quad (\text{A.1})$$

no qual:

- R = Constante universal do gás ideal
- a_{mist} = Parâmetro de atração
- b_{mist} = Parâmetro de repulsão

Os parâmetros a_{mist} e b_{mist} foram determinados pela regra clássica de mistura:

$$a_{\text{mist}} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j a_{ij} \quad (\text{A.2})$$

$$b_{\text{mist}} = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j b_{ij} \quad (\text{A.3})$$

no qual:

- a_{ij} = Parâmetro de atração do par ij
- b_{ij} = Parâmetro de repulsão do par ij

Os parâmetros a_{ij} e b_{ij} foram determinados pela regra de combinação conformal:

$$a_{ij} = \left(\frac{a_i^{N_{ij}} + a_j^{N_{ij}}}{2} \right)^{1/N_{ij}} \quad (\text{A.4})$$

$$b_{ij} = \left(\frac{b_i^{N_{ij}} + b_j^{N_{ij}}}{2} \right)^{1/N_{ij}} \quad (\text{A.5})$$

no qual:

- a_i = Parâmetro de atração de i
- b_i = Parâmetro de repulsão de i
- N_{ij} = Parâmetro N da regra de combinação
- M_{ij} = Parâmetro M da regra de combinação

Os parâmetros foram expressos em termos de propriedades críticas e do fator acêntrico:

$$a_i = \frac{0,45724 \cdot R^2 \cdot T_{c_i}^2}{P_{c_i}} \cdot \left(1 + m_i \cdot \left[1 - \sqrt{T_{r_i}} \right] \right)^2 \quad (\text{A.6})$$

$$m_i = 0,37464 + 1,54226 \cdot \omega_i - 0,26992 \cdot \omega_i^2 \quad (\text{A.7})$$

$$T_{r_i} = \frac{T}{T_{c_i}} \quad (\text{A.8})$$

$$b_i = \frac{0,0778 \cdot R \cdot T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{A.9})$$

no qual:

- T_{c_i} = Temperatura crítica de i
- P_{c_i} = Pressão crítica de i

- T_{r_i} = Temperatura reduzida de i
- ω_i = Fator acêntrico de i

A Tabela A.1 apresenta a temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico dos componentes presentes no gás natural de acordo com a composição utilizada nas simulações desta dissertação.

Tabela A.1: Propriedades dos componentes presente no *plugin* VRTherm

Componente	Temperatura crítica (K)	Pressão crítica (Pa)	Fator acêntrico
CO ₂	304,14	$7,375 \cdot 10^6$	0,239
CH ₄	190,564	$4,599 \cdot 10^6$	0,011
C ₂ H ₆	305,32	$4,872 \cdot 10^6$	0,099
C ₃ H ₈	369,83	$4,248 \cdot 10^6$	0,153
C ₄ H ₁₀	425,12	$3,796 \cdot 10^6$	0,199

A.2 Viscosidade de mistura gasosa

Os cálculos descritos neste apêndice têm como base o procedimento presente no manual do *plugin* VRTherm [93] o qual foi utilizado na implementação dos modelos. A viscosidade dinâmica de uma mistura gasosa composta por n componentes pode ser definida como uma função que depende da temperatura, da viscosidade dinâmica dos componentes puros e da composição da corrente:

$$\mu_{\text{mist}} = \mu_{\text{mist}}(T, [\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}, \mu_n], [x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n])$$

no qual:

- μ_{mist} = Viscosidade dinâmica
- T = Temperatura
- μ_i = Viscosidade dinâmica do componente i puro
- x_i = Fração molar do componente i

O seu cálculo foi realizado utilizando o método de Wilke [94]:

$$\mu_{\text{mist}} = \sum_{i=1}^n \left[\frac{x_i \cdot \mu_i}{\sum_{j=1}^n (x_j \cdot \phi_{ij})} \right] \quad (\text{A.10})$$

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{\frac{1}{4}}\right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{A.11})$$

no qual:

- M_i = Massa molar de i

A viscosidade dinâmica dos componentes puros foram determinados pela seguinte correlação [94, 95]:

$$\mu_i = \frac{1000 \cdot A_i \cdot T^{B_i}}{1 + \frac{C_i}{T} + \frac{D_i}{T^2}} \quad (\text{A.12})$$

no qual:

- A_i, B_i, C_i e D_i = Parâmetros que dependem do componente i

considerando:

- μ_i em centiPoise (cP)
- T em Rankine (R_a)

A Tabela A.2 apresenta os parâmetros A_i, B_i, C_i e D_i dos componentes presentes no gás natural de acordo com a composição utilizada nas simulações desta dissertação. Conforme a faixa de temperatura presente na Tabela A.2, somente o cálculo da viscosidade gasosa do CO_2 puro não abrange a temperatura que foi utilizada nos cenários de simulação desta dissertação. Apesar disso, a Equação A.12 continuou sendo utilizada, uma vez que, a extrapolação para temperatura menor que 350K não apresentou variações bruscas em relação ao perfil do intervalo válido, como pode ser confirmado pela Figura A.1.

Tabela A.2: Parâmetros dos componentes presente no *plugin* VRTherm

Componente	A_i	B_i	C_i	D_i	$T_{\min} (K)$	$T_{\max} (K)$
CO_2	1,639E-006	0,46	522	0	350	2700
CH_4	3,715E-007	0,59	190,3	0	163	1800
C_2H_6	1,737E-007	0,67	178	0	163	1800
C_3H_8	1,67E-007	0,68	322,7	-26.700	154	1800
C_4H_{10}	1,528E-007	0,69	409,9	-47.300	243	1800

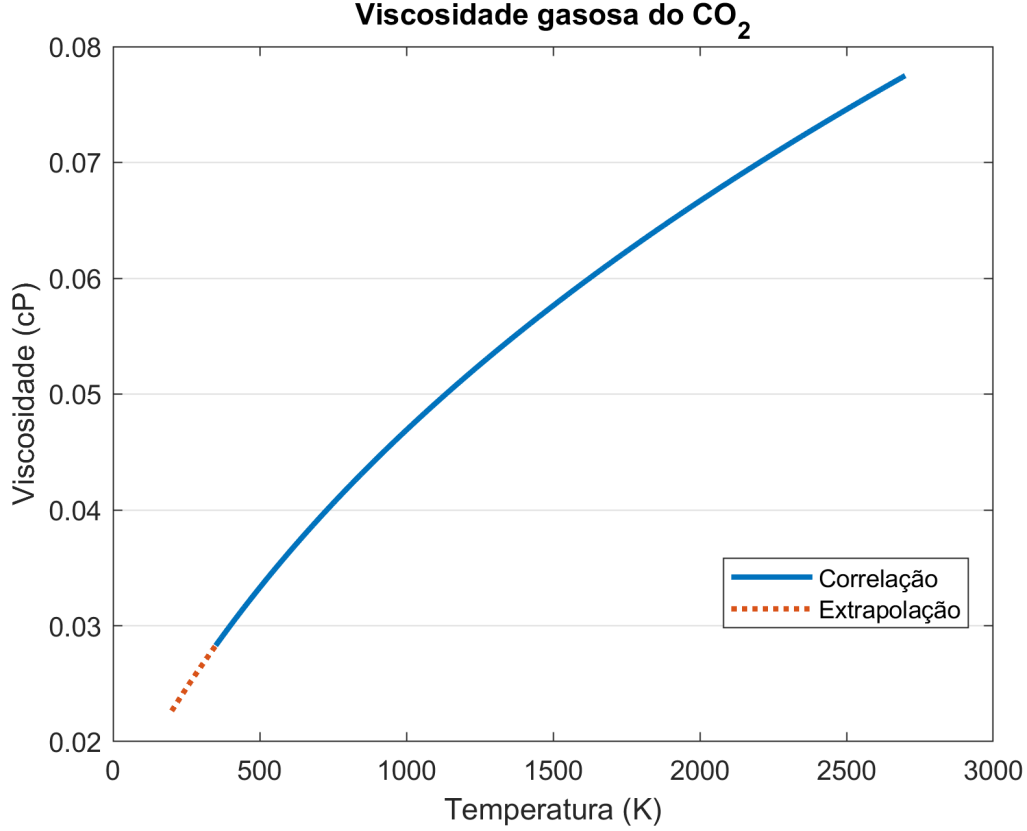


Figura A.1: Cálculo da viscosidade dinâmica do CO₂ puro.

A.3 Difusividade do CO₂ em MEA(aq)

A difusividade do CO₂ em solução aquosa de monoetanolamina ($\mathbb{D}_{\text{CO}_2\text{-MEA}}$) não pode mensurada experimentalmente devido à reação química entre o CO₂ e a amina [96]. Por causa disso, o cálculo do $\mathbb{D}_{\text{CO}_2\text{-MEA}}$ é realizado de maneira indireta pelo procedimento conhecido na literatura como “Analogia do óxido nitroso” [96]:

$$\mathbb{D}_{\text{CO}_2\text{-MEA}} = \mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O-MEA}} \cdot \left(\frac{\mathbb{D}_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}}}{\mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}}} \right) \quad (\text{A.13})$$

no qual:

- $\mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O-H}_2\text{O}}$ = Difusividade do N₂O em H₂O
- $\mathbb{D}_{\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}}$ = Difusividade do CO₂ em H₂O
- $\mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O-MEA}}$ = Difusividade do N₂O em solução aquosa de MEA
- $\mathbb{D}_{\text{CO}_2\text{-MEA}}$ = Difusividade do CO₂ em solução aquosa de MEA

Esta Analogia do óxido nitroso é utilizada porque a molécula de N₂O, além de não reagir com a amina, possui determinadas similaridades com a molécula do CO₂ como: massa molar, volume molar, estrutura molecular e potenciais de Lennard-Jones [97–99]. As difusividades do N₂O e do CO₂ em água podem ser determinadas,

em função da temperatura do sistema, a partir das expressões obtidas por Versteeg e van Swaal por meio de dados experimentais [97]:

$$\mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}} = 5,07 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2371}{T_L}\right) \quad (\text{A.14})$$

no qual:

- T_L = Temperatura do líquido

considerando:

- $288 \leq T_L(K) \leq 353$
- $\mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}}$ em $m^2 \cdot s^{-1}$
- T_L em K

$$\mathbb{D}_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} = 2,35 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2119}{T_L}\right) \quad (\text{A.15})$$

considerando:

- $273 \leq T_L(K) \leq 348$
- $\mathbb{D}_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}}$ em $m^2 \cdot s^{-1}$
- T_L em K

A difusividade do N_2O em solução aquosa de MEA pode ser determinada, em função da temperatura e da concentração de amina no sistema, a partir da seguinte expressão [96]:

$$\mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O}-\text{MEA}} = (a_0 + a_1 \cdot C_{\text{MEA}} + a_2 \cdot C_{\text{MEA}}^2) \cdot \exp\left(\frac{a_3 + a_4 \cdot C_{\text{MEA}}}{T_L}\right) \quad (\text{A.16})$$

considerando:

- $293,15 \leq T_L(K) \leq 313,15$
- $0,5 \leq C_{\text{MEA}}(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \leq 5,0$
- $\mathbb{D}_{\text{N}_2\text{O}-\text{MEA}}$ em $m^2 \cdot s^{-1}$
- C_{MEA} em $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- T_L em K

cujos parâmetros são:

- $a_0 = 5,07 \cdot 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$
- $a_1 = 8,65 \cdot 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1} / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- $a_2 = 2,78 \cdot 10^{-7} m^2 \cdot s^{-1} / \text{mol}^2 \cdot \text{l}^{-2}$
- $a_3 = -2371 K$
- $a_4 = -93,4 K / \text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$

Apesar da interseção da temperatura do líquido das Equações A.14 até A.16 ser de 20 a 40°C, os resultados das simulações presentes nas Seções 4.4 e 4.5, utilizaram T_L entre 15 e 50°C, uma vez que, a extrapolação entre 15 e 20°C e entre 40 e 50°C da Equação A.16 não apresentou uma variação brusca em relação ao perfil do intervalo válido, como pode ser confirmado pela Figura A.2. Além disso, de acordo com a analogia do óxido nitroso (Figura A.3), o aumento da temperatura do líquido provoca um aumento da difusividade do CO_2 , em contrapartida, o aumento da concentração de MEA promove uma redução da difusividade das moléculas de CO_2 livres que não reagiram com a amina em solução aquosa.

Caso a difusividade em outras soluções aquosas de amina seja de interesse do leitor, além de MEA(aq), Ko e colaboradores [96] determinaram os parâmetros a_0 , a_1 , a_2 , a_3 e a_4 da Equação A.16 para as soluções aquosas de dietanolamina (DEA), n-metildietanolamina (MDEA), trietanolamina (TEA), diisopropanolamina (DIPA) e 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP).

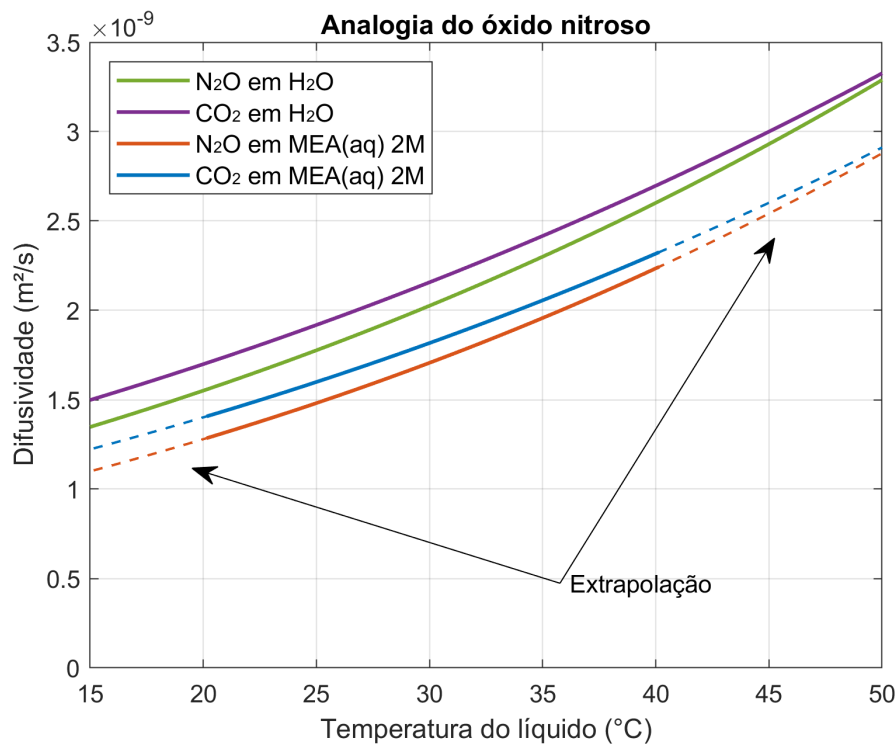


Figura A.2: Difusividade do CO_2 em solução aquosa de monoetanolamina (MEA) calculada pela analogia do óxido nitroso.

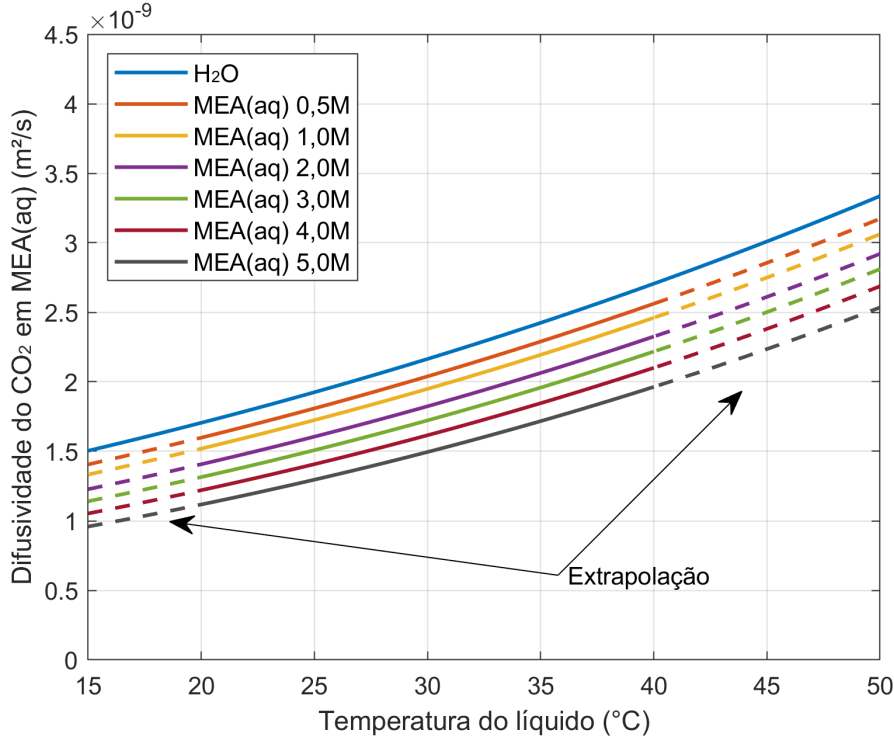


Figura A.3: Difusividade do CO₂ em solução aquosa de monoetanolamina (MEA) com diferentes concentrações e calculada pela analogia do óxido nitroso.

A.4 Difusividade de MEA em MEA(aq)

As difusividades de diversas aminas em solução aquosa foram mensuradas experimentalmente por Snijder e colaboradores [100]. No caso da monoetanolamina (MEA), a difusividade das moléculas de MEA em sua própria solução aquosa pode ser obtida pela seguinte correlação [100]:

$$\mathbb{D}_{\text{MEA-MEA(aq)}} = \exp \left(a_0 + \frac{a_1}{T_L} + a_2 \cdot C_{\text{MEA}} \right) \quad (\text{A.17})$$

no qual:

- $\mathbb{D}_{\text{MEA-MEA(aq)}}$ = Difusividade de MEA em solução aquosa de MEA
- C_{MEA} = Concentração de MEA
- T_L = Temperatura do líquido

considerando:

- $298 \leq T_L(K) \leq 333$
- $43 \leq C_{\text{MEA}}(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}) \leq 5016$
- $\mathbb{D}_{\text{MEA-MEA(aq)}}$ em $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- C_{MEA} em $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
- T_L em K

cujos parâmetros são:

- $a_0 = -13,275$
- $a_1 = -2198,3K$
- $a_2 = -7,8142 \cdot 10^{-5} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$

Apesar da Equação A.17 ser válida para temperatura do líquido entre 25 e 60°C, os resultados das simulações presentes nas Seções 4.4 e 4.5, utilizaram T_L entre 15 e 50°C, uma vez que, a extrapolação entre 15 e 25°C da Equação A.17 não apresentou uma variação brusca em relação ao perfil do intervalo válido, como pode ser confirmado pela Figura A.4.

Caso a difusividade de outras aminas em solução aquosa seja de interesse do leitor, além de MEA(aq), Snijder e colaboradores [100] determinaram os parâmetros a_0 , a_1 e a_2 da Equação A.17 para as soluções aquosas de dietanolamina (DEA), n-metildietanolamina (MDEA) e diisopropanolamina (DIPA).

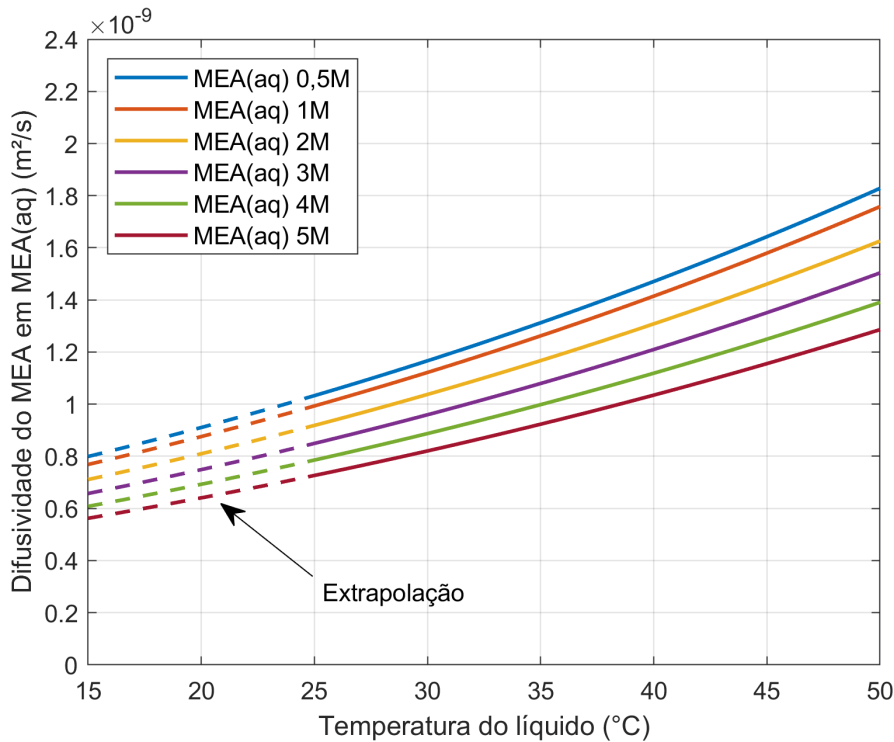


Figura A.4: Difusividade da monoetanolamina (MEA) em solução aquosa de MEA com diferentes concentrações e calculada pela Equação A.17.

A.5 Difusividade dos hidrocarbonetos em H₂O

A difusividade dos hidrocarbonetos no líquido absorvente – solução aquosa de MEA – foi simplificada e considerada igual à difusividade dos hidrocarbonetos em água devido à baixa concentração deles na fase líquida, visto que, não reagem com a amina e sua absorção ocorre de maneira física.

A determinação da difusividade dos hidrocarbonetos – CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₄H₁₀ – diluídos em solução aquosa foi realizada pela técnica de Wilke-Chang, que trata-se de uma correlação amplamente utilizada para determinar a difusividade em sistemas binários cujo soluto está presente em baixas concentrações [94]:

$$\mathbb{D}_{i-H_2O} = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \left(\frac{T_L \cdot \sqrt{\phi_{H_2O} \cdot M_{H_2O}}}{\mu_{H_2O} \cdot \bar{V}_i^{0,6}} \right) \quad (\text{A.18})$$

no qual:

- i = Componentes: $i \in \{\text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8, \text{C}_4\text{H}_{10}\}$
- \mathbb{D}_{i-H_2O} = Difusividade de i em H₂O
- T_L = Temperatura do líquido
- ϕ_{H_2O} = Fator associado ao solvente água e igual a 2,6
- M_{H_2O} = Massa molar da água e igual a 18,01528 g/mol
- μ_{H_2O} = Viscosidade do solvente água
- \bar{V}_i = Volume molar do soluto i na sua temperatura normal de ebulição

considerando:

- \mathbb{D}_{i-H_2O} em $cm^2 \cdot s^{-1}$
- T_L em K
- M_{H_2O} em $g \cdot mol^{-1}$
- μ_{H_2O} em cP
- \bar{V}_i em $cm^3 \cdot mol^{-1}$

Wilke e Chang [94] recomendam que o fator associado ao solvente (ϕ_{H_2O}) seja igual a 2,6 quando a água é o solvente do sistema. Além disso, os valores da temperatura normal de ebulição dos hidrocarbonetos foram obtidos na referência [94] e estão presentes na Tabela A.3. E os valores do volume molar dos hidrocarbonetos na temperatura normal de ebulição (\bar{V}_i) foram obtidos pelo *software* VRTherm utilizando o modelo termodinâmico GERG (2008) e estão presentes na Tabela A.3.

A Figura A.5 apresenta o perfil da difusividade dos hidrocarbonetos no intervalo de temperatura do líquido ($15 \leq T_L \leq 50^\circ\text{C}$) que foi utilizado nas simulações presentes nas Seções 4.4 e 4.5. De acordo com a Figura A.5, a difusividade em água decresce à medida que aumenta a massa molar dos hidrocarbonetos.

Tabela A.3: Propriedades dos hidrocarbonetos CH₄, C₂H₆, C₃H₈ e C₄H₁₀

Hidrocarboneto	Temperatura normal de ebulição (K) [94]	Volume molar (cm ³ /mol) na temperatura normal de ebulição ^{*1}
CH ₄	111,66	8.567,22
C ₂ H ₆	184,55	14.250,20
C ₃ H ₈	231,02	17.818,5
C ₄ H ₁₀	272,66	20.946,50

^{*1} O volume molar de cada hidrocarboneto foi obtido pelo *software* VRTherm utilizando o modelo termodinâmico GERG (2008) e a temperatura normal de ebulição presente na referência [94].

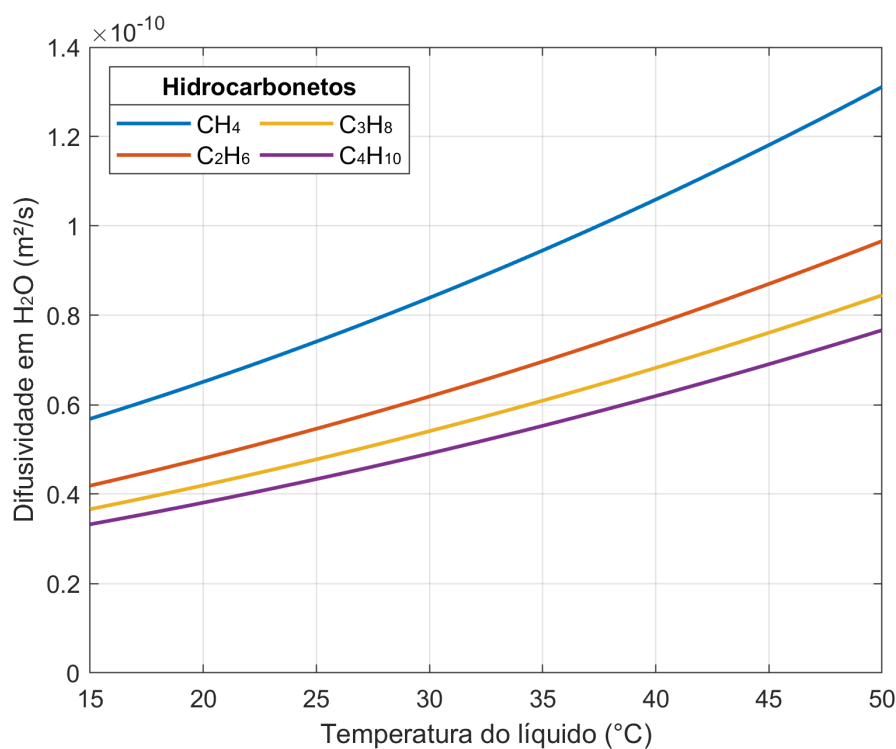


Figura A.5: Difusividade dos hidrocarbonetos em H₂O calculada pela Equação A.18.

A.6 Constante de Henry do CO₂

A constante de Henry é um fator de proporcionalidade que relaciona linearmente a pressão parcial de determinado componente i na fase gás e a concentração de i dissolvido na fase líquida em equilíbrio:

$$C_i = H_i \cdot p_i \quad (\text{A.19})$$

no qual:

- H_i = Constante de Henry do componente i
- C_i = Concentração de i na fase líquida
- p_i = Pressão parcial de i na fase gás

Essa propriedade é fundamental na simulação de equipamentos, como colunas de absorção e contactores por membrana, que envolvem a absorção química na remoção do CO_2 . Uma das maneiras de determinar a constante de Henry do CO_2 em soluções aquosas de amina é por meio da Analogia do óxido nitroso, o qual foi utilizada no Apêndice A.3 para calcular a difusividade do CO_2 em MEA(aq). Todavia, este método apresenta algumas limitações dependendo: (i) da amina utilizada; (ii) da concentração total de amina e (iii) da concentração total de CO_2 [101]. Além disso, o resultado da análise de sensibilidade realizada por Rongwong e colaboradores [69] apontou que, dentre os parâmetros que afetam o valor do coeficiente global de transferência de massa (TM) do CO_2 em módulos de contactores de membrana, a constante de Henry foi o que apresentou o maior impacto, no qual um aumento de 20% de $H_{\text{CO}_2\text{-MEA(aq)}}$ foi responsável por reduzir o fluxo transmembrana de CO_2 em 10,94%, 16,23% e 16,30%, respectivamente, para os cenários sem molhamento, com 20% de molhamento e com 40% de molhamento.

Portanto, por causa das limitações da Analogia do óxido nitroso e do impacto da constante de Henry no coeficiente global de TM do CO_2 , outra metodologia foi utilizada. Li e colaboradores [101] – a partir de: (i) medidas experimentais do equilíbrio líquido-vapor do sistema MEA– CO_2 – H_2O ; (ii) dados presentes na literatura das constantes de equilíbrio e de protonação das reações que ocorrem em solução; (iii) estimativa do coeficiente de atividade das espécies iônicas pela equação de Davis – obtiveram uma função polinomial de 10 parâmetros que relaciona a constante de Henry do CO_2 no sistema MEA– CO_2 – H_2O com a temperatura do sistema, concentração total de MEA e concentração total de CO_2 . Uma adaptação da expressão foi utilizada nesta dissertação, uma vez que, por convenção, os autores [101] definiram H_i como o inverso da Equação A.19, ou seja, $p_i = H_i \cdot C_i$. Dessa forma, a seguinte expressão foi utilizada no modelo desta dissertação:

$$\begin{aligned}
 H_{\text{CO}_2\text{-MEA(aq)}} = 1 / [& \exp (a_0 \cdot T_L^2 + a_1 \cdot T_L + a_2 \cdot C_{\text{CO}_2}^2 + a_3 \cdot C_{\text{CO}_2} \\
 & + a_4 \cdot C_{\text{MEA}}^2 + a_5 \cdot C_{\text{MEA}} + a_6 \cdot T_L \cdot C_{\text{CO}_2} \quad (\text{A.20}) \\
 & + a_7 \cdot T_L \cdot C_{\text{MEA}} + a_8 \cdot C_{\text{CO}_2} \cdot C_{\text{MEA}} + a_9)]
 \end{aligned}$$

no qual:

- $H_{\text{CO}_2\text{-MEA(aq)}}$ = Constante de Henry do CO_2 em MEA(aq)

- C_{MEA} = Concentração total de MEA
- C_{CO_2} = Concentração total de CO_2
- T_L = Temperatura do líquido

considerando:

- $25 \leq T_L(^{\circ}\text{C}) \leq 120$
- $0 \leq C_{\text{MEA}}(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}) \leq 12$
- $0 \leq \text{mol CO}_2/\text{mol MEA} \leq 1$
- $H_{\text{CO}_2\text{-MEA(aq)}}$ em $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$
- C_{MEA} em $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$
- T_L em $^{\circ}\text{C}$

cujos parâmetros são:

- $a_0 = -9,441\text{E}-05$
- $a_1 = 2,311\text{E}-02$
- $a_2 = 4,042\text{E}-01$
- $a_3 = -1,325$
- $a_4 = 4,220\text{E}-02$
- $a_5 = -5,464\text{E}-02$
- $a_6 = 1,310\text{E}-02$
- $a_7 = -2,887\text{E}-03$
- $a_8 = -2,234\text{E}-01$
- $a_9 = 7,711$

As Figuras A.6a até A.6c descrevem o perfil da constante de Henry do CO_2 em MEA(aq) ao variar simultaneamente: (i) T_L e C_{MEA} ; (ii) T_L e C_{CO_2} ; (iii) C_{MEA} e C_{CO_2} . De acordo com a Figura A.6a, o aumento da temperatura do líquido leva a redução da solubilidade do CO_2 enquanto que, em relação à concentração total de MEA, a solubilidade do CO_2 apresenta um ponto de máximo. Além disso, de acordo com as Figuras A.6b e A.6c, na região de concentração total de CO_2 entre 0 e 0,3M, quanto maior a concentração de CO_2 , maior é a solubilidade do CO_2 .

Apesar da Equação A.20 ser válida para temperatura do líquido entre 25 e 120 $^{\circ}\text{C}$, os resultados das simulações presentes nas Seções 4.4 e 4.5, utilizaram T_L entre 15 e 50 $^{\circ}\text{C}$, uma vez que, a extrapolação entre 15 e 25 $^{\circ}\text{C}$ da Equação A.20 não apresentou uma variação brusca em relação ao perfil do intervalo válido, como pode ser confirmado pelas Figuras A.6a e A.6b.

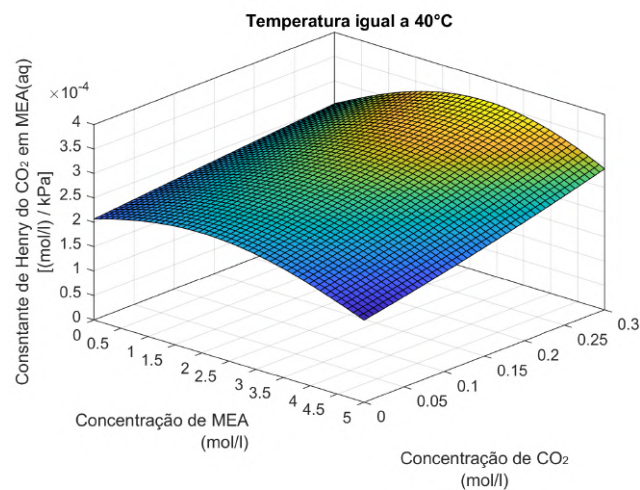
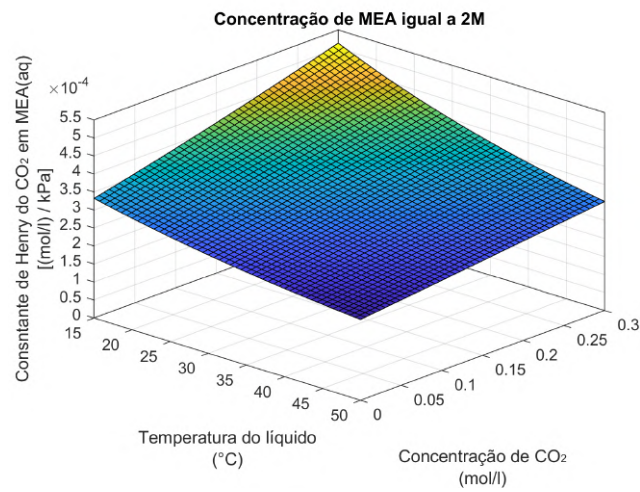
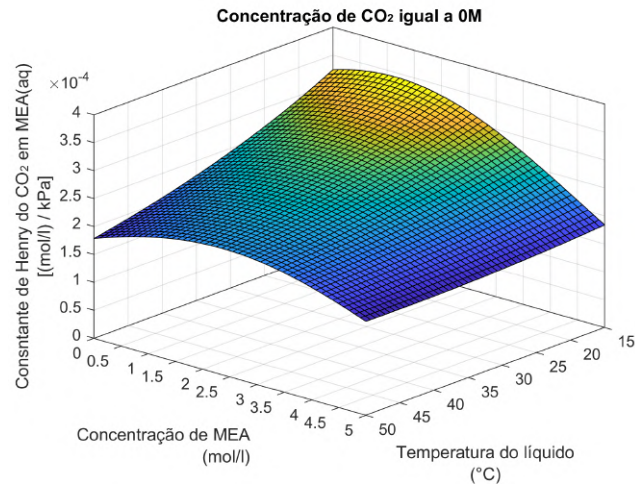


Figura A.6: Constante de Henry do CO₂ no sistema MEA–CO₂–H₂O calculada pela Equação A.20 e considerando: (a) concentração de CO₂ nula; (b) concentração de MEA igual a 2,00M; (c) temperatura igual a 40°C.

A.7 Constante de Henry dos hidrocarbonetos

A constante de Henry dos hidrocarbonetos no líquido absorvente – solução aquosa de MEA – foi simplificada e considerada igual à constante de Henry dos hidrocarbonetos em água devido à baixa concentração deles na fase líquida, visto que, não reagem com a amina e sua absorção ocorre de maneira física.

Desta maneira, a determinação da constante de Henry dos hidrocarbonetos – CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} – em solução aquosa foi realizada pela utilizando a seguinte expressão [102]:

$$H_{i-\text{H}_2\text{O}} = H_{i-\text{H}_2\text{O}}^{\text{REF}} \cdot \rho_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \exp \left[a_0 \cdot \left(\frac{1}{T_L} - \frac{1}{298,15} \right) \right] \quad (\text{A.21})$$

no qual:

- $H_{i-\text{H}_2\text{O}}$ = Constante de Henry de i em água
- $H_{i-\text{H}_2\text{O}}^{\text{REF}}$ = Constante de Henry de i em água nas condições de referência ($T_L = 298,15\text{K}$)
- $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = Densidade da água
- T_L = Temperatura do líquido
- a_0 = Parâmetro da correlação

considerando:

- $H_{i-\text{H}_2\text{O}}$ em $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
- $H_{i-\text{H}_2\text{O}}^{\text{REF}}$ em $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$
- $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ em $\text{kg} \cdot \text{l}^{-1}$
- T_L em K
- a_0 em K

Os valores da constante de Henry dos hidrocarbonetos em água nas condições de referência ($H_{i-\text{H}_2\text{O}}^{\text{REF}}$) e do parâmetro a_0 estão presentes na Tabela A.4. A Figura A.7 apresenta o perfil da constante de Henry dos hidrocarbonetos no intervalo de temperatura do líquido ($15 \leq T_L \leq 50^\circ\text{C}$) que foi utilizado nas simulações presentes nas Seções 4.4 e 4.5.

Tabela A.4: Dados da constante de Henry dos hidrocarbonetos em água nas condições de referência ($H_{i-H_2O}^{REF}$) e do parâmetro a_0 . Fonte: [102].

Hidrocarboneto	$H_{i-H_2O}^{REF}$ ($mol/(kg \cdot bar)$)	a_0 (K)
CH ₄	0,0014	1700
C ₂ H ₆	0,0018	2400
C ₃ H ₈	0,0015	2700
C ₄ H ₁₀	0,0012	3100

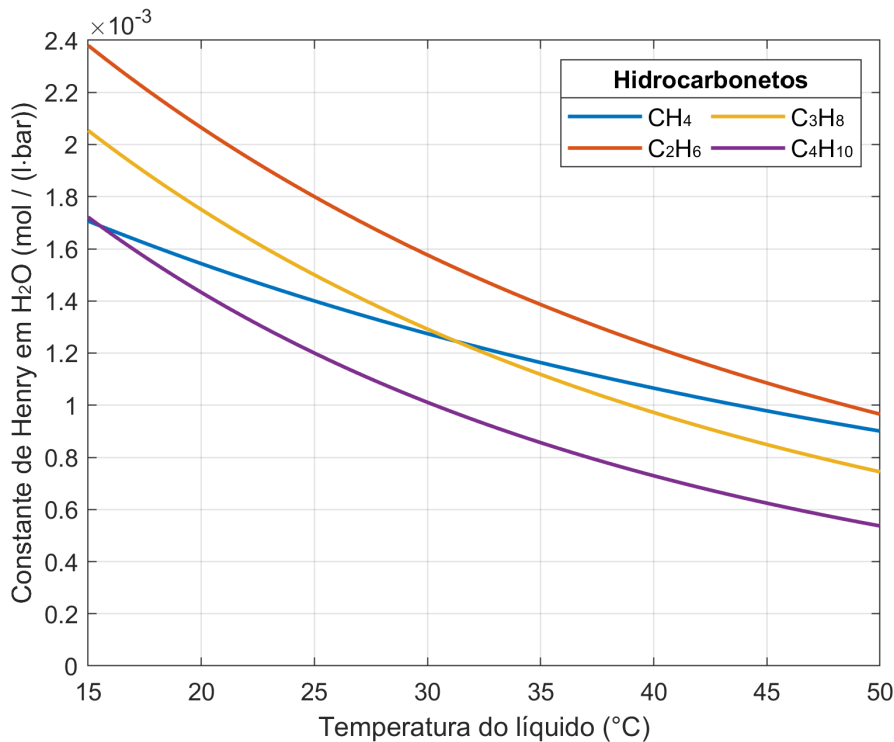


Figura A.7: Constante de Henry dos hidrocarbonetos em H₂O e calculada pela Equação A.21.

A.8 Difusividade na mistura multicomponente gasosa

A predição das difusividades em uma mistura gasosa multicomponente (\mathbb{D}_{i-G}) pode ser realizada pela expressão da Lei de Blanc, que relaciona o cálculo do \mathbb{D}_{i-G} com a composição da mistura e com as difusividades de sistemas binários (\mathbb{D}_{ij}) [94]:

$$\mathbb{D}_{i-G} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{y_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (\text{A.22})$$

no qual:

- \mathbb{D}_{i-G} = Difusividade do i na mistura multicomponente gasosa (G)
- \mathbb{D}_{ij} = Difusividade do i em j na mistura binária ij gasosa
- y_i = Fração molar de i na mistura multicomponente gasosa

Como o modelo é utilizado para simular o tratamento de uma corrente típica de gás natural contendo majoritariamente os cinco componentes: CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 e C_4H_{10} , de acordo com a Equação A.22 as difusividades de cada um deles é igual a:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{D}_{\text{CO}_2-G} = \left(\frac{y_{\text{CH}_4}}{\mathbb{D}_{\text{CO}_2-\text{CH}_4}} + \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\mathbb{D}_{\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_6}} + \frac{y_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\mathbb{D}_{\text{CO}_2-\text{C}_3\text{H}_8}} + \frac{y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\mathbb{D}_{\text{CO}_2-\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{\text{CH}_4-G} = \left(\frac{y_{\text{CO}_2}}{\mathbb{D}_{\text{CH}_4-\text{CO}_2}} + \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\mathbb{D}_{\text{CH}_4-\text{C}_2\text{H}_6}} + \frac{y_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\mathbb{D}_{\text{CH}_4-\text{C}_3\text{H}_8}} + \frac{y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\mathbb{D}_{\text{CH}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{\text{C}_2\text{H}_6-G} = \left(\frac{y_{\text{CO}_2}}{\mathbb{D}_{\text{C}_2\text{H}_6-\text{CO}_2}} + \frac{y_{\text{CH}_4}}{\mathbb{D}_{\text{C}_2\text{H}_6-\text{CH}_4}} + \frac{y_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\mathbb{D}_{\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_3\text{H}_8}} + \frac{y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\mathbb{D}_{\text{C}_2\text{H}_6-\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{\text{C}_3\text{H}_8-G} = \left(\frac{y_{\text{CO}_2}}{\mathbb{D}_{\text{C}_3\text{H}_8-\text{CO}_2}} + \frac{y_{\text{CH}_4}}{\mathbb{D}_{\text{C}_3\text{H}_8-\text{CH}_4}} + \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\mathbb{D}_{\text{C}_3\text{H}_8-\text{C}_2\text{H}_6}} + \frac{y_{\text{C}_4\text{H}_{10}}}{\mathbb{D}_{\text{C}_3\text{H}_8-\text{C}_4\text{H}_{10}}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{\text{C}_4\text{H}_{10}-G} = \left(\frac{y_{\text{CO}_2}}{\mathbb{D}_{\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{CO}_2}} + \frac{y_{\text{CH}_4}}{\mathbb{D}_{\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{CH}_4}} + \frac{y_{\text{C}_2\text{H}_6}}{\mathbb{D}_{\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{C}_2\text{H}_6}} + \frac{y_{\text{C}_3\text{H}_8}}{\mathbb{D}_{\text{C}_4\text{H}_{10}-\text{C}_3\text{H}_8}} \right)^{-1} \end{array} \right. \quad (\text{A.23})$$

Entretanto, como a composição de hidrocarbonetos pesados na alimentação varia em torno de apenas 12%, foi possível simplificar o cálculo da Equação A.23: ao considerar apenas as difusividades binárias em CO_2 e CH_4 – os quais são os componentes de maior composição da mistura – a difusividade dos componentes no gás reduziu-se a:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathbb{D}_{CO_2-G} = \left(\frac{y_{CH_4}}{\mathbb{D}_{CO_2-CH_4}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{CH_4-G} = \left(\frac{y_{CO_2}}{\mathbb{D}_{CH_4-CO_2}} \right)^{-1} = \left(\frac{y_{CO_2}}{\mathbb{D}_{CO_2-CH_4}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{C_2H_6-G} = \left(\frac{y_{CO_2}}{\mathbb{D}_{C_2H_6-CO_2}} + \frac{y_{CH_4}}{\mathbb{D}_{C_2H_6-CH_4}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{C_3H_8-G} = \left(\frac{y_{CO_2}}{\mathbb{D}_{C_3H_8-CO_2}} + \frac{y_{CH_4}}{\mathbb{D}_{C_3H_8-CH_4}} \right)^{-1} \\ \mathbb{D}_{C_4H_{10}-G} = \left(\frac{y_{CO_2}}{\mathbb{D}_{C_4H_{10}-CO_2}} + \frac{y_{CH_4}}{\mathbb{D}_{C_4H_{10}-CH_4}} \right)^{-1} \end{array} \right. \quad (\text{A.24})$$

Difusividade binária ij na fase gás

O cálculo das difusividades binárias – necessário para resolução da Equação A.24 – foi realizado pela equação de Chapman e Enskog que, utilizando o potencial de Leonard-Jones, baseia-se na relação de atração e repulsão entre as moléculas para determinar a difusividade de pares de moléculas apolares [103]:

$$\mathbb{D}_{i-j} = \frac{1,858 \times 10^{-27} \cdot T_G^{3/2}}{P_G \cdot (\sigma_{ij})^2 \cdot \Omega_{ij}} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j}} \quad (\text{A.25})$$

no qual:

- \mathbb{D}_{i-j} = Difusividade da mistura binária ij
- M_i = Massa molar do componente i
- T_G = Temperatura da fase gás
- P_G = Pressão absoluta da fase gás
- σ_{ij} = Diâmetro de colisão da mistura binária ij
- Ω_{ij} = Integral de colisão da mistura binária ij (adimensional)

considerando:

- \mathbb{D}_{i-j} em m^2/s
- M_i em $kg/kgmol$
- T_G em K
- P_G em atm
- σ_{i-j} em m

A partir da média aritmética dos diâmetros de colisão dos componentes puros

(σ_i e σ_j) – os quais são determinados experimentalmente – obtém-se os diâmetros de colisão entre as moléculas da mistura (σ_{ij}) [103]:

$$\sigma_{i-j} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (\text{A.26})$$

no qual:

- σ_{i-j} = Diâmetro de colisão da mistura binária ij
- σ_i = Diâmetro de colisão do componente i puro

A Tabela A.5 apresenta valores de σ_i dos componentes puros, fornecidos por Hines e Maddox [103], e os valores de σ_{ij} determinados pela Equação A.26.

A integral de colisão Ω_{ij} possui dependência com a temperatura do sistema (T_G) e com a energia máxima de atração entre as moléculas da mistura binária (ε_{ij}). A partir da média geométrica das energias máximas de atração dos componente puros (ε_i e ε_j) – os quais são determinados experimentalmente – obtém-se os ε_{i-j} da mistura [103]:

$$\varepsilon_{i-j} = \sqrt{\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j} \quad (\text{A.27})$$

no qual:

- ε_{i-j} = Energia máxima de atração da mistura binária ij
- ε_i = Energia máxima de atração do componente puro i

A Tabela A.6 apresenta valores de ε_i dos componentes puros, fornecidos por Hines e Maddox [103], e os valores de ε_{ij} determinados pela Equação A.27. Além disso, Hines e Maddox [103] sugerem que cálculo de Ω_{ij} seja realizado considerando a dependência com variável adimensional ($k \cdot T_G / \varepsilon_{ij}$) e que está presente na Tabela A.7. Ao seguir a recomendação dos autores, os dados presentes na Tabela A.7 passaram por uma etapa de regressão para determinar a relação entre Ω_{ij} com temperatura T_G da fase gasosa. A expressão que obteve a melhor qualidade de ajuste foi:

$$\Omega_{ij} = a \cdot (T_G)^b + c \quad (\text{A.28})$$

no qual:

- Ω_{ij} = Integral de colisão da mistura ij (adimensional)
- T_G = Temperatura da fase gás
- a, b, c = Parâmetros da equação

considerando:

- T_G em K

As regressões foram feitas utilizando a ferramenta *Curve Fitting Tool* do MA-

Tabela A.5: Valores de σ_i (em metros) fornecidos por Hines e Maddox [103] e de σ_{ij} (em metros) determinados pela Equação A.26.

i	Puro	$j = \text{CO}_2$	$j = \text{CH}_4$
CO_2	3,941E-10	—	3,8495E-10
CH_4	3,758E-10	3,8495E-10	—
C_2H_6	4,443E-10	4,1920E-10	4,1005E-10
C_3H_8	5,118E-10	4,5295E-10	4,4380E-10
C_4H_{10}	4,687E-10	4,3140E-10	4,2225E-10

Tabela A.6: Valores de ε_i (em Joules) fornecidos por Hines e Maddox [103] e de ε_{ij} (em Joules) determinados pela Equação A.27.

i	Puro	$j = \text{CO}_2$	$j = \text{CH}_4$
CO_2	195,2	—	170,3136
CH_4	148,6	170,3136	—
C_2H_6	215,7	205,1942	179,0336
C_3H_8	237,1	215,1323	187,7047
C_4H_{10}	531,4	322,0703	281,0090

Tabela A.7: Relação de Ω_{ij} com a variável adimensional $(k \cdot T_G / \varepsilon_{ij})$, no qual k é a constante de Boltzmann cujo valor é igual a $1,381\text{E}-23 \text{ J/K}$. Fonte: [103].

$(k \cdot T_G / \varepsilon_{ij})$	Ω_{ij}	$(k \cdot T_G / \varepsilon_{ij})$	Ω_{ij}	$(k \cdot T_G / \varepsilon_{ij})$	Ω_{ij}	$(k \cdot T_G / \varepsilon_{ij})$	Ω_{ij}
0,3	2,662	0,8	1,612	1,3	1,273	1,8	1,116
0,35	2,476	0,85	1,562	1,35	1,253	1,85	1,105
0,4	2,318	0,9	1,517	1,4	1,233	1,9	1,094
0,45	2,184	0,95	1,476	1,45	1,215	1,95	1,084
0,5	2,066	1	1,439	1,5	1,198	2	1,075
0,55	1,966	1,05	1,406	1,55	1,182	2,1	1,057
0,6	1,877	1,1	1,375	1,6	1,167	2,2	1,041
0,65	1,798	1,15	1,346	1,65	1,153	2,3	1,026
0,7	1,729	1,2	1,32	1,7	1,14	2,4	1,012
0,75	1,667	1,25	1,296	1,75	1,128	2,5	0,9996

TLAB versão R2018a. Os parâmetros a , b e c obtidos e os indicadores da qualidade da regressão estão presentes na Tabela A.8. A expressão conseguiu ajustar os dados disponíveis com elevado coeficiente de determinação (r^2) e baixos valores da soma do quadrado dos erros (SSE) e da média do quadrado dos erros (RMSE). As Figuras A.8-A.11 apresentam a comparação entre os valores das integrais de colisão Ω_{ij} obtidos pelos dados da Tabela A.7 e os valores de Ω_{ij} obtidos pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.

Tabela A.8: Parâmetros da Equação A.28 e qualidade da regressão.

	Parâmetros			Qualidade da regressão		
	a	b	c	r^2	SSE	RMSE
$\Omega_{CO_2-CH_4}$	30,53	-0,6594	0,4166	0,9992	0,005583	0,01228
$\Omega_{C_2H_6-CH_4}$	30,87	-0,6525	0,4026	0,9993	0,005165	0,01198
$\Omega_{C_3H_8-CH_4}$	31,14	-0,6456	0,3882	0,9993	0,004771	0,01168
$\Omega_{C_4H_{10}-CH_4}$	30,53	-0,564	0,1783	0,9996	0,001769	0,00877
$\Omega_{C_2H_6-CO_2}$	30,31	-0,6194	0,3292	0,9994	0,003488	0,01061
$\Omega_{C_3H_8-CO_2}$	31,21	-0,6194	0,3292	0,9994	0,003488	0,01061
$\Omega_{C_4H_{10}-CO_2}$	29,21	-0,5275	0,056	0,9997	0,001095	0,007592

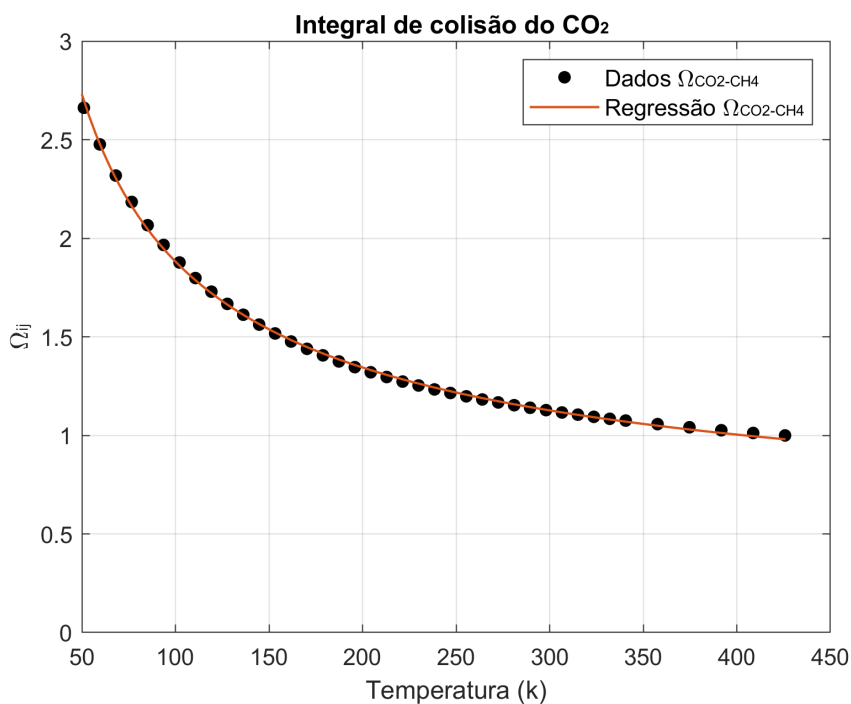


Figura A.8: Comparação entre os valores da integral de colisão CO_2-CH_4 obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.

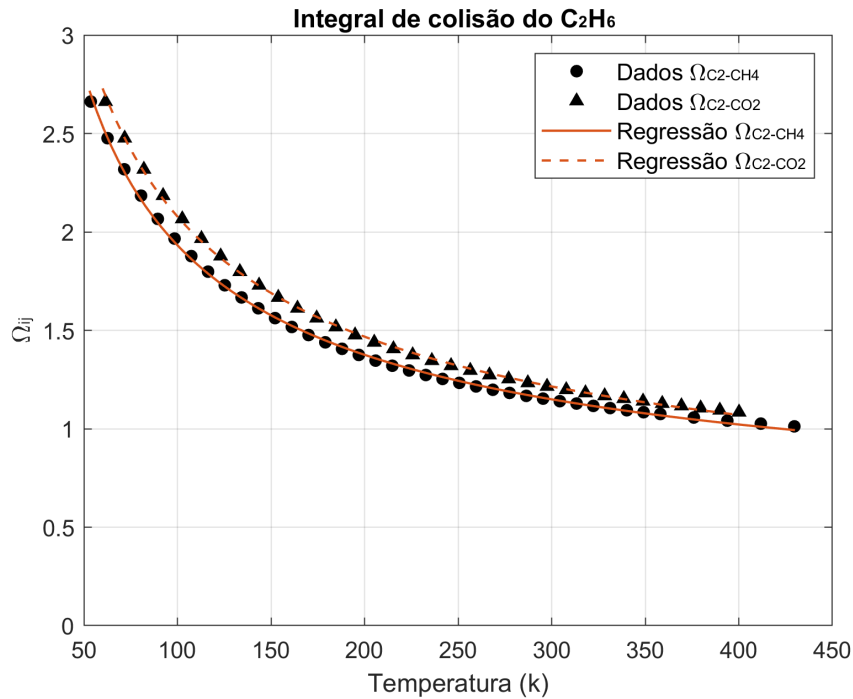


Figura A.9: Comparação entre os valores da integral de colisão C₂H₆-CO₂ e C₂H₆-CH₄ obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.

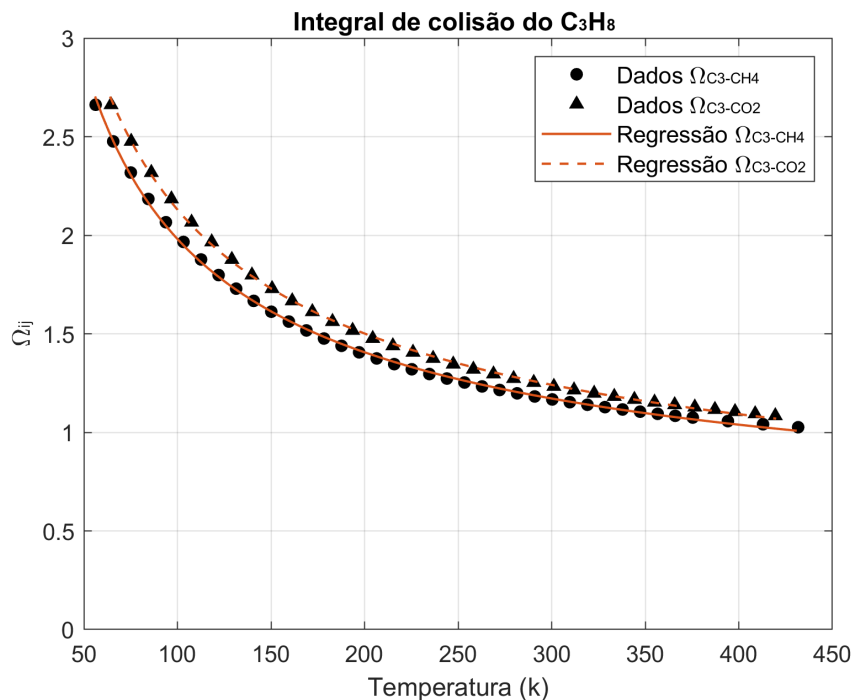


Figura A.10: Comparação entre os valores da integral de colisão C₃H₈-CO₂ e C₃H₈-CH₄ obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.

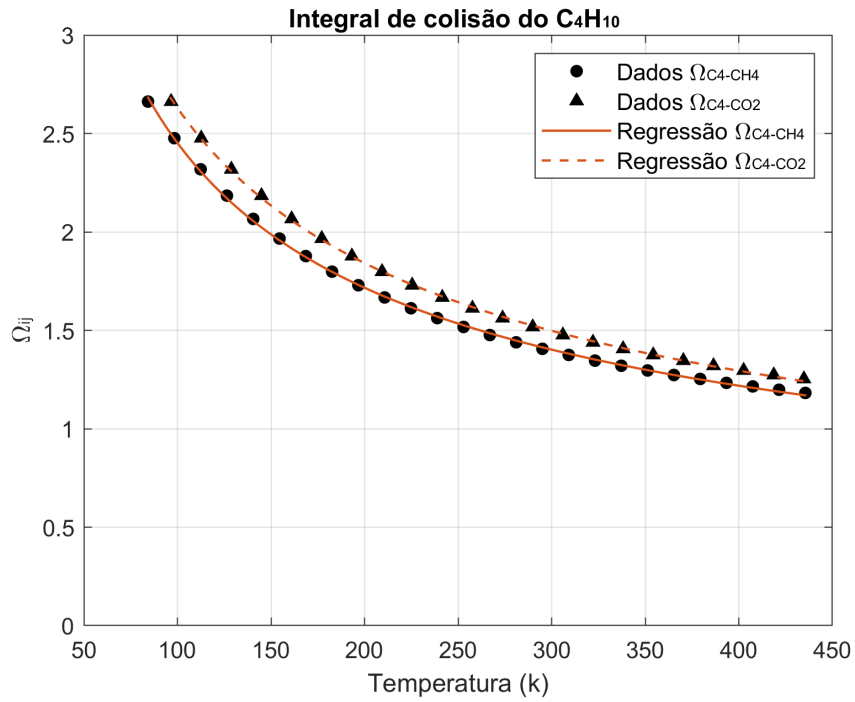


Figura A.11: Comparação entre os valores da integral de colisão C₄H₁₀-CO₂ e C₄H₁₀-CH₄ obtidos pelos dados da Tabela A.7 e pela Equação A.28 com os parâmetros da Tabela A.8.

Apêndice B

Distribuição de t de Student

Tabela B.1: Tabela de distribuição de t de Student com n número de graus de liberdade e nível de significância para o teste bilateral (α). Fonte: [57]

n	α										
	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99,5%	99,8%	99,9%
1	1,000	1,376	1,963	3,078	6,314	12,71	31,82	63,66	127,3	318,3	636,6
2	0,816	1,080	1,386	1,886	2,920	4,303	6,965	9,925	14,09	22,33	31,60
3	0,765	0,978	1,250	1,638	2,353	3,182	4,541	5,841	7,453	10,21	12,92
4	0,741	0,941	1,190	1,533	2,132	2,776	3,747	4,604	5,598	7,173	8,610
5	0,727	0,920	1,156	1,476	2,015	2,571	3,365	4,032	4,773	5,893	6,869
6	0,718	0,906	1,134	1,440	1,943	2,447	3,143	3,707	4,317	5,208	5,959
7	0,711	0,896	1,119	1,415	1,895	2,365	2,998	3,499	4,029	4,785	5,408
8	0,706	0,889	1,108	1,397	1,860	2,306	2,896	3,355	3,833	4,501	5,041
9	0,703	0,883	1,100	1,383	1,833	2,262	2,821	3,250	3,690	4,297	4,781
10	0,700	0,879	1,093	1,372	1,812	2,228	2,764	3,169	3,581	4,144	4,587
11	0,697	0,876	1,088	1,363	1,796	2,201	2,718	3,106	3,497	4,025	4,437
12	0,695	0,873	1,083	1,356	1,782	2,179	2,681	3,055	3,428	3,930	4,318
13	0,694	0,870	1,079	1,350	1,771	2,160	2,650	3,012	3,372	3,852	4,221
14	0,692	0,868	1,076	1,345	1,761	2,145	2,624	2,977	3,326	3,787	4,140
15	0,691	0,866	1,074	1,341	1,753	2,131	2,602	2,947	3,286	3,733	4,073
16	0,690	0,865	1,071	1,337	1,746	2,120	2,583	2,921	3,252	3,686	4,015
17	0,689	0,863	1,069	1,333	1,740	2,110	2,567	2,898	3,222	3,646	3,965
18	0,688	0,862	1,067	1,330	1,734	2,101	2,552	2,878	3,197	3,610	3,922
19	0,688	0,861	1,066	1,328	1,729	2,093	2,539	2,861	3,174	3,579	3,883
20	0,687	0,860	1,064	1,325	1,725	2,086	2,528	2,845	3,153	3,552	3,850
21	0,686	0,859	1,063	1,323	1,721	2,080	2,518	2,831	3,135	3,527	3,819
22	0,686	0,858	1,061	1,321	1,717	2,074	2,508	2,819	3,119	3,505	3,792

Continua na próxima página

<i>n</i>	α										
	50%	60%	70%	80%	90%	95%	98%	99%	99,5%	99,8%	99,9%
23	0,685	0,858	1,060	1,319	1,714	2,069	2,500	2,807	3,104	3,485	3,767
24	0,685	0,857	1,059	1,318	1,711	2,064	2,492	2,797	3,091	3,467	3,745
25	0,684	0,856	1,058	1,316	1,708	2,060	2,485	2,787	3,078	3,450	3,725
26	0,684	0,856	1,058	1,315	1,706	2,056	2,479	2,779	3,067	3,435	3,707
27	0,684	0,855	1,057	1,314	1,703	2,052	2,473	2,771	3,057	3,421	3,690
28	0,683	0,855	1,056	1,313	1,701	2,048	2,467	2,763	3,047	3,408	3,674
29	0,683	0,854	1,055	1,311	1,699	2,045	2,462	2,756	3,038	3,396	3,659
30	0,683	0,854	1,055	1,310	1,697	2,042	2,457	2,750	3,030	3,385	3,646
40	0,681	0,851	1,050	1,303	1,684	2,021	2,423	2,704	2,971	3,307	3,551
50	0,679	0,849	1,047	1,299	1,676	2,009	2,403	2,678	2,937	3,261	3,496
60	0,679	0,848	1,045	1,296	1,671	2,000	2,390	2,660	2,915	3,232	3,460
80	0,678	0,846	1,043	1,292	1,664	1,990	2,374	2,639	2,887	3,195	3,416
100	0,677	0,845	1,042	1,290	1,660	1,984	2,364	2,626	2,871	3,174	3,390
120	0,677	0,845	1,041	1,289	1,658	1,980	2,358	2,617	2,860	3,160	3,373
∞	0,674	0,842	1,036	1,282	1,645	1,960	2,326	2,576	2,807	3,090	3,291

Fim da tabela

Apêndice C

Matriz de covariância da predição das equações de permeância

As tabelas C.1 e C.2 apresentam, respectivamente, a matriz de covariância de predição da Equação 3.39 de permeância do CO_2 e da Equação 3.40 de permeância do CH_4 obtidas pelo *software* EMSO na terceira etapa de ajuste dos parâmetros.

Tabela C.1: Matriz de covariância da Equação 3.39 de permeância do CO₂ nos 18 pontos experimentais.

222

32,446	2,958	2,836	2,696	2,359	1,944	2,848	2,440	2,153	1,808	0,920	-0,270	2,595	1,927	1,426	0,794	-0,938	-3,466
2,958	32,108	2,710	2,595	2,316	1,969	2,695	2,364	2,127	1,839	1,091	0,079	2,472	1,925	1,505	0,972	-0,500	-2,666
2,836	2,710	31,924	2,525	2,280	1,973	2,595	2,310	2,102	1,847	1,182	0,277	2,390	1,914	1,543	1,069	-0,249	-2,198
2,696	2,595	2,525	31,741	2,235	1,972	2,478	2,244	2,068	1,851	1,278	0,491	2,294	1,896	1,579	1,170	0,024	-1,685
2,359	2,316	2,280	2,235	31,414	1,955	2,197	2,078	1,976	1,845	1,483	0,968	2,060	1,842	1,648	1,389	0,637	-0,517
1,944	1,969	1,973	1,972	1,955	31,214	1,848	1,864	1,850	1,820	1,707	1,514	1,768	1,761	1,713	1,631	1,345	0,848
2,848	2,695	2,595	2,478	2,197	1,848	31,888	2,253	2,013	1,723	0,974	-0,036	2,369	1,815	1,394	0,860	-0,610	-2,766
2,440	2,364	2,310	2,244	2,078	1,864	2,253	31,369	1,929	1,753	1,283	0,632	2,094	1,779	1,522	1,186	0,235	-1,192
2,153	2,127	2,102	2,068	1,976	1,850	2,013	1,929	31,151	1,749	1,459	1,039	1,896	1,734	1,581	1,374	0,759	-0,196
1,808	1,839	1,847	1,851	1,845	1,820	1,723	1,753	1,749	31,030	1,650	1,500	1,653	1,668	1,638	1,579	1,356	0,952
0,920	1,091	1,182	1,278	1,483	1,707	0,974	1,283	1,459	1,650	31,383	2,601	1,022	1,473	1,744	2,051	2,793	3,751
-0,270	0,079	0,277	0,491	0,968	1,514	-0,036	0,632	1,039	1,500	2,601	33,280	0,166	1,177	1,837	2,617	4,610	7,333
2,595	2,472	2,390	2,294	2,060	1,768	2,369	2,094	1,896	1,653	1,022	0,166	31,477	1,721	1,368	0,918	-0,328	-2,166
1,927	1,925	1,914	1,896	1,842	1,761	1,815	1,779	1,734	1,668	1,473	1,177	1,721	30,935	1,537	1,397	0,962	0,263
1,426	1,505	1,543	1,579	1,648	1,713	1,394	1,522	1,581	1,638	1,744	1,837	1,368	1,537	30,915	1,689	1,817	1,912
0,794	0,972	1,069	1,170	1,389	1,631	0,860	1,186	1,374	1,579	2,051	2,617	0,918	1,397	1,689	31,321	2,837	3,899
-0,938	-0,500	-0,249	0,024	0,637	1,345	-0,610	0,235	0,759	1,356	2,793	4,610	-0,328	0,962	1,817	2,837	34,764	9,086
-3,466	-2,666	-2,198	-1,685	-0,517	0,848	-2,766	-1,192	-0,196	0,952	3,751	7,333	-2,166	0,263	1,912	3,899	9,086	45,623

Tabela C.2: Matriz de covariância da Equação 3.40 de permeância do CH₄ nos 18 pontos experimentais.

0,409	0,032	0,031	0,030	0,028	0,023	0,028	0,029	0,025	0,020	0,014	-0,003	0,027	0,027	0,017	0,008	-0,005	-0,043
0,032	0,412	0,032	0,031	0,030	0,026	0,029	0,031	0,027	0,023	0,017	0,001	0,027	0,028	0,020	0,011	-0,001	-0,038
0,031	0,032	0,411	0,032	0,031	0,027	0,029	0,031	0,028	0,025	0,020	0,006	0,027	0,028	0,022	0,015	0,004	-0,027
0,030	0,031	0,032	0,410	0,031	0,028	0,027	0,030	0,028	0,025	0,022	0,010	0,026	0,028	0,023	0,017	0,008	-0,020
0,028	0,030	0,031	0,031	0,409	0,028	0,026	0,029	0,028	0,026	0,023	0,014	0,024	0,027	0,024	0,019	0,012	-0,011
0,023	0,026	0,027	0,028	0,028	0,407	0,021	0,025	0,027	0,027	0,026	0,023	0,020	0,024	0,025	0,024	0,021	0,010
0,028	0,029	0,029	0,027	0,026	0,021	0,405	0,027	0,023	0,019	0,013	-0,003	0,025	0,025	0,016	0,007	-0,005	-0,040
0,029	0,031	0,031	0,030	0,029	0,025	0,027	0,407	0,026	0,023	0,018	0,004	0,025	0,027	0,020	0,013	0,002	-0,029
0,025	0,027	0,028	0,028	0,028	0,027	0,023	0,026	0,405	0,025	0,023	0,016	0,021	0,025	0,023	0,020	0,014	-0,003
0,020	0,023	0,025	0,025	0,026	0,027	0,019	0,023	0,025	0,404	0,025	0,024	0,018	0,022	0,024	0,024	0,022	0,016
0,014	0,017	0,020	0,022	0,023	0,026	0,013	0,018	0,023	0,025	0,406	0,033	0,012	0,019	0,025	0,028	0,032	0,039
-0,003	0,001	0,006	0,010	0,014	0,023	-0,003	0,004	0,016	0,024	0,033	0,434	-0,003	0,007	0,026	0,039	0,056	0,099
0,027	0,027	0,027	0,026	0,024	0,020	0,025	0,025	0,021	0,018	0,012	-0,003	0,402	0,023	0,015	0,007	-0,004	-0,038
0,027	0,028	0,028	0,028	0,027	0,024	0,025	0,027	0,025	0,022	0,019	0,007	0,023	0,404	0,020	0,014	0,006	-0,020
0,017	0,020	0,022	0,023	0,024	0,025	0,016	0,020	0,023	0,024	0,025	0,026	0,015	0,020	0,402	0,024	0,025	0,024
0,008	0,011	0,015	0,017	0,019	0,024	0,007	0,013	0,020	0,024	0,028	0,039	0,007	0,014	0,024	0,410	0,039	0,058
-0,005	-0,001	0,004	0,008	0,012	0,021	-0,005	0,002	0,014	0,022	0,032	0,056	-0,004	0,006	0,025	0,039	0,434	0,101
-0,043	-0,038	-0,027	-0,020	-0,011	0,010	-0,040	-0,029	-0,003	0,016	0,039	0,099	-0,038	-0,020	0,024	0,058	0,101	0,602

Apêndice D

Diâmetro hidráulico do *shell side*

O diâmetro hidráulico permite utilizar as correlações empíricas de escoamento em dutos circulares para os casos de em dutos com geometria não circular [67]:

$$d_h = \frac{4 \cdot A}{P} \quad (\text{D.1})$$

no qual:

- d_h = Diâmetro hidráulico
- A = Área transversal em relação a direção de escoando do fluido
- P = Perímetro molhado: comprimento da região em contato com o fluido

Para o escoamento pelo *shell side*: (i) A é igual a área do círculo de diâmetro d_{mod} menos a área de n_f círculos de diâmetro d_{out} e (ii) P é igual o perímetro do círculo de diâmetro d_{mod} mais o perímetro de n_f círculos de diâmetro d_{out} :

$$A = \frac{\pi \cdot (d_{mod}^2 - n_f \cdot d_{out}^2)}{4} \quad (\text{D.2})$$

$$P = \pi \cdot (d_{mod} + n_f \cdot d_{out}) \quad (\text{D.3})$$

no qual:

- d_{mod} = Diâmetro do módulo de contactor
- d_{out} = Diâmetro externo da fibra oca
- n_f = Número de fibras ocas

Ao substituir as Equações D.2 D.3 na D.1, obtém-se o diâmetro hidráulico para o escoamento pelo *shell side*:

$$d_h = \frac{d_{mod}^2 - n_f \cdot d_{out}^2}{d_{mod} + n_f \cdot d_{out}} \quad (\text{D.4})$$