



COPPE/UFRJ

REMOÇÃO DE CO₂ E H₂S DO GÁS NATURAL POR CONTACTORES COM
MEMBRANAS

Rafael Aislan Amaral

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: Cristiano Piacsek Borges
Alberto Cláudio Habert

Rio de Janeiro
Abril de 2009

REMOÇÃO DE CO₂ E H₂S DO GÁS NATURAL POR CONTACTORES COM
MEMBRANAS

Rafael Aislan Amaral

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.

Aprovada por:

Prof. Cristiano Piacsek Borges, D.Sc.

Prof. Alberto Cláudio Habert, Ph.D.

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Dr. Ronaldo Nobrega, D.Sc.

Dr. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

ABRIL DE 2009

Rafael, Aislan Amaral

Remoção de CO₂ e H₂S do Gás Natural por Contactores com Membranas/ Rafael Aislan Amaral. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XIII, 104 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 88-96.

1. Remoção de CO₂ e H₂S. 2. Contactor com Membranas. 3. Absorvente líquido. I. Borges, Cristiano Piacsek, *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“Procure ser um homem de valor,
em vez de ser um homem de sucesso.”*

Albert Eisnten

AGRADECIMENTOS

Ao meu amor e eterna fonte inspiradora Patrícia Renaldo, pelo amor, carinho e principalmente por ter suportado essa longa jornada separados.

Aos meus pais, Dilcéia e Marcos pelo amor, apoio e confiança que vocês têm depositado em mim. Aos meus avós Sílvio (in memmorian) e Matildes, pelo amor, carinho e por terem construído a pessoa que sou hoje.

Agradeço a meus grandes orientadores Cristiano Borges e Cláudio Habert, pela orientação e amizade na realização deste trabalho, que não seria possível sem a presença de vocês.

A todos do PAM em especial aos meus amigos da sala 33: Fred, Walter, Allan, Luzia, Carol e Wellington. Ao Fred pela troca de idéias e grande contribuição neste trabalho e ao Walter na ajuda em fazer o cromatógrafo funcionar. Ao Bob pela amizade, colaboração na montagem dos sistemas e total disposição em ajudar. A Cristina pela gerência e competência no laboratório. A Mariana pela disposição em ajudar e operar o MEV.

Ao André (Nucat) pela amizade e contribuição na implementação de modelos.

Ao meu conterrâneo e amigo Gustavo, por ter me acolhido na sua casa logo quando cheguei ao Rio (Valeu tchê!).

Aos meus amigos que moram comigo Leandro e Daniel que me acompanharam desde que cheguei ao Rio.

A Claudia Lemme e ao Ricardo Corrêa pelo acompanhamento na PROMON.

A CAPES e ao INSTITUTO DE TECNOLOGIA PROMON pelas bolsas de estudo.

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

REMOÇÃO DE CO₂ E H₂S DO GÁS NATURAL POR CONTACTORES COM MEMBRANAS

Rafael Aislan Amaral

Abril/2009

Orientadores: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Programa: Engenharia Química

O uso de gás natural tem crescido como opção energética e matéria-prima química em função da excelente combinação de propriedades, preço e garantia de reservas apreciáveis no país. Ainda assim, alguns componentes nocivos e impurezas devem ser removidos para minimizar efeitos graves à saúde, como o sulfeto de hidrogênio (H₂S), e de diminuir o poder de combustão do gás natural, como o dióxido de carbono (CO₂). Além disso, na presença de umidade, ambos geram ácidos que corroem tubulações e equipamentos. A tecnologia convencional emprega absorventes líquidos que removem preferencialmente estes contaminantes, tipicamente em colunas de recheio, que ocupam grande volume.

O presente estudo teve como objetivo avaliar a remoção de CO₂ e H₂S usando Contactores com Membranas na forma de fibras ocas. Estes dispositivos permitem aumentar muito a área de contato entre as fases líquida e gasosa durante a absorção, empregando equipamentos de tamanho menor, um fator importante nas plataformas de exploração de petróleo e gás. Usando um módulo comercial de fibras ocas, foi montado um

sistema de absorção de gases para estudo das principais variáveis operacionais como pressão, velocidade de circulação, temperatura e emprego de diferentes absorventes.

Uma modelagem dos fenômenos de transferência que ocorrem no módulo e nas fibras orientou a estratégia experimental adotada. Os principais resultados experimentais utilizando Contactores com Membranas indicam que é possível remover até 73% de CO₂ e 66% de H₂S da corrente de alimentação, utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) como absorvente. A solução de dietanolamina (DEA) também indicou resultados satisfatórios, uma vez que pode ser reciclada, e demonstra a flexibilidade e o potencial do processo.

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

REMOVAL OF CO₂ AND H₂S FROM NATURAL GAS THROUGH MEMBRANE CONTACTORS

Rafael Aislan Amaral

April/2009

Advisors: Cristiano Piacsek Borges

Alberto Cláudio Habert

Department: Chemical Engineering

The use of natural gas as a fuel option and as chemical raw material has increased mainly due to an excellent combination of properties, price and proved long term reserves in Brazil. Still, some harmful components and impurities must be removed to minimize serious damage to health, such as hydrogen sulfide (H₂S), and to affect the heating power of natural gas, such as carbon dioxide (CO₂). Moreover, in the presence of moisture, both generate acids that corrode pipes and equipment. Conventional natural gas treatments actually make use of traditional liquid absorbents typically in large size packed columns.

This study aimed to evaluate the removal of CO₂ and H₂S using hollow fibers Membrane Contactors. These devices can greatly increase the contact area between the liquid and gas phases during the absorption, in smaller size equipment, which is an important factor in the platforms of oil and gas exploration. A commercial hollow fiber module was used in a gas absorption system designed and built to study the effect of the main operating variables such as pressure, flow rate and temperature for a couple of conventional absorbents.

A modeling of the transport phenomena that occur in the module and in the hollow fiber was established to analyse the experimental strategy. The main experimental results using Membrane Contactors indicate that up to 73% of CO₂ and 66% of H₂S can be removed from a typical feed using a sodium hydroxide (NAOH) solution. The use of diethanolamine (DEA) solution also showed satisfactory results, since it can be recycled, and demonstrates therefore the flexibility and the potential of the process.

SUMÁRIO

1. Introdução	1
1.1 Introdução, Motivação e Objetivos	1
1.2 Estrutura da dissertação	10
2. Teoria e Revisão da Literatura	11
2.1 Processos de separação com membranas	11
2.2 Características das membranas poliméricas	13
2.3 Contactores com Membranas	14
2.3.1 Módulo de Contactores com Membranas	22
2.3.2 Funcionamento dos Contactores com Membranas e modelos de transporte.	23
2.3.3.1 Coeficiente de transferência de massa na fase líquida	26
2.3.3.1.1 Absorção física com líquido no lúmen das fibras	26
2.3.3.1.2 Absorção física com líquido no casco do módulo	27
2.3.3.2 Coeficiente de transferência de massa com absorção química	27
2.3.3.3 Coeficiente de transferência de massa na membrana	28
2.3.4 Critérios para seleção de membranas poliméricas	30
2.3.5 Critérios para seleção de absorventes líquidos	32
2.3.6 Molhamento das membranas e critérios de prevenção	35
3. Metodologia Experimental	42
3.1 Descrições de reagentes e gases utilizados na dissertação	42
3.2 Confeção dos módulos de membranas compostas	42
3.3 Caracterização das membranas	44
3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura	44
3.3.2 Permeação de gases	45
3.4 Sistemas operacionais e metodologia	45
4. Resultados e Discussão	56
4.1 Resultados da microscopia eletrônica de varredura	56
4.2 Testes de permeação de gás	58
4.3 Simulação de Contactores com Membranas	58
4.4 Testes de absorção de gás em Contactores com Membranas	61

4.4.1 Efeito da vazão de líquido	61
4.4.2 Efeito da vazão de líquido no coeficiente global de transferência de massa .	68
4.4.3 Molhamento da membrana	69
4.4.4 Efeito da temperatura do absorvente	71
4.4.5 Efeito da pressão da fase líquida .	73
4.4.6 Efeito da pressão fase gasosa	73
4.4.7 Efeito da alimentação	74
4.4.8 Alimentação de gás no lúmen das fibras e no casco do módulo	76
4.4.9 Variação da vazão de gás	77
4.4.10 Comprimento das fibras	78
4.5 Validação do Contactador de membranas utilizando mistura ternária	79
4.5.1 Avaliação da remoção de CO ₂ e H ₂ S utilizando diferentes absorventes	81
4.5.2 Variação da vazão de gás na remoção de CO ₂ e H ₂ S.....	82
5. Conclusões e Sugestões	85
5.1 Conclusões	85
5.1.1 Conclusões utilizando a mistura binária (CO ₂ /N ₂)	85
5.1.2 Conclusões utilizando a mistura ternária (CO ₂ /H ₂ S/CH ₄)	86
5.2 Sugestões	87
6. Referências Bibliográficas	88
7. Anexos	97

LISTA DE SÍMBOLOS

A	área de permeação, m ²
AMP	2-amino-2-metil-1-propanol
ANP	Agência Nacional do Petróleo
CH ₄	metano
C ₂ H ₆	etano
C ₃ H ₈	propano
C ₄ H ₁₀	butano
CORAL	mistura de sal e aminoácido
CO ₂	dióxido de carbono
D _{AB}	coeficiente de difusão efetivo na membrana, m ² /s
DCT	detector de condutividade térmica
DEA	dietanolamina
D _i	coeficiente de difusão molecular do componente gasoso no líquido, m ² /s
d _i	diâmetro interno, µm
d _o	diâmetro externo, µm
d _{max}	diâmetro máximo do poro da membrana, µm
E	fator de reação (igual a 1 para absorção física)
GLP	gás liquefeito do petróleo
GN	gás natural
H ₂ S	sulfeto de hidrogênio
K _G	coeficiente global de transferência de massa, cm/s
k _{i,gás} (k _g)	coeficiente de transferência de massa individual da fase gás, cm/s
k _{i,liquido} (k _L)	coeficiente de transferência de massa individual da membrana, cm/s
k _{i,membrana} (k _m)	coeficiente de transferência de massa individual da fase líquida, cm/s
K _L a	coeficiente volumétrico de transferência de massa, cm/s
KOH	hidróxido de potássio
K ₂ CO ₃	carbonato de potássio
L	comprimento da fibra, m
m	m: coeficiente de distribuição do gás entre a fase gás e a fase líquida
M	molar, mol/L

MDEA	metildietanolamina
MEA	monoetanolamina
N ₂	nitrogênio
Na ₂ CO ₃	carbonato de sódio
Na ₂ SO ₃	sulfito de sódio
NaCl	cloreto de sódio
NaOH	hidróxido de sódio
O ₂	oxigênio
PE	polietileno
PES	poli(éter sulfona)
PG	glicinato de sódio
PP	polipropileno
PS	polisulfona
PSM	processos de separação com membranas
PTFE	politetrafluoretileno
PVDF	fluoreto de polivinilideno
Q _L	vazão do líquido, L/h ou mL/min
Sh	número de Sherwood, adimensional
TEA	trietanolamina
T _g	temperatura de transição vítrea, °C
T _m	temperatura de fusão, °C
v _L	velocidade do líquido, m/s
Letras Gregas	
ΔC	força motriz baseado na diferença de concentração de equilíbrio com a concentração da fase líquida
γ _L	tensão superficial da interface líquido-vapor, dina/cm
γ _S	tensão superficial da interface sólido-vapor, dina/cm
δ	espessura da membrana, μm
θ	ângulo de contato entre a fase líquida e a membrana
ε	porosidade da membrana
τ	tortuosidade da membrana

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Este capítulo visa introduzir e discutir os principais aspectos que levaram ao desenvolvimento da dissertação. O enfoque do trabalho, a motivação e objetivos, fazem parte deste capítulo. Também se encontra uma abordagem sobre gás natural bem como seus benefícios e sua composição.

1.1 Introdução, Motivação e Objetivos

Em virtude do grande crescimento do gás natural (GN) na matriz energética mundial e brasileira e numa época em que as atenções estão cada vez mais direcionadas para o meio ambiente, o GN se apresenta como uma alternativa energética, por ser um combustível versátil, econômico, limpo e que será disponibilizado em escala compatível com a demanda nacional.

A combinação do GN com o ar atmosférico é a condição suficiente para promover o atendimento energético a qualquer potência, não existindo a necessidade de sistemas auxiliares. A alta qualidade do GN como energético é decorrente de suas propriedades químicas e físicas. Como o produto é purificado, os gases resultantes de sua combustão podem entrar em contato direto com produtos e processos sem que haja contaminação dos mesmos além de se ter um maior aproveitamento de calor. As principais aplicações do GN são listadas a seguir (CTGAS, 2008):

Na indústria de petróleo: Injeção de gás em reservatórios, visando aumentar a recuperação de petróleo ou consumo interno em virtude da disponibilidade no próprio local de trabalho, em substituição a outros produtos alternativos, com redução substancial dos custos.

Como matéria-prima: É utilizado na indústria petroquímica, principalmente para a produção de metanol, e na indústria de fertilizantes, para a produção de amônia e uréia.

Como uso domiciliar: Pode ser usado para cocção de alimentos, em substituição ao gás liquefeito do petróleo (GLP), para aquecimento de água e climatização de ambientes, em substituição à energia elétrica.

No setor de transporte: Caracteriza-se como uma opção técnica e economicamente viável de substituição do álcool e gasolina para os veículos de passeio. Também pode ser usado em veículos pesados, normalmente movidos a diesel. O GN reduz fortemente a emissão de resíduos de carbono, o que aumenta a qualidade do ar, reduz os custos de manutenção e aumenta a vida útil do motor.

No estado da Califórnia, Estados Unidos, estudos tem demonstrado que com a utilização de GN em veículos, a liberação de gases causadores do efeito estufa é 20% menor. (NYTIMES, 2008).

No setor energético: O GN também é bastante utilizado em sistemas de cogeração de energia, que é a produção seqüencial de mais de uma forma útil de energia, a partir do mesmo energético. Desta forma, pode-se, por exemplo, ter um sistema a turbina a gás que gera energia elétrica e energia térmica, que pode ser aproveitada a partir dos gases de exaustão.

Analisando o período compreendido entre os anos de 1964 a 2006, as reservas provadas de GN no Brasil cresceram a uma taxa média de 7,5% a.a. Este crescimento está relacionado principalmente às descobertas decorrentes do esforço contínuo do país para diminuir o grau de dependência do petróleo. Com a descoberta da reserva gigantesca de Tupi, na Bacia de Santos, anunciada em novembro de 2007 (FOLHA, 2007), estimativas chegam a 8 bilhões de metros cúbicos de óleo e GN, aumentando significativamente a taxa de crescimento de produção de GN para os próximos anos. A Figura 1.1 representa o volume de GN descoberto no Brasil, de 1964 a 2006.

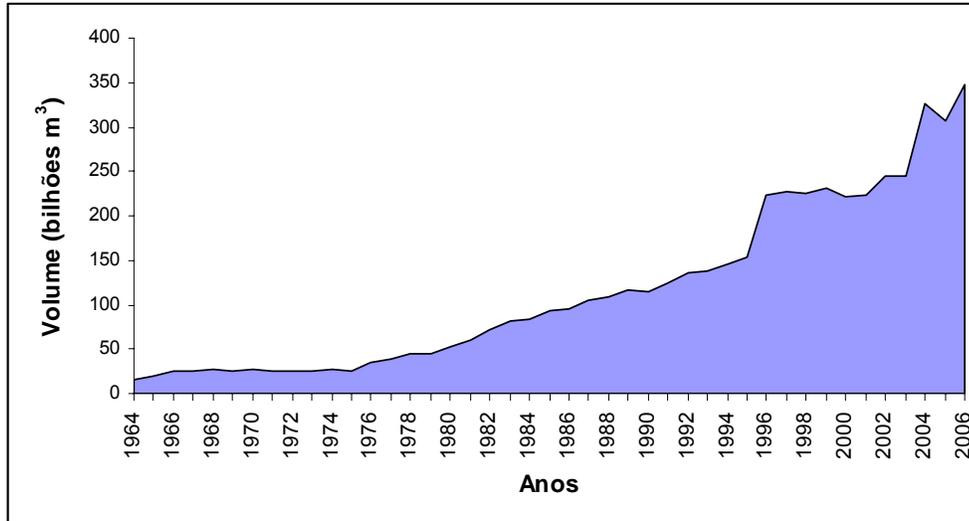


Figura 1.1: Reservas provadas de GN no Brasil (Boletim Mensal do Gás Natural, ANP, setembro/2007)

O GN encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é sempre o metano (CH_4). O GN não associado apresenta os maiores teores de CH_4 , enquanto o GN associado apresenta proporções mais significativas de etano (C_2H_6), propano (C_3H_8), butano (C_4H_{10}) e hidrocarbonetos mais pesados. Além dos hidrocarbonetos, fazem parte da composição do GN bruto, outros componentes, tais como o dióxido de carbono (CO_2), nitrogênio (N_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), água (H_2O), outros compostos de enxofre e impurezas mecânicas. Apesar da variabilidade da composição, são parâmetros fundamentais que determinam a especificação comercial do GN o seu teor de enxofre total, o teor de H_2S , o teor de gases inertes, o ponto de orvalho da água e o poder calorífico (GASNET, 2008). As especificações do GN a ser comercializada no país atendem à Portaria N°. 104, da Agência Nacional do Petróleo (ANP), emitida em 8 de Julho de 2002 (Tabela 1.1).

Tabela 1.1: Especificações do GN, a ser comercializado no país (sul, sudeste e centro-oeste), conforme Portaria N°. 104 da ANP.

Característica	Unidade	Limite
Poder calorífico superior (PCS) a 20°C e 1atm	kWh/m ³	9,72 a 11,67
Índice de Wobbe	kJ/m ³	46,5 a 52,5
metano (CH ₄), min	% vol.	86
etano (C ₂ H ₆), máx	% vol.	10
propano (C ₃ H ₈), máx	% vol.	3
butano (C ₄ H ₁₀) e mais pesados, máx	% vol.	1,5
oxigênio (O ₂), máx	% vol.	0,5
inertes (N ₂ + CO ₂), máx	% vol.	4
nitrogênio (N ₂)	% vol.	2
Enxofre total, máx	mg/m ³	70
sulfeto de hidrogênio (H ₂ S), máx	mg/m ³	10
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx	°C	- 45

Um dos principais problemas do GN é a presença de gases indesejáveis, tais como sulfeto de hidrogênio e dióxido de carbono, pois além de provocarem corrosão e vazamento de tubulações, diminuem a qualidade do combustível. Sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás tóxico e é também uma das principais causas de problemas com odor em estações de tratamento de água e esgoto e em indústrias químicas e petroquímicas. O gás não só causa um incômodo nasal, mas também graves efeitos para a saúde. Dióxido de carbono (CO₂) é um gás inerte que diminui o poder de combustão do GN e, devido ao método de recuperação terciário que introduz CO₂ em jazidas de petróleo-gás para promover uma maior obtenção desses produtos, o seu teor tende a aumentar.

Para a remoção destes gases, utilizam-se processos convencionais de absorção (coluna de bolhas), os quais demandam grande volume em plataformas e alto custo de fabricação, operação e manutenção. Para estes dispositivos, o principal desafio é a minimização do tamanho das bolhas da fase dispersa e a maximização da quantidade de bolhas (GABELMAN e HWANG, 1999), para aumento da área de contato.

Em processos convencionais, a utilização de contactores gás-líquido, como anéis de *raschig* em colunas de absorção, traz um aumento na área de contato e por consequência um aumento no coeficiente de transferência de massa. Porém o uso de colunas recheadas é bastante limitado devido a problemas de inundações e formação de espumas, uma vez que a mistura gasosa também dispersa em contato com o líquido. Para evitar esse problema, o uso de membranas de fibras ocas tem sido utilizado para promover o contato gás-líquido de forma não dispersiva (ATCHARIYAWUT *et al.*, 2007, LI *et al.*, 1998).

Em 1991, o governo da Noruega atribuiu impostos por emissões de CO₂. O total de taxas pagas pelas petrolíferas norueguesas por emissões de CO₂ foi estimado em 369 a 382 milhões de dólares o qual é equivalente ao pagamento de 53 dólares por tonelada de CO₂ gerada. Estes dados motivaram as empresas petrolíferas da Noruega a estudar novas tecnologias e métodos para redução das emissões de CO₂ (FALKPEDERSEN e DANNSTRÖM, 1997).

Em 1992, a *Kvaerner Process Systems*, iniciou o programa de estudos para redução de CO₂ no Mar do Norte. Os resultados positivos dos estudos começaram a partir da cooperação com a *W.L. Gore & Associates GmbH*, onde a *Gore* é responsável pelas membranas e a *Kvaerner* é responsável pelo processo. Em 2003, uma unidade piloto passou a operar, e bons resultados já puderam ser obtidos. Detalhes do *layout* de um processo tradicional e do processo por Contactores da *Kvaerner Process Systems* são mostrados na Figura 1.2, onde se pode observar a diferença de espaço ocupado pelos dois processos (FALKPEDERSEN e DANNSTRÖM, 1997).

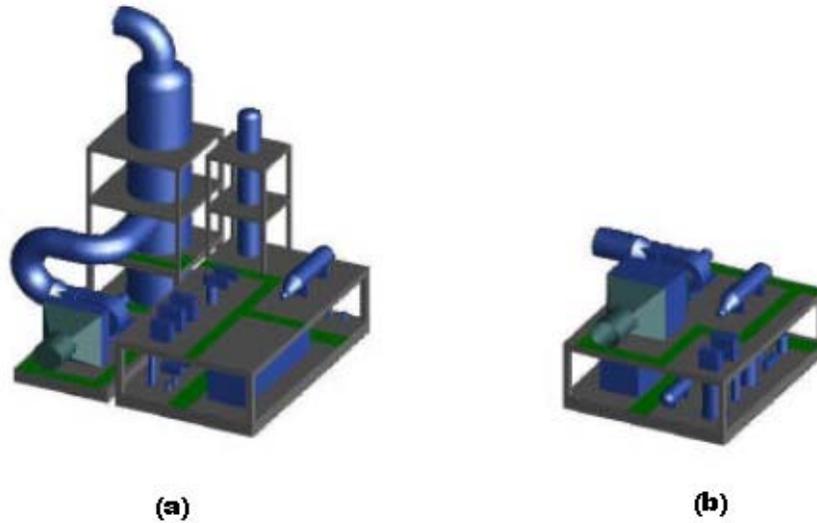


Figura 1.2: (a) *Layout* do processo por colunas de absorção (b) *Layout* do processo da *Kvaerner Process Systems*

Além da redução de espaço e peso, maior desempenho do processo, maior densidade de empacotamento (aumento da área de contato gás-líquido) e flexibilidade operacional foram observados no processo da *Kvaerner Process Systems*.

As principais vantagens que Contactores com Membranas oferecem sobre os processos tradicionais são listadas a seguir (LI e CHEN, 2005, GABELMAN e HWANG, 1999):

Flexibilidade operacional: As duas fases fluem em lados opostos (lúmen das membranas e casco do módulo) com o contato apenas na interface na membrana. Desta forma, os fluxos de gás e líquido podem ser operados independentemente, evitando problemas de inundações.

Processo modular: A capacidade de produção poderá ser alterada em uma ampla faixa de operação simplesmente pela adição de mais módulos.

Área interfacial conhecida: A área interfacial de membranas é conhecida e constante, sendo fácil de determinar seu desempenho. No caso de coluna de bolhas,

a área interfacial é difícil de ser determinada pelo fato do tamanho e da quantidade de bolhas serem dependentes das condições operacionais e propriedades do fluido. Essa é a principal razão de ser determinado apenas o coeficiente volumétrico de transferência de massa ($K_L a$) para coluna de bolhas. Com relação a colunas empacotadas, a área interfacial por unidade de volume pode ser conhecida, mas é difícil de determinar que fração de área superficial é realmente utilizada.

Maior economia: Devido à natureza compacta dos dispositivos com membranas, menor espaço físico é requerido. FALKPEDERSEN e DANNSTRÖM (1997) estudaram a separação de CO₂ de exaustores de turbinas em plataformas *off-shore* e, comparando colunas convencionais com Contactores com Membranas, foi observado uma redução de 70% e 66% de tamanho e peso, respectivamente.

Maior área de contato: Uma vez que as membranas podem ser confeccionadas na forma de fibras ocas, o aumento na área superficial é relativamente maior, proporcionando uma maior eficiência de transferência de massa por volume de dispositivo. A Tabela 1.2 compara a área superficial de membranas com outros dispositivos.

Tabela 1.2: Área superficial específica de alguns processos (YAN *et al.*, 2007)

Dispositivos	Área superficial específica (m ² /m ³)
Coluna de bolhas	1 ~ 10
Coluna empacotada	100 ~ 800
Coluna agitada mecanicamente	50 ~ 150
Coluna de bandejas	10 ~ 100
Contactador com Membranas	1500 ~ 3000

Contactores com Membranas também tem suas desvantagens que serão listadas a seguir (LI e CHEN, 2005, GABELMAN e HWANG, 1999):

Resistência da membrana: Para o gás ser transferido da fase gás para a fase líquida, deverá passar pela membrana. Desta forma as membranas causam uma resistência adicional na transferência de massa, embora essa resistência nem sempre seja significativa e muitas soluções podem ser tomadas para minimizar esse efeito.

Fluxo laminar: Devido ao pequeno diâmetro das fibras e os poucos espaços ao redor das fibras ambos os fluxos de gás e líquido são laminares, resultando em uma perda na eficiência. Embora o fluxo turbulento possa ser obtido, na prática é economicamente e operacionalmente inviável. Em primeiro lugar, para manter um fluxo turbulento, é necessário um maior consumo de energia. Em segundo lugar, para altas pressões de líquido, a membrana poderá ser molhada, causando uma resistência adicional à transferência de massa por causa do líquido estagnado nos poros da membrana.

Caminho preferencial: Nos módulos de Contactores com Membranas, dependendo da colocação do feixe de fibras, poderão existir caminhos preferenciais do fluido, diminuindo a eficiência do processo. Neste caso, um projeto do módulo é necessário para eliminar este efeito.

Tempo de operação: Membranas têm um tempo de vida finito, então o custo periódico por troca de membranas precisa ser considerado. No caso de módulo para produção industrial o projeto proporciona apenas a troca das fibras, sem necessidade da troca do módulo por completo.

Embora estas desvantagens existam, inúmeros trabalhos têm sido realizados para contorná-las, como é o caso do estudo de absorventes para aumentar a eficiência de absorção de gases ácidos e diminuir o efeito de molhamento das membranas (FERON e JANSEN, 2002; KUMAR *et al.*, 2002; WANG *et al.*, 2004, MANDAL e BANDYOPADHYAY, 2006; ATCHARIYAWUT *et al.*, 2007; LOO *et al.*, 2007; SINGH *et al.*, 2007), estudo e desenvolvimento de fibras poliméricas (ATCHARIYAWUT *et al.*, 2006 e XU *et al.*, 2008) e projeto e uso de módulos mais eficientes (FALK-PEDERSEN e

DANNSTROM, 1997; BHAUMIK *et al.*, 1998; FERON e JANSEN, 2002; DINDORE *et al.*, 2005b e 2005c; MAVROUDI *et al.*, 2006).

O estudo desta dissertação se insere em uma das linhas de pesquisas existente no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM), do Programa de Engenharia Química (PEQ), que lida com a separação de gases e vapores. Trabalhos anteriores incluem, por exemplo, a separação e o estudo do fracionamento da mistura CH₄/CO₂ (BORGES, 1985), da separação de olefinas/parafinas (POLLO, 2008), purificação do GN (SÁ, 2007), separação de O₂ do ar (FERRAZ, 2003) e recuperação de vapores de hidrocarbonetos (BRAGA JR, 2007).

A principal motivação é avaliar o desempenho de Contactores com Membranas, visando aumento na eficiência, redução de espaço em plataformas e menores custos de operação e manutenção, em substituição ao processo de colunas de absorção tendo anéis de *raschig* como contactores. Para isto investigou-se, principalmente, a aplicação dos Contactores com Membranas na remoção de dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S) do Gás Natural (GN) para plataformas *off-shore*.

Como estratégia de trabalho, foi realizada a montagem de um sistema em escala de bancada para avaliar os efeitos das variáveis do processo, tais como, material da membrana, temperatura, vazão, pressão e tipo de absorvente na remoção de CO₂ e H₂S de uma corrente gasosa rica em CH₄. Como material de membrana utilizou-se um módulo comercial de membranas microporosas e um módulo fabricado no laboratório com membranas compostas comerciais.

Para avaliar a remoção de gases ácidos da mistura CO₂, H₂S e CH₄, outro sistema mais robusto, com acessórios em aço inoxidável foi montado e a análise da remoção dos gases ácidos foi realizada utilizando um módulo comercial de membranas microporosas e um módulo fabricado no laboratório com membranas comerciais compostas.

1.2 Estrutura da dissertação

Além da Introdução já apresentada neste capítulo, esta dissertação está estruturada em mais quatro capítulos principais, um capítulo de Referências Bibliográficas e no final, a parte de Anexos. Cada capítulo contém as seguintes abordagens:

Capítulo 1: Introdução abordada neste capítulo.

Capítulo 2: Refere-se a Teoria e a Revisão Bibliográfica, onde são abordados os processos de separação com membranas, com foco da descrição, princípios e equacionamento dos Contactores com Membranas.

Capítulo 3: É apresentada a Metodologia Experimental aplicada ao longo da dissertação na confecção de módulos, escolha de produtos, montagem de sistema e operação.

Capítulo 4: Faz parte dos Resultados e Discussão obtidos das execuções experimentais e simulações de processos de absorção utilizando membranas.

Capítulo 5: São apresentadas as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 6: Referências bibliográficas utilizadas nesta dissertação.

Este trabalho foi apresentado na Conferência da Indústria do Gás Natural e Seminário Nacional de Energia e Ambiente conferido em março de 2008, conquistando a 3ª colocação no *Prêmio BahiaGás de Inovação*, na categoria Mestrado.

Em abril de 2008, este trabalho foi contemplado com uma bolsa de estágio de mestrado do *Instituto de Tecnologia Promon*, através de um processo de seleção nacional promovido pela empresa.

CAPÍTULO 2

TEORIA E REVISÃO DA LITERATURA

Neste capítulo serão comentados os processos de separação com membranas (PSM) através de conceitos básicos e classificações. Em seguida será dada ênfase ao uso de Contactores com Membranas na remoção de gases ácidos, abordando o funcionamento, aplicações e principais vantagens frente aos processos tradicionais de absorção.

2.1 Processos de separação com membranas

No início da década de 70, em adição aos processos clássicos de separação, como destilação, filtração, absorção, troca iônica, centrifugação, extração por solvente, cristalização e outros, surge uma nova classe de processos denominados processos de separação com membranas (PSM) que utilizam membranas sintéticas como barreiras seletivas (HABERT *et al.*, 2006).

“Membrana pode ser definida como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte dos componentes presentes nas fases”
(HABERT *et al.*, 2006).

Os PSM têm sido utilizados nos mais diferentes setores da atividade industrial, abrangendo desde a indústria química, alimentícia, farmacêutica, médica e biotecnológica. Os PSM podem ser classificados de acordo com a força motriz utilizada no processo. As técnicas empregam com maior frequência o gradiente de pressão como força motriz. Outros processos utilizam o gradiente de concentração, elétrico ou pressão parcial como força motriz.

Em membranas, o material que permeia através dela é denominado permeado e a fração retida é denominada concentrado, como pode ser visto pela Figura 2.1.

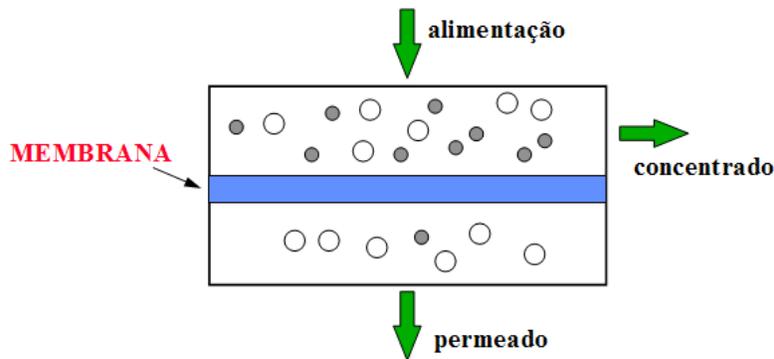


Figura 2.1: Funcionamento da membrana

A morfologia da membrana e a natureza do material que a constitui são algumas das características que vão definir o tipo de aplicação e a eficiência na separação.

Do ponto de vista morfológico as membranas podem ser divididas em duas categorias: densas e porosas. As membranas são consideradas densas quando o transporte dos componentes envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana e são consideradas porosas quando o transporte dos permeantes ocorre preferencialmente em uma fase fluida contínua, que preenche os poros da membrana. Além do fato das membranas serem classificadas como densas ou porosas, podem ser classificadas de acordo com seu material constituinte e sua simetria ao longo da membrana, como é mostrado a seguir (HABERT *et al.*, 2006):

Homogêneas ou Integrais: constituídas por um único material;

Compostas ou Heterogêneas: constituídas por mais de um material;

Simétricas ou Isotrópicas: apresentam as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura;

Assimétricas ou Anisotrópicas: apresentam gradiente de porosidade na direção perpendicular a sua superfície.



Figura 2.2: Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura referente a cada classificação de membranas

2.2 Características das membranas poliméricas

Algumas características das membranas são importantes para verificar se são convenientes para uma determinada aplicação de separação. São elas: a porosidade, a espessura, a permeabilidade e o diâmetro médio de poros. Estas características dependem do material do qual é feita a membrana e também da técnica de fabricação utilizada.

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta pode ser relativa apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou ainda, ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo material que passa através da membrana. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhores desempenhos sejam desenvolvidas.

A permeabilidade permite quantificar o material que atravessa a membrana. A permeabilidade da membrana depende das condições de operação e das características da

solução a ser filtrada. Entretanto variações de temperatura e pressão devem respeitar os limites de estabilidade da membrana e do produto.

A determinação do tamanho médio e da distribuição de tamanho de poros é de fundamental importância na avaliação e caracterização de membranas. Não é adequado falar em um único tamanho de poros, uma vez que os poros não são idênticos e uniformes. Devido a certa variedade no tamanho, é feita uma curva de distribuição de tamanho de poros de uma determinada membrana, para então determinar o tamanho médio destes poros. As técnicas mais utilizadas são a porosimetria de mercúrio, porosimetria de deslocamento de líquido, microscopia eletrônica de varredura e rejeição de solutos polidispersos (HABERT *et al.*, 2006).

2.3 Contactores com Membranas

A idéia de membranas de espessura reduzida e permeáveis para algumas espécies e para outras não, é um conceito bastante atrativo, porém altas seletividades muitas vezes são atingidas a baixos fluxos, pois a diferença de permeabilidade das diferentes espécies implica em uma baixa permeabilidade para todas as espécies. Para compensar o fluxo e a permeabilidade baixa, projetaram-se membranas em módulo espiral e fibras ocas, para aumentar a área por volume, aumentando então o fluxo por volume. A primeira idéia de se utilizar membranas de fibras ocas microporosas não seletivas para remoção de gases indesejáveis de uma mistura foi proposta por QI e CUSSLER (1985a), onde apontaram as seguintes vantagens e desvantagens:

Vantagem: módulos em fibras ocas fornecem uma área superficial por volume muito maior que em colunas recheadas e o aumento de área torna mais rápida a transferência de massa.

Desvantagem: uma nova resistência a transferência de massa surge com a adição de membranas, podendo diminuir a transferência de massa e torná-la menos seletiva.

QI e CUSSLER (1985a) testaram um módulo de fibras ocas de polipropileno (PP) (*Celgard X20, Celanese, Charlotte, NC*) utilizando um reservatório de gás e um reservatório de líquido (Figura 2.3) em sistema fechado e mediram a variação da concentração de CO_2 variando com o tempo no reservatório líquido. Considerando o consumo de hidróxido de sódio (NaOH) causado pela reação com o CO_2 , obtinham a quantidade de CO_2 absorvida no líquido.

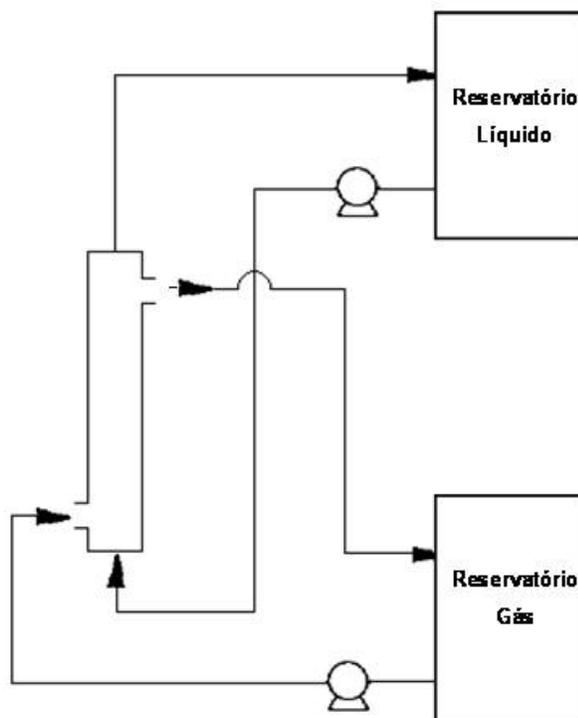


Figura 2.3: Fluxograma do experimento de QI e CUSSLER (1985a)

Em seguida, um trabalho complementar de QI e CUSSLER (1985b) foi desenvolvido para avaliar a absorção de uma variedade de misturas gasosas encontradas em processos industriais. Neste segundo trabalho, também calcularam os coeficientes de transferência de massa e a resistência da membrana microporosa. Os absorventes utilizados para a análise foram três diferentes aminas e NaOH. As concentrações dos gases foram medidas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica (DCT). Por fim, compararam o módulo de fibras ocas com uma coluna de recheio e verificaram vantagens em se utilizar membranas.

WICKRAMASINGHE *et al.* (1991) verificam que o custo do processo de absorção de gás utilizando contactores com membranas na forma de fibras ocas está diretamente influenciado pelo dimensionamento das fibras e no projeto do módulo de contactor. Os resultados deste estudo mostram que o custo da membrana torna-se mais significativo para as fibras com diâmetro mais elevado, porém, com fibras com diâmetro menor, o custo relativo ao bombeamento torna-se a parcela mais importante no custo do processo.

Em processos de separação de gás utilizando membranas não porosas, o lado do permeado pode ser mantido com pressão reduzida para favorecer a diferença de concentração através da membrana e, por consequência, o fluxo de permeado com a intenção de se atingir o equilíbrio em cada lado da membrana. Se no lado do permeado existir a presença de um absorvente líquido, a espécie que permeou através da membrana pode dissolver no líquido e reagir com o mesmo, aumentando a força motriz para o processo e a taxa de transferência de massa das espécies permeantes na membrana. Além disso, se um gás for pouco solúvel ao líquido, ele tem dificuldades na transferência para a fase líquida, mesmo com uma alta permeabilidade da membrana. Espera-se então que um processo híbrido de permeação de gás e absorção no líquido com reação química possa conduzir a uma possível separação de gás de uma mistura com alta seletividade. Este modo de operação engloba permeação e absorção de gases e foi descrito por NII *et al.* (1992) como “*permabsorção*”.

Uma aproximação de equações pode ser adquirida de um trocador de calor para aplicação em um módulo de Contactores com Membranas. Entretanto existe uma diferença entre esses dois aparatos. Os tubos de um trocador são soldados em um empacotamento regular, enquanto as fibras não são posicionadas regularmente durante a construção do seu módulo. No trabalho de KREULEN *et al.* (1993a), um módulo com espaços regulares de fibras foi usado para a comparação com um módulo com espaços irregulares de fibras. Devido à má distribuição do gás e do líquido causado pela heterogeneidade da disposição das fibras, existiram caminhos preferenciais do líquido. Isto poderá ter uma grande influência na eficiência de transferência de massa, levando a uma interpretação incorreta dos dados de absorção global.

Uma comparação de um módulo de membranas microporosas (*Celgard X-10, Hoechst Celanese Corporation, Charlotte, NC*) e um módulo produzido com membranas comerciais de polidimetilsiloxano (PDMS) não-porosa (*Dow Corning Corporation*) mostrou que o uso de membrana não-porosa diminuiu a taxa de remoção de CO₂, devido a resistência adicional da membrana. Porém o aumento da seletividade das membranas de silicone compensou a menor taxa de remoção (AL-SAFFAR *et al.*, 1997).

AL-SAFFAR *et al.* (1997) concluíram que misturas gasosas podem ser separadas tanto por membranas porosas como por membranas não porosas. Os poros das membranas agem como uma fronteira entre o gás e o líquido, enquanto membranas não porosas agem como uma barreira seletiva entre as espécies presentes no gás. Portanto o tipo de membrana polimérica é muito importante na seletividade do processo, uma vez que haverá uma resistência adicional dada pela membrana, podendo reduzir a transferência de massa entre as espécies presentes no gás.

No trabalho de JOU *et al.* (1999) os autores avaliaram o efeito da solubilidade de CO₂ e H₂S em mistura com o CH₄ utilizando uma solução aquosa de metildietanolamina (MDEA), considerada bastante eficiente na remoção de gases ácidos.

Segundo BHIDE *et al.* (1998), os principais parâmetros econômicos que devem ser levados em conta no processo de remoção de gases ácidos do GN são:

1. Concentração de CO₂ e H₂S na alimentação;
2. Vazão de alimentação;
3. Pressão de alimentação;
4. Perda de CH₄;
5. Permeabilidade do CO₂;
6. Seletividade CO₂/CH₄;
7. Vida útil das membranas;
8. Espessura efetiva da membrana.

A remoção de H₂S a baixas concentrações (18 a 1159 ppm) em mistura com N₂ foi estudada por WANG *et al.* (2002). Neste trabalho, uma solução aquosa de carbonato de sódio (Na₂CO₃) foi utilizada como absorvente e a fabricação de uma membrana porosa de fluoreto de polivinilideno (PVDF) e posterior configuração em um módulo foi realizada. O estudo mostrou a remoção completa de H₂S a um curto tempo de residência e a uma razão de vazão gás-líquido alta. Quando a mistura gasosa foi alimentada no casco do módulo, a eficiência na remoção de H₂S diminuiu bastante e o valor do coeficiente de transferência de massa foi somente a metade daquele observado com a alimentação no lúmen das fibras; o tempo de residência foi 8 vezes maior; o efeito da pressão de alimentação do gás e da velocidade do líquido foi similar para ambos os modos de alimentação.

No trabalho de MAVROUDI *et al.* (2003), os autores estudaram o desempenho de um módulo comercial (*Liqui-Cel[®] Extra-Flow, Hoechst Celanese Corp.*) para remoção de CO₂. Os experimentos foram realizados com uma mistura gasosa (15% CO₂ e 85% N₂) passando pelo lúmen das membranas e absorvente líquido (H₂O e dietanolamina (DEA)) passando pelo casco. Os resultados foram comparados com as tecnologias convencionais existentes para captura de gases ácidos. Resultados experimentais mostraram um decréscimo de CO₂ na corrente de saída de gás. O aumento da vazão de líquido resultou em uma maior eficiência de remoção de gás, e isto se deve a menor resistência à transferência de massa na interface gás-líquido. Este efeito mostrou-se mais pronunciado quando a vazão de gás foi menor. O aumento na vazão de entrada de gás mostrou que uma remoção equivalente de gás pode ser alcançada se houver um aumento no volume de módulo necessário para aumentar a área de contato gás-líquido. As soluções numéricas de modelos teóricos foram obtidas e comparadas com os resultados experimentais, observando-se um desvio em condições de altas vazões de gás e líquido. Uma resistência adicional à transferência de massa pode ser a principal causa deste desvio. Um novo modelo teórico considerando que as membranas foram parcialmente molhadas foi realizado e o ajuste com os resultados experimentais se tornou mais satisfatório. Para o coeficiente de transferência de massa global em função da vazão de líquido, os resultados mostraram que, para baixas vazões de líquido, o sistema torna-se saturado com CO₂, reduzindo a taxa de transferência de massa. Por outro lado, maiores fluxos foram obtidos com maiores vazões de líquido. O

uso de um absorvente químico ao invés da água também foi mais satisfatório, mostrando que o aumento da concentração de saturação do CO₂ no absorvente aumentou a transferência de massa

O trabalho de DINDORE *et al.* (2004a) foi avaliar a absorção de CO₂ a elevadas pressões, utilizando membranas de PP (*Accurel Q 3/2*) configuradas em módulos de vidro ou aço inoxidável para pressões menores ou maiores que 10 bar, respectivamente. O absorvente utilizado foi um solvente orgânico. Os resultados mostraram que o aumento na pressão do gás não causou efeito no coeficiente global de transferência de massa (K_G) e, mesmo em pressões elevadas, o processo foi controlado pela resistência no filme líquido. Para pressões maiores, o molhamento da membrana e a formação de bolhas no lado do líquido ocorreram.

No trabalho de YEON *et al.* (2005), fibras ocas de PVDF (*KRICT Korea*) foram produzidas e configuradas em módulos para a remoção de CO₂ proveniente de gases de combustão. O sistema foi projetado em escala piloto e sua eficiência foi comparada com uma coluna recheada por anéis de *raschig* (½” politetrafluoretileno (PTFE)). DEA e uma mistura de aminas (monoetanolamina (MEA) + trietanolamina (TEA)) foram utilizadas como absorventes. Como resultado do trabalho, tem-se que a taxa de absorção de CO₂ por unidade de volume no módulo de membranas foi 2,7 vezes maior que na coluna recheada e que a mistura de aminas como absorvente manteve a eficiência de remoção de CO₂ estável por mais tempo de operação.

DEMONTIGNY *et al.* (2006) avaliaram o uso de Contactores com Membranas em série na remoção de CO₂ utilizando MEA e DEA como absorventes. Para efeito comparativo, os autores utilizaram módulos com membranas comerciais de PP (*Mitsubishi Rayon, Japão*) e de PTFE (*Sumitomo Electric Fine Polymer, Japão*). As membranas de PTFE apresentaram um melhor desempenho que as membranas de PP e mantiveram o mesmo nível de remoção ao longo do tempo de experimento, embora tenha uma parede de membrana muito maior e uma área específica menor no módulo. Com relação ao modo de operação dos fluxos gás-líquido, a operação em contracorrente resultou em um aumento de

20% nos resultados obtidos na operação co-corrente. A adição de mais módulos em série apresentou uma relação linear com relação ao K_G .

No trabalho de SÁ (2007) foram utilizadas fibras ocas isotrópicas densas de PDMS e anisotrópicas compostas de PES cobertas com PDMS produzidas no laboratório para avaliar a remoção de CO_2 e hidrocarbonetos pesados do GN através da permeação de gases na membrana. Como resultados, valores satisfatórios de seletividade de CO_2/CH_4 foram observados nas fibras de PES/PDMS, mas, em contrapartida, observou-se permeabilidades inferiores às observadas para as fibras de PDMS devido à espessura elevada da pele.

Os estudos de ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) basearam-se na separação do CO_2 de uma mistura CO_2/CH_4 usando um módulo com membranas comerciais porosas de PVDF (*Memcor Australia, Austrália*). Condições operacionais, tais como velocidade do gás e líquido, temperatura e concentração de absorvente e aditivo, foram investigadas em combinação com a análise de transferência de massa. Neste trabalho, o cloreto de sódio (NaCl) foi utilizado como aditivo na solução de NaOH com a intenção de aumentar a absorção e a qualidade do produto (CH_4). Com a adição de sal a pressão de vapor tende a diminuir, reduzindo a difusão dos vapores de água através dos poros da membrana. Este fato foi observado pela redução da umidade no gás com a adição de sal. Porém, a presença de sal na solução também diminuiu o fluxo de CO_2 absorvido no líquido, devido ao efeito “*salting out*”. Com a adição de sal, a solubilidade do CO_2 e do CH_4 na água diminuíram e observou-se aumento na viscosidade da solução o que, conseqüentemente, diminuiu a transferência de massa do gás para a fase líquida, o que contribuiu para aumentar a recuperação de CH_4 . O desafio é conciliar a redução da umidade do gás, aumento da recuperação de CH_4 e uma maior absorção de CO_2 no líquido através da adição de sal. O uso de temperaturas maiores concomitante com a adição de NaCl, contribuiu para diminuir a umidade no gás e aumentar a recuperação de CH_4 , porém observa-se diminuição considerável na absorção de CO_2 pela fase líquida.

Com relação ao parâmetro temperatura, os autores verificaram que o aumento da temperatura do NaOH ocasionou um maior no fluxo de CO_2 , e isso ocorreu devido ao

aumento na taxa de reação química entre NaOH e CO₂. Além disso, o aumento da temperatura diminuiu a viscosidade do absorvente, melhorando a difusão do gás no líquido, conseqüentemente aumentando o K_G. Outros trabalhos como de KUCKA *et al.* (2002) comprovaram o efeito da diminuição da viscosidade do absorvente na melhora da absorção de gás no líquido. Em contraste, o aumento da temperatura da água, usada como absorvente, diminuiu a absorção de CO₂, e isto se dá devido à diminuição da solubilidade do CO₂ no líquido, que diminui com o aumento da temperatura, de acordo com PERRY *et al.* (1999). Esta situação também foi observada por VERSTEEG e SWAAJI (1988), que verificaram que a solubilidade do CO₂ na água diminuiu com o aumento da temperatura, de 0,815 mol/mol a 25°C para 0,648 mol/mol a 35°C. O sistema operando a altas temperaturas com NaOH apresentou vantagens devido ao favorecimento para a absorção de CO₂, com redução de CH₄ no absorvente.

Com relação ao parâmetro vazão de líquido, ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) verificaram que a absorção de CO₂ foi maior quando se aumentou a vazão de água, demonstrando a contribuição significativa da resistência a transferência na fase líquida. No caso da utilização de uma solução com NaOH, a pouca mudança no fluxo de CO₂ mostrou que o sistema foi controlado pela resistência a transferência de massa na fase gasosa ou na membrana. Resultados de absorção de CO₂ puro em água mostraram que o aumento na vazão de entrada de gás praticamente não afetou o fluxo de CO₂, concluindo que a maior resistência está na fase líquida. Resultados similares também foram obtidos por WANG *et al.* (2005). Porém os autores observaram que, para uma mistura CO₂/CH₄, a transferência de CO₂ para a água diminuiu quando se aumentou a vazão de gás, o que foi atribuído à redução no tempo de residência no módulo. Contrário a YAN *et al.* (2007) que, para uma mistura CO₂/N₂, verificaram que o aumento da velocidade de gás aumentou o fluxo de CO₂ absorvido pelo líquido. Mas, neste trabalho, os autores utilizaram MEA e glicinato de potássio (PG) como absorventes.

2.3.1 Módulo de Contactores com Membranas

Diferentes configurações de módulos podem ser usadas para acondicionar as membranas. Cada configuração tem suas vantagens e limitações e devem ser levados em consideração ao se desenvolver um determinado processo. Para operações de absorção de gases, é necessário que as condições de fluxo sejam bem definidas em ambos os lados da membrana para uma melhor transferência de massa. Para o projeto de contactores, deve se levar em consideração a regularidade da disposição das fibras no módulo (arranjo espacial das fibras) para que não ocorram caminhos preferenciais no escoamento do gás e do líquido. Neste sentido, deve-se considerar a densidade de empacotamento e as direções do fluxo (paralelo, tangencial, concorrente e contracorrente) de ambas as fases, para um melhor aproveitamento da área de membranas disponível. Os módulos de contactores estão classificados em dois grupos, de acordo com o fluxo das fases:

Módulo de fluxo longitudinal: Nesta configuração de módulo o gás e o líquido passam de forma paralela, tanto em contracorrente como concorrente. Maiores detalhes são mostrados na Figura 2.4. As vantagens desse módulo são a simplicidade de fabricação, porém, se comparado a módulos de fluxo tangencial, tem uma eficiência bem menor.

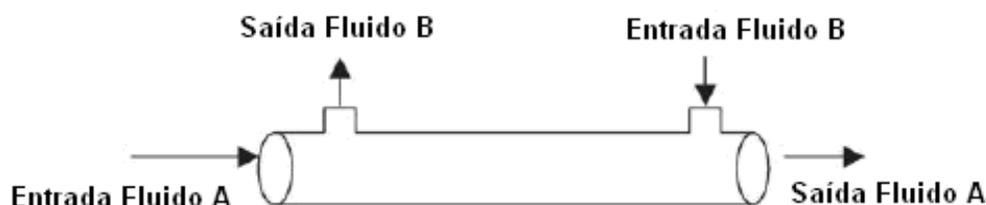
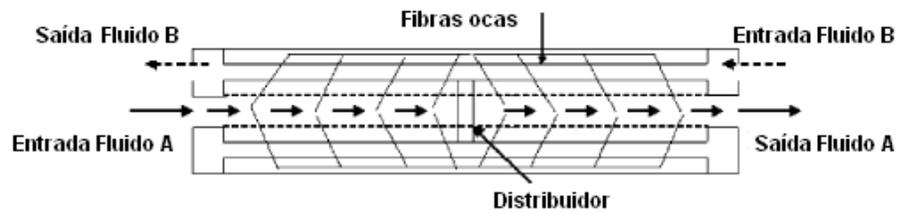


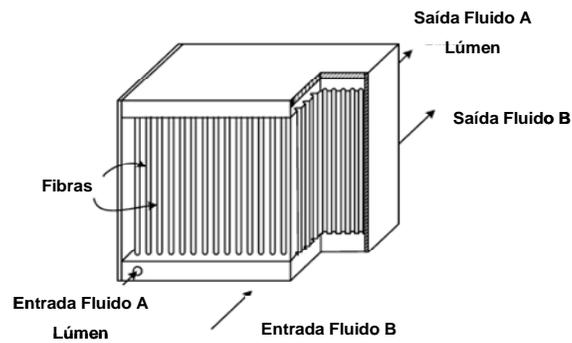
Figura 2.4: Detalhe do módulo de fluxo longitudinal

Módulo de fluxo tangencial: A presença de distribuidores de fluido dentro do módulo, como é mostrado no módulo da *Liqui-Cel*[®] da Figura 2.5 (a), minimizam o efeito de caminhos preferenciais, e produz turbulência no fluido. Desta forma um aumento na transferência de massa ocorre, tornando esses módulos mais eficientes. Outra configuração de fluxo tangencial é o módulo produzido pela *TNO* mostrado

na Figura 2.5 (b), onde o fluxo do lúmen das membranas é perpendicular ao fluxo do fluido de entrada no módulo.



(a)



(b)

Figura 2.5: Detalhe do módulo de fluxo tangencial. (a) Módulo da *Liqui-Cel*[®]
(b) Módulo da *TNO*

2.3.2 Funcionamento dos Contactores com Membranas e modelos de transporte

Nos Contactores com Membranas, o gás e o absorvente fluem em lados opostos da membrana. O CO_2 e H_2S presentes no GN irão permear através do material da membrana (no caso de membranas compostas) ou através dos poros da membrana (no caso de membranas microporosas) e serão absorvidos no líquido fisicamente ou quimicamente, dependendo do absorvente utilizado. Maiores detalhes da transferência que ocorre pela membrana são mostrados na Figura 2.6.

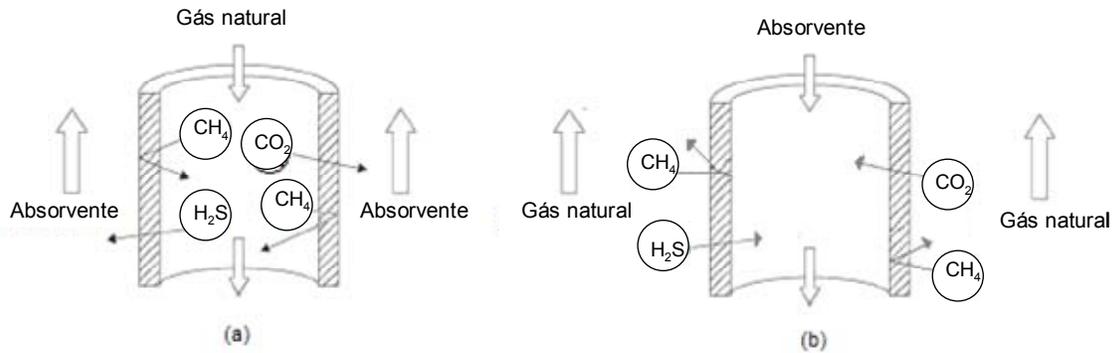


Figura 2.6: Detalhe da transferência de massa através da membrana: (a) gás no lúmen (b) gás no casco do módulo

A maior absorção do CO_2 e do H_2S com relação ao CH_4 é devido à maior solubilidade ao absorvente. A escolha do fluido passando pelo casco do módulo ou pelo lúmen das fibras vai depender da configuração do módulo e da morfologia da membrana.

O processo de transferência de massa em Contactores com Membranas microporosas simples consiste em quatro etapas consecutivas:

- (1) Difusão do(s) componente(s) do seio da fase gasosa para a superfície da membrana;
- (2) Difusão do(s) componente(s) através da membrana;
- (3) Dissolução do(s) componente(s) na fase líquida, ocorrendo absorção química ou física;
- (4) Difusão do(s) componente(s) da superfície da membrana para o seio da fase líquida.

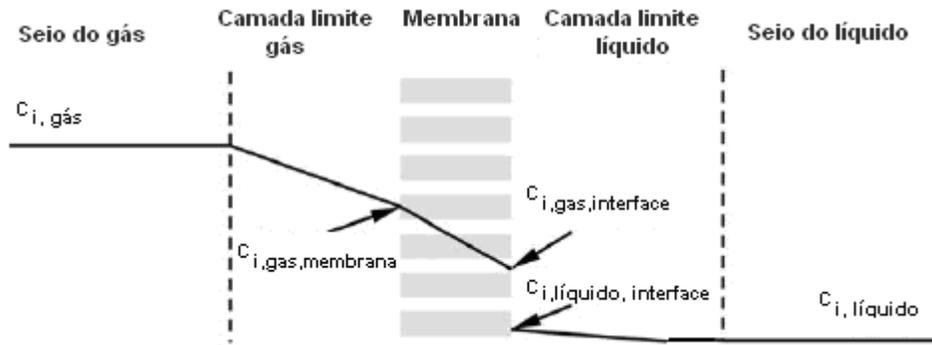


Figura 2.7: Regiões de transferência de massa e resistência dominantes em Contactores com Membranas

Conseqüentemente, o coeficiente global de transferência de massa (K_G) é dado por um modelo de resistência em série como mostra a Equação (2.1) (LI e CHEN 2005):

$$\frac{1}{K_G} = \frac{1}{k_{i,gás}} \left(\frac{d_i}{d_o} \right) + \frac{1}{k_{i,membrana}} + \frac{1}{E \cdot m \cdot k_{i,líquido}} \quad \text{Equação (2.1)}$$

Para que este modelo represente a transferência de massa através da membrana, algumas considerações devem ser estabelecidas:

- (1) O sistema está em estado estacionário;
- (2) O equilíbrio é estabelecido na interface gás-líquido;
- (3) O seio do líquido é agitado;
- (4) O efeito da curvatura da membrana na superfície é omitido;
- (5) A força motriz para a absorção física e química é a mesma;
- (6) A membrana é uniforme em termos de distribuição de tamanho de poros e/ou espessura da pele;
- (7) A transferência de massa entre as fases é resultado da teoria da difusão de filme.

O K_G depende da fluidodinâmica do fluido (afetam k_L), da natureza dos componentes ativos (afetam m e E), da solubilidade do gás no líquido e das condições de temperatura de operação.

Embora a Equação (2.1) possa ser usada para estimar o K_G em uma fibra, em alguns casos, essa equação não prediz exatamente o valor do coeficiente, isto porque, para fibras com menor diâmetro, a mistura no seio do líquido não pode ser garantida. Além disso, a mesma força motriz para os dois tipos de absorção também não pode ser garantida. O valor do fator de reação (E), em alguns casos, também pode estar envolvido numa série de erros.

O K_G também pode ser avaliado a partir da definição do coeficiente de transferência de massa, conforme mostra a Equação (2.2). Neste caso, a exatidão dos resultados é maior.

$$K_G = \frac{Q_L}{A} \cdot \Delta C \quad \text{Equação (2.2)}$$

A determinação dos coeficientes individuais de transferência de massa também pode ser determinada independentemente. Por exemplo, para a determinação do coeficiente de transferência de massa da fase líquida (k_L), gás puro pode ser utilizado, o qual eliminaria a resistência da membrana e da fase gasosa. Para a determinação do coeficiente de transferência de massa da membrana (k_m), pode-se utilizar gás puro na fase gasosa para eliminar a resistência na fase gasosa e na fase líquida um absorvente químico que reaja de forma irreversível e instantânea com o gás, eliminando a resistência na fase líquida (LI e CHEN 2005).

2.3.3.1 Coeficiente de transferência de massa na fase líquida

2.3.3.1.1 Absorção física com líquido no lúmen das fibras

Quando somente absorção física ocorre na fase líquida com um fluxo laminar de líquido no lúmen das fibras, a solução de *Lévêque* derivada do caso análogo de *Graetz* para problemas de transferência de calor em líquidos com fluxo laminar pode ser adaptada para prever a transferência de massa dos componentes gasosos para o líquido, como mostra a Equação (2.3) (DINDORE, *et al.*, 2005a):

$$Sh = \frac{k_L \cdot d}{D_i} = 1,62 \times \sqrt[3]{\frac{d^2 \cdot v_L}{L \cdot D_i}} \quad \text{Equação (2.3)}$$

2.3.3.1.2 Absorção física com líquido no casco do módulo

Contrário do escoamento de líquido no lúmen das fibras, quando o líquido escoo pelo casco do módulo o coeficiente de transferência de massa não é claramente definido. As explicações para isso são: má distribuição das fibras ocasionando irregularidades de espaço entre as fibras; variação do diâmetro das fibras e efeitos de entrada e saída do fluido no casco do módulo.

Uma maior densidade de empacotamento nem sempre significa uma maior transferência de massa, pois o efeito de caminhos preferências de fluido e zonas mortas aumenta com a densidade de empacotamento.

No trabalho de FUTSELAAR (1996) foi avaliado o escoamento de líquido pelo casco do módulo e a partir do estudo foi possível estabelecer uma correlação para o número de *Sherwood*, como é mostrado na Equação (2.4):

$$Sh = \frac{k_L \cdot d}{D_i} = 3,66 + 1,62 \times \sqrt[3]{\frac{d^2 \cdot v_L}{L \cdot D_i}} \quad \text{Equação (2.4)}$$

2.3.3.2 Coeficiente de transferência de massa com absorção química

O coeficiente de transferência de massa pode ser melhorado na presença de absorventes químicos. Nesse caso a Equação (2.5) descreve o Fator de reação (E) na transferência de massa dado pela reação na fase líquida (DINDORE, *et al.*, 2005a):

$$E = \frac{J_{químico}}{J_{físico}} \quad \text{Equação (2.5)}$$

Esta diferença está relacionada com o fluxo do componente gasoso na fase líquida com reação química e com o fluxo do componente gasoso na fase líquida com absorvente físico. A partir do resultado do fator E é possível determinar o K_G utilizando a Equação 2.1.

2.3.3.3 Coeficiente de transferência de massa na membrana

Admitindo que o transporte através da membrana é somente causado por difusão, a *Lei de Fick* pode ser usada para descrever a transferência de massa na membrana (k_m), como é dada pela Equação (2.6):

$$k_m = \frac{D_{g,e}}{\delta} \quad \text{Equação (2.6)}$$

O coeficiente de difusão efetivo ($D_{g,e}$) é uma combinação do coeficiente de difusão molecular (D_{AB}) e coeficiente de difusão de *Knudsen* (D_k) e pode ser calculado de acordo com a equação de *Bosangui* dada pela Equação (2.7) (SATTERFIELD *et al.*, 1981):

$$\frac{1}{D_{g,e}} = \left(\frac{1}{\frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_k}} \right) \cdot \frac{\varepsilon}{\tau} \quad \text{Equação (2.7)}$$

onde rearranjando a Equação (2.7), chega-se a Equação (2.8) com as variáveis difusão molecular efetiva ($D_{AB,e}$) e difusão de *Knudsen* efetiva ($D_{k,e}$),

$$\frac{1}{D_{g,e}} = \frac{1}{D_{AB,e}} + \frac{1}{D_{k,e}} \quad \text{Equação (2.8)}$$

Para membranas microporosas, a porosidade (ε) é geralmente na faixa de 0,2 a 0,9 e a tortuosidade (τ) de 2 a 3. No caso dos poros serem preenchidos pelo gás, o coeficiente de

difusão pode ser governado pela difusão molecular ou *Knudsen* ou por ambos, dependendo do diâmetro de poro (d_p):

Se $d_p < 0,1\mu\text{m}$, difusão de *Knudsen* domina.

Se $d_p > 10\mu\text{m}$, difusão molecular domina,

Se $0,1\mu\text{m} < d_p < 10\mu\text{m}$, ambos os mecanismos de difusão ocorrem.

O Coeficiente de difusão molecular baseado na teoria cinética dos gases foi desenvolvido independentemente por *Chapman* e por *Enskog* (CUSSLER, 1984) conforme a Equação (2.9):

$$D_{AB} = \frac{0,0018583 \cdot T^{3/2} (1/M_A + 1/M_B)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_{AB}} \quad \text{Equação (2.9)}$$

O diâmetro de colisão (σ_{AB}) representa a média aritmética das espécies presentes conforme é mostrado da Equação (2.10) e seus valores tabelados podem ser encontrados em CUSSLER (1984) e SATTERFIELD *et al.* (1981).

$$\sigma_{AB} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_A + \sigma_B) \quad \text{Equação (2.10)}$$

O parâmetro adimensional (Ω) é mais complexo, mas geralmente é obtido na ordem de 1. Este parâmetro é dependente de uma interação entre as espécies, mais frequentemente descrita pelo potencial de *Lennard-Jones* (ε_{AB}). O potencial de *Lennard-Jones* é uma média geométrica das duas espécies, conforme Equação (2.11), e seus valores tabelados também podem ser encontrados em CUSSLER (1984) e SATTERFIELD *et al.* (1981).

$$\varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A \cdot \varepsilon_B)^{1/2} \quad \text{Equação (2.11)}$$

Uma vez conhecido o ε_{AB} o parâmetro Ω pode ser encontrado como função de ε_{AB}/kT usando valores de outra tabela encontrada em CUSSLER (1984) e SATTERFIELD *et al.* (1981).

O coeficiente de difusão de *Knudsen* pode ser calculado conforme a Equação (2.12):

$$D_k = K_0 \cdot \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad \text{Equação (2.12)}$$

Onde K_0 é dependente da morfologia da membrana e da interação entre as moléculas e a estrutura porosa da membrana. Por simplicidade, K_0 pode ser estimado baseado somente na morfologia da membrana, considerando uma membrana ideal com poros cilíndricos, como mostra a Equação (2.13):

$$K_0 = \frac{4\varepsilon \cdot dp}{3\delta} \quad \text{Equação (2.13)}$$

Essas equações levam a desvios do comportamento real, uma vez que consideram a membrana com uma distribuição de poros uniforme e morfologia isotrópica.

2.3.4 Critérios para seleção de membranas poliméricas

A escolha do material polimérico interfere diretamente na eficiência do processo. O material polimérico deverá manter as suas características de estabilidade a longo prazo para que o uso de Contactores com Membranas seja viável economicamente. LI e CHEN (2005) listaram alguns critérios a serem levados em consideração para que as membranas apresentem o mesmo desempenho ao longo da operação:

Problemas de incrustação e entupimento da membrana: Em aplicações típicas de microfiltração, a formação de incrustações é o principal causador da deterioração e estabilidade das membranas. Porém em aplicações de absorção de gás em

Contactores com Membranas esse problema é menos observado, desde que não exista um fluxo convectivo através dos poros das membranas. Em aplicações industriais, problemas de entupimento já podem ser observados, por causa do pequeno diâmetro das fibras. No caso de gases contendo partículas suspensas, uma pré-filtração seria mais adequada antes de passar no módulo de membranas.

Estabilidade química: O absorvente líquido com alto poder de absorção de CO₂ e H₂S provavelmente pode se tornar corrosivo. Por esta razão, na escolha do material polimérico, este efeito deve ser considerado para que a membrana não venha a sofrer um ataque químico. Alguns absorventes também têm a característica de reagir com a superfície polimérica e modificar sua estrutura, por isso devem ser observados quais materiais poliméricos são compatíveis com os principais absorventes utilizados para absorção de gases ácidos. O uso de PTFE tem sido o mais recomendado, pois é um material bastante estável quimicamente, porém seu custo de produção o torna inviável economicamente. O tratamento de superfícies poliméricas tem sido uma alternativa viável, pois nesse caso, podem ser utilizadas membranas mais baratas, como no caso de PP, para fornecer as mesmas características do PTFE.

Estabilidade térmica: Em altas temperaturas de operação, o material da membrana pode sofrer degradação ou decomposição. A extensão de mudança da estrutura da membrana depende da temperatura de transição vítrea (T_g) para polímeros amorfos e da temperatura de fusão (T_m) para polímeros semicristalinos. As temperaturas de transição vítrea dos principais polímeros utilizados como contactores são mostrados na Tabela 2.1. Os baixos valores de T_g para PP e polietileno (PE), por exemplo, podem contribuir para a instabilidade da membrana e molhamento. No caso do PTFE, o valor de T_g é relativamente maior que o de PP e PE, contribuindo assim para sua superioridade na estabilidade térmica e a não ocorrência de molhamento da membrana.

No caso específico do trabalho, a remoção de gases ácidos do GN por Contactores com Membranas, a opção por membranas com Tg moderadas, como no caso do PP e PE, pode ser levada em consideração, desde que a operação seja realizada em temperaturas mais brandas e próximas da temperatura ambiente. Para outros processos, onde as condições operacionais de temperatura são maiores da ambiente, a opção por membranas com maior Tg já é mais desejável.

Tabela 2.1: Temperatura de transição vítrea (Tg) dos principais polímeros usados em Contactores com Membranas (LI e CHEN, 2005)

Polímero	Tg (°C)
politetrafluoretileno (PTFE)	126
polipropileno (PP)	-15
polietileno (PE)	-120
polietersulfona (PES)	230
polisulfona (PS)	190
fluoreto de polivinilideno (PVDF)	-40
polidimetilsiloxano (PDMS)	-123

2.3.5 Critérios para seleção de absorventes líquidos

Para o processo de absorção por Contactores com Membranas o tipo de absorvente (físico ou químico) tem influência direta na eficiência do processo. Vários absorventes têm sido estudados experimentalmente, e os principais são mostrados na Tabela 2.2. De acordo com LI e CHEN (2005), para a escolha dos absorventes, devem ser levados em conta os seguintes critérios:

Alta reatividade com CO₂ e H₂S: A alta reatividade leva a uma maior remoção dos gases ácidos, devido à maior taxa de absorção. Devido à reação química, a resistência na fase líquida pode ser ignorada.

Compatibilidade química com o material da membrana: O absorvente químico não poderá reagir com o material da membrana, uma vez que a modificação da

morfologia da membrana diminui a pressão de molhamento da membrana. Nesse caso, ocorre a passagem de absorvente pela membrana ou preenchimento dos poros do material polimérico.

Alta Tensão superficial: Líquidos com uma baixa tensão superficial têm uma maior tendência de causar o molhamento da membrana, aumentando assim a resistência à transferência de massa.

Baixa volatilidade e boa estabilidade térmica: Se o absorvente apresentar volatilidade elevada pode ocorrer sua transferência para a fase gasosa. No caso de absorventes químicos que reajam irreversivelmente com o gás transferido, o aumento da temperatura pode aumentar a absorção química, porém a vaporização do líquido também poderá ocorrer a maiores temperaturas. O absorvente também deverá possuir uma boa estabilidade térmica dentro de uma ampla faixa de temperatura, para que a degradação química possa ser evitada.

Fácil regeneração: Absorventes com fácil regeneração são preferíveis, pois proporcionam um menor gasto de energia.

Tabela 2.2: Principais absorventes utilizados em Contactores com Membranas

Referências	Absorventes líquidos estudados
BHAUMIK <i>et al.</i> , 1998; KUMAR <i>et al.</i> , 2002 e 2003; MAVROUDI <i>et al.</i> , 2003 e 2005; DINDORE <i>et al.</i> , 2005a e 2005b; ATCHARIYAWUT <i>et al.</i> , 2006; ZHANG <i>et al.</i> , 2006 e 2008; XU <i>et al.</i> , 2008; AL-MARZOUQUI <i>et al.</i> , 2008a	água (H ₂ O)
NII <i>et al.</i> , 1992; KREULEN <i>et al.</i> , 1993; NISHIKAWA <i>et al.</i> , 1995; RANGWALA, 1996; KUMAR <i>et al.</i> , 2002 e 2003; DINDORE <i>et al.</i> , 2005a; BOTTINO <i>et al.</i> , 2006; AL-MARZOUQUI <i>et al.</i> , 2008b; PARK <i>et al.</i> , 2008	hidróxido de sódio (NaOH)
KIM e YANG, 2000; YEON <i>et al.</i> , 2005; BOTTINO <i>et al.</i> , 2006; DEMONTIGNY <i>et al.</i> , 2006; BOTTINO <i>et al.</i> , 2008; YAN <i>et al.</i> , 2007; ATCHARIYAWUT <i>et al.</i> , 2007; AL-MARZOUQUI <i>et al.</i> , 2008b	monoetanolamina (MEA)

Tabela 2.2: Principais absorventes utilizados em Contactores com Membranas
(continuação)

Referências	Absorventes líquidos estudados
RANGWALA, 1996; AL-SAFFAR <i>et al.</i> , 1997; FALK-PEDERSEN e DANNSTRÖM, 1997; KIM e YANG, 2000 WANG <i>et al.</i> , 2005; ZHANG <i>et al.</i> , 2006 e 2008	dietanolamina (DEA)
QUI e CUSSLER, 1985b	trietanolamina (TEA)
NISHIKAWA <i>et al.</i> , 1995; YAN <i>et al.</i> , 2007	metildietanolamina (MDEA)
MANDAL e BANDYOPADHYAY, 2006	mistura (AMP + MEA)
YEON <i>et al.</i> , 2005	mistura (MEA+ TEA)
KIM e YANG, 2000; DEMONTIGNY <i>et al.</i> , 2006	2-amino-2-metil-1-propanol (AMP)
ATCHARIYAWUT <i>et al.</i> , 2007	NaOH + cloreto de sódio (NaCl)
KORIKOV e SIRKAR, 2005	hidróxido de potássio (KOH)
NII <i>et al.</i> , 1992; DINDORE <i>et al.</i> , 2005c	carbonato de potássio (K ₂ CO ₃)
DINDORE <i>et al.</i> , 2004a e 2004b	carbonato de propileno (PG)
WANG <i>et al.</i> , 2002 e 2004; PARK <i>et al.</i> , 2008	carbonato de sódio(Na ₂ CO ₃)
IVERSEN <i>et al.</i> , 1997; PARK <i>et al.</i> , 2008	sulfito de sódio (Na ₂ SO ₃)
YAN <i>et al.</i> , 2007	glicinato de potássio (PG)
FERON e JANSEN, 2002	mistura sal e aminoácido (CORAL)*

*Nome comercial de um absorvente produzido pela TNO

Em processos industriais de desulfurização podem ser empregados alkanolaminas ou carbonatos como absorventes (NII *et al.*, 1992).

KIM e YANG (2000) utilizaram membranas microporosas de PTFE (*Poreflon TB-21*, Sumitomo Co.) configuradas em um módulo para avaliar a remoção de CO₂ de uma mistura CO₂/N₂ em diferentes absorventes (água, MEA, DEA e AMP) O uso de AMP tem demonstrado melhores resultados que as outras aminas. O AMP é uma amina primária, onde o grupo amina é atacado por um carbono terciário. No caso do MEA, a formação de carbonatos estáveis limita sua capacidade de cerca de 1/2 mol de CO₂ para cada mol de MEA.

Comercialmente as aminas mais utilizadas para absorção de gases ácidos são a MEA, DEA, diisopropanolamina (DIPA), MDEA e AMP. Entre estas, destaca-se a MDEA, pois possui as características de maior seletividade a H₂S, maior capacidade de absorção,

menor consumo de energia para regeneração e baixa degradação térmica e corrosão. A mistura de aminas primárias ou secundárias com MDEA também tem suas vantagens, pois combina as maiores taxas de absorção de gás das aminas primárias e secundárias com as maiores capacidades de absorção do MDEA. (LU *et al.*, 2006).

No trabalho de ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) resultados de absorção de CO₂ em Contactores com Membranas com diferentes absorventes (água, NaOH e MEA) comprovam a maior eficiência de absorventes químicos na absorção de CO₂ e a comparação entre os dois absorventes químicos mostrou uma maior eficiência do NaOH, nas mesmas concentrações. Os resultados de taxa de reação constante entre o CO₂ e íons (OH⁻), a 30°C, relatados por KUCKA *et al.* (2002) e entre CO₂ e MEA relatados por SADA *et al.* (1985), de 11.000 m³Kmol⁻¹s⁻¹ e 7.740 m³Kmol⁻¹s⁻¹, respectivamente, também evidenciam a maior eficiência do NaOH. Posteriormente, GONG *et al.* (2006) calcularam uma taxa de reação constante de 12.037 m³Kmol⁻¹s⁻¹ e 8.983 m³Kmol⁻¹s⁻¹ entre CO₂ e íons (OH⁻) e CO₂ e MEA, respectivamente, a uma temperatura de 30°C, corroborando com a conclusão anterior.

2.3.6 Molhamento das membranas e critérios de prevenção

Para um dado absorvente líquido, a pressão mínima de molhamento na qual ocorre a intrusão de líquido pelos poros da membrana pode ser estimada pela Equação de Laplace como mostra a Equação (2.14) (ADAMSON, 1990):

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{r_{\text{poro}}} \quad \text{Equação (2.14)}$$

Para a determinação do ângulo de contato entre a fase líquida e a membrana mostrada na Figura 3.4, tem-se a Equação (2.15):

$$\gamma_L \cdot \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad \text{Equação (2.15)}$$

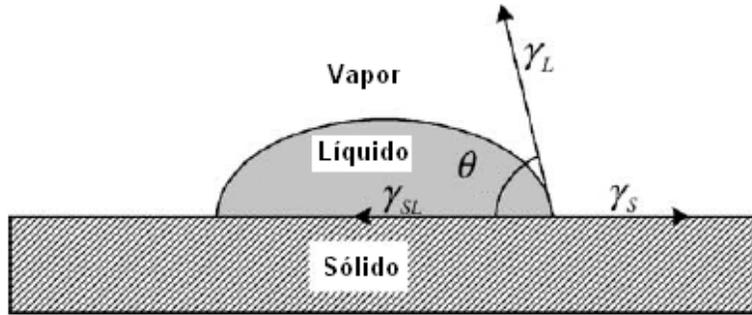


Figura 2.9: Balanço de forças e ângulo de contato na superfície da membrana

Para um ângulo de contato equivalente a zero, resulta em um completo molhamento dos poros na superfície da membrana, enquanto que um ângulo entre 0° e 90° resulta em um parcial molhamento dos poros da membrana. Para um ângulo acima de 90° , indica a tendência de não ocorrer o molhamento da membrana pelo líquido.

Para avaliar a extensão molhamento da membrana têm-se a Equação (2.16) onde se considera a transferência de massa sem o molhamento da membrana e a transferência de massa com o molhamento da membrana.

$$\text{Extensão Molhamento} = \frac{\text{Fluxo}_{\text{antes}} - \text{Fluxo}_{\text{depois}}}{\text{Fluxo}_{\text{antes}}} \cdot 100\% \quad \text{Equação (2.16)}$$

De acordo com WANG *et al.* (2005) dois modos de operação podem ser realizados em Contactores com Membranas (Figura 2.8), operação sem molhamento, onde as membranas possuem características hidrofóbicas e os poros são preenchidos preferencialmente por gás, e operação com molhamento, onde as membranas possuem características hidrofílicas e os poros são preenchidos preferencialmente pelo absorvente líquido. Segundo os autores, a simulação do processo mostrou uma redução de 20% na transferência de massa quando as membranas apresentaram um molhamento de 5%. Os autores também verificaram que a taxa de absorção de CO_2 em operação sem molhamento é seis vezes maior do que operando com molhamento da membrana.

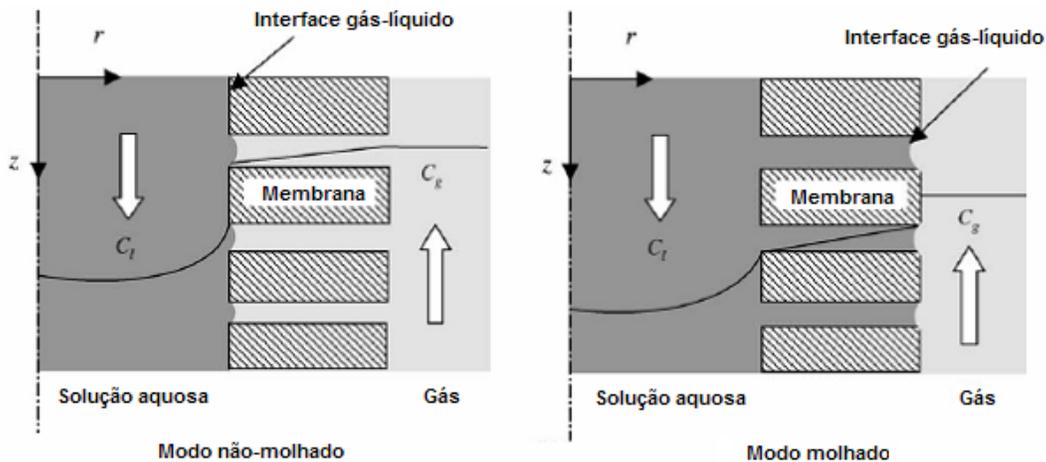


Figura 2.8: Modos de operação nas membranas

Os estudos de MAVROUDI *et al.* (2003) também verificaram o efeito da redução da transferência de massa pelo molhamento da membrana. Eles concluíram que para prevenir a dispersão de bolhas de gás no absorvente ou mesmo o molhamento das membranas, a pressão do líquido deve ser ligeiramente maior do que a pressão no gás até um limite em que a pressão do líquido não ultrapasse a pressão mínima de molhamento na membrana, a fim de evitar que os poros sejam molhados pelo líquido, diminuindo a eficiência do processo.

Em um trabalho posterior, MAVROUDI *et al.* (2006) verificaram que, no início dos experimentos, os resultados mostravam que a resistência total de transferência de massa era governada pela fase líquida. Após um período de tempo, quando os poros foram molhados pelo líquido, a resistência a transferência de massa da membrana tornou-se comparável a resistência na fase líquida. Em todos os experimentos, os poros molhados pelo líquido contribuíram mais que 98% para a resistência a membrana e 21-53% na resistência total do processo de absorção. Além disso, a difusão de uma espécie gasosa na fase líquida é muito menor que na fase gasosa podendo diminuir significativamente a transferência de massa das espécies pelo fato dos poros serem preenchidos pelo líquido. Os autores também concluíram que o molhamento dos poros depende do material poroso, da pressão de operação e da natureza do líquido em contato com a membrana. Com a intrusão de líquido na membrana, as características de hidrofobicidade podem ser alteradas. A presença de

espécies iônicas e complexas, microrganismos ou impurezas até mesmo em pequenas quantidades também podem mudar as características de molhamento da membrana. Também foi verificado que uma gradual penetração de líquidos para dentro dos poros pode ser verificada devido ao fenômeno de aquecimento. A absorção e dissolução de CO₂ na água são exotérmicas e isto pode causar um aumento gradual da temperatura nos poros das membranas, aumentando a intrusão de líquidos pela evaporação e posterior condensação capilar. Porém, verificaram que com uma posterior secagem das membranas, o fluxo foi restabelecido, garantindo então que a resistência adicional é reversível.

De acordo com GABELMAN e HWANG (1999), os poros da membrana preenchidos por gás melhoram o desempenho do processo, por causa da maior difusividade na fase gasosa. Se a diferença de pressão entre a corrente líquida e o gás é menor que a pressão de molhamento, os poros não vão ser molhados pelo líquido.

No trabalho de ZHANG *et al.* (2008) os autores verificaram o efeito do molhamento das membranas sobre diferentes condições de operação (líquido no lúmen e líquido no casco) na captura de CO₂ através de absorção física (água) e absorção química (DEA). Para este estudo utilizaram módulos de membranas microporosas de PP (X-50 da *Celgard MiniModule*[®]) e PVDF (*Tiajin Motian Membrane Eng. & Tech Co.*). Quanto à análise de molhamento das membranas, verificou-se que o fluxo caiu drasticamente após 2 dias de operação e se estabeleceu após 4 dias. Para as membranas de PVDF foi verificado o molhamento das membranas pela presença de gotículas de DEA na saída do gás. Em estudos anteriores foi observado que as membranas de PP sofreram modificações na sua estrutura em presença de DEA. Os autores também verificaram que, quando o molhamento provocado pela água atinge uma pequena extensão (por exemplo, <20%), a absorção de CO₂ pode ainda ser acelerada se aumentar a velocidade de líquido, porém, quando o molhamento atinge grandes extensões (>20%), a absorção de CO₂ não é aumentada quando se aumenta o fluxo líquido. Para o molhamento de DEA, o fluxo caiu significativamente, e esta condição é mais drasticamente afetada com o aumento do fluxo de gás na entrada. Quando o molhamento da membrana superou 20 % da extensão dos poros, não causou diferenças no fluxo de CO₂ com a variação da velocidade de gás na entrada. Isto sugere que

o aumento da velocidade de gás na entrada não traz nenhum benefício quando a membrana é severamente molhada. O aumento da extensão de molhamento na membrana causou um aumento na resistência da membrana para ambos os absorventes, tornando a transferência de massa na fase molhada da membrana a etapa de controle, tornando o ajuste na velocidade do líquido ou do gás insignificante.

ATCHARIYAWUT *et al.*, (2007) verificaram que o desempenho de membranas porosas de PVDF em testes em longo prazo diminuiu o fluxo de CO₂ e que permaneceu constante durante 15 dias de operação utilizando água como absorvente. Já para a solução de NaOH, foi observado uma redução de fluxo de aproximadamente 15% nos primeiros 3 dias, e após isso até o 15º dia não foi verificada mudança no comportamento. Para a solução de MEA, observou-se uma redução de fluxo de 43% durante os 15 dias de operação. Estes resultados verificam um comportamento mais drástico de molhamento da membrana de PVDF utilizando MEA como absorvente do que utilizando NaOH.

A TNO desenvolveu e patenteou um absorvente líquido baseado na mistura de sais e aminoácidos o qual foi dado como nome comercial de CORAL. Nos trabalhos de FERON e JANSEN (2002) eles avaliaram o uso do CORAL e não verificaram molhamento do líquido para remoção de CO₂ em uma membrana comercial de PP (*ACCUREL Q3/2*).

KRONEMBERGER (2007) utilizou Contactor com Membranas para controlar a concentração de oxigênio dissolvido no meio para a produção de biossurfactantes. Neste trabalho o autor verificou que contactores de fibras microporosas podem ser usados para a oxigenação de correntes aquosas com valores de tensão superficial próximos ao da água pura. Quando utilizadas correntes com baixos valores de tensão superficial, a interface não ficava imobilizada na entrada dos poros, ocorrendo a passagem de líquido quando a pressão desta fase era superior a da fase gasosa. Como sugestão, o autor recomendou a utilização de membranas compostas para a oxigenação destas correntes.

Têm-se verificado que operações prolongadas com uma pressão considerável de líquido podem levar a um molhamento total ou parcial da membrana, e este fato reduz a

transferência de massa das espécies presentes no gás devido a uma maior resistência da fase líquida. O recobrimento de membranas com uma fina camada na superfície tem sido uma das alternativas para evitar esse problema de molhamento. O uso de uma camada ultrafina nas membranas de fibras ocas ocasionará uma resistência adicional que levará a uma redução na transferência de massa (AL-SAFFAR *et al.*, 1997).

A seguir são mostradas as principais medidas a serem consideradas a fim de evitar o problema de molhamento das membranas de acordo com LI e CHEN (2005):

Uso de membranas hidrofóbicas: Pela razão dos absorventes serem líquidos, o uso de membranas hidrofóbicas torna maior o ângulo de contato entre o líquido e a membrana, sendo mais eficiente em minimizar o efeito de molhamento. Devido à maior hidrofobicidade, membranas de PTFE são mais resistentes ao molhamento, porém seu custo de produção é relativamente alto, tornando sua utilização comercialmente inviável, principalmente para menores diâmetros de fibras.

Modificação da superfície da membrana: A modificação da superfície pode reduzir a molhabilidade da membrana. NISHIKAWA *et al.* (1995), provaram que o tratamento da superfície de uma membrana de PE por materiais fluorcarbônicos melhorou o problema de molhamento. A adição de uma fina camada permeável de silicone na membrana também tem mostrado bons resultados ao problema de molhamento (KREULEN *et al.*, 1993b).

Uso de membranas compostas: O uso de uma membrana com uma camada densa e um suporte poroso é também uma solução para o problema de molhamento. A camada densa deve ser hidrofóbica o suficiente para prevenir o molhamento pelo líquido e altamente permeável para não diminuir o fluxo dos componentes gasosos que passam pela camada.

Seleção de membranas densas: O uso de membranas densas para eliminar o problema de molhamento da membrana leva a uma diminuição do fluxo. AL-

SAFFAR *et al.* (1997) têm mostrado que a diminuição do fluxo causada pela maior resistência da membrana pode ser compensada pelo aumento da pressão de alimentação do gás. LI *et al.* (1998) observaram que a pressão de alimentação de gás acima da pressão do líquido pode ainda ser mantida sem formação de bolhas na fase líquida, utilizando membranas densas.

Seleção de líquidos com considerável tensão superficial: Líquidos com uma menor tensão superficial tendem a penetrar nos poros da membrana mais facilmente. A seleção de líquidos com tensão superficial maior é requerida para evitar o problema de molhamento.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo, é descrito todo o trabalho experimental desenvolvido no laboratório, desde a etapa de montagem dos sistemas até a execução dos testes utilizando os módulos de membranas. A montagem dos módulos, caracterização e execução dos experimentos foram todas realizadas no Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ) do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE).

3.1 Descrições de reagentes e gases utilizados na dissertação

Para a execução dos testes experimentais foram necessários os seguintes gases e reagentes:

1. Água destilada microfiltrada
2. NaOH P.A. 97% pureza, *Vetec*;
3. DEA pura 99% pureza, *Vetec*;
4. N₂ 99,9% pureza, *AGA*;
5. CO₂ 99,9% pureza, *AGA*;
6. CH₄ 99,9% pureza, *AGA*;
7. Mistura CO₂/H₂S/CH₄ 10/1/89 % molar, *AGA*.

3.2 Confeção dos módulos de membranas compostas

Como estratégia da dissertação, decidiu-se comparar o desempenho de membranas microporosas (tradicionalmente utilizadas como contactores) com membranas compostas, conforme sugerido no trabalho de AL-SAFFAR *et al.* (1997) e de KRONEMBERGER (2007). Para isto, foram utilizados módulos comerciais com membranas microporosas (*FiberFlo*[®], *Minntech Co. EUA*) e módulos montados no laboratório com membranas compostas comerciais (*Innovative Membrane Systems, Inc./ Praxair Co. EUA*).

Para a confecção dos módulos com as membranas compostas, as fibras-ocas foram dispostas longitudinalmente em um tubo de acrílico, inserindo resina epóxi (Adesivo Araldite 24Hs - Vantico) nas extremidades do tubo para adesão das fibras ao tubo e vedação do mesmo. A parte interna das fibras (lúmen) foi mantida aberta nas duas extremidades. A configuração dos módulos tem as mesmas características de um trocador de calor casco e tubo, onde a alimentação de fluido é realizada no casco do módulo e no interior dos tubos (fibras ocas para o caso do trabalho em questão).



(a)



(b)



(c)

Figura 3.1: (a) Módulo confeccionado com 48 fibras ocas (b) Módulo confeccionadas com 32 fibras ocas (c) Módulo comercial com membranas microporosas

Maiores especificações dos módulos e das fibras são mostrados na Tabela 3.1 a seguir:

Tabela 3.1 Especificações das fibras e dos módulos utilizados na realização dos experimentos.

		Módulo confeccionado	Módulo confeccionado	Módulo comercial
Fibras	Diâmetro externo, μm	667	667	300
	Diâmetro interno, μm	374	374	240
	Material	PES/PTFE	PES/PTFE	PP
	Tamanho de poros, μm	-	-	0,03
	Porosidade, (%)	-	-	30
	Tortuosidade, T	-	-	2,6
Módulo	Comprimento útil do módulo, cm	17	17,5	10
	Número de fibras	32	48	≈ 2200
	Área útil, m^2	0,0114	0,0176	0,2
	Densidade empacotamento (m^2/m^3)	889	1440	7976
	Diâmetro hidráulico, casco (cm)	0,87	0,84	1,61

3.3 Caracterização das membranas

As morfologias das membranas compostas de pele densa de PTFE e do suporte de poli(éter sulfona), (PES), foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e pelas propriedades de transporte (permeabilidade e seletividade). As fibras de PP do módulo comercial não foram caracterizadas, sendo então utilizados os dados fornecidos pelo fabricante.

3.3.1 Microscopia eletrônica de varredura

A verificação das morfologias das membranas compostas foi feita por microscópio eletrônico de varredura (*Quanta 200, Fei Company*) do Laboratório de Processos de Separação com Membranas (PAM) do Programa de Engenharia Química (PEQ).

As membranas a serem observadas foram previamente preparadas imergindo as amostras em nitrogênio líquido para assim, fraturá-las sem o risco de deformação da estrutura. Depois, as amostras foram colocadas em um suporte de latão sendo mantidas por fita adesiva de dupla face e então metalizadas com ouro em uma câmara de metalização a

frio “sputtering” (*JFC -1500, Jeol*). Os resultados das imagens obtidas do MEV são mostrados no próximo capítulo.

3.3.2 Permeação de gases

Para caracterizar os módulos confeccionados no laboratório, permeou-se CO_2 , N_2 e CH_4 separadamente através de um sistema de permeação. O fluxograma do sistema de permeação de gases é mostrado na Figura 3.2. O gás era alimentado no lúmen das fibras e o que permeou pelas membranas era medido por um medidor de vazão. Na corrente do concentrado a válvula “agulha” era utilizada para ajustar a pressão desejada. Os módulos foram avaliados segundo o fluxo de permeado e seletividade.

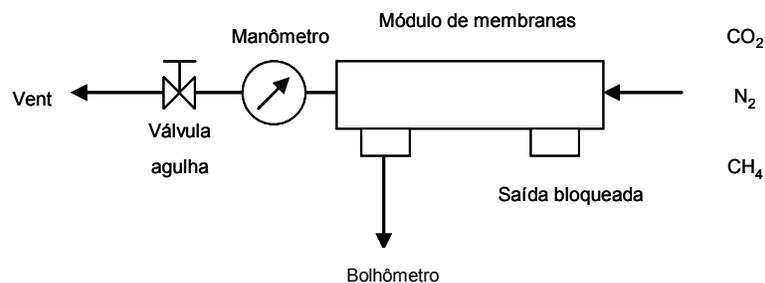


Figura 3.2: Fluxograma do sistema de permeação

3.4 Sistemas operacionais e metodologia

Na execução experimental desse trabalho foram montados 2 sistemas de Contactores com Membranas. O segundo sistema foi montado, pois foi necessário que todos os instrumentos de medição, bem como as tubulações que levaria a mistura de gases fossem trocadas para aço inoxidável, a fim de evitar problemas de corrosão e permeação de H_2S . A seguir, são descritos os dois sistemas utilizados nos experimentos e a metodologia empregada nos testes.

a) Primeiro sistema montado

O primeiro sistema continha os seguintes acessórios e instrumentos:

1. Tanque de acrílico de 1L de volume;
2. Bomba de engrenagens *Gear Pump Drive, Cole-Parmer*;
3. Manômetro de latão de 0 a 4 bar para o líquido, *Famabras*;
4. Manômetro latão de 0 a 7 bar para o gás, *Famabras*;
5. Medidor de vazão de líquido em aço inox *KDS-120, Heinrichs Messtchnik*;
6. 4 válvulas tipo “esfera” em latão, *Detroit*;
7. 2 válvulas tipo “agulha” em aço inox, *Detroit*;
8. 2 Reguladores de pressão em latão, *Detroit*;
9. Transmissor de CO₂/Sensor de CO₂ *5100e/Inpro[®]5000, Metler Toledo*;
10. 2 Controladores de fluxo mássico 2179A, *MKS Instruments*;
11. Instrumento de ajuste dos controladores de fluxo mássico, *MKS Instruments*;
12. pHmetro digital *Q 400-S, Quimis*;
13. Controlador de temperatura *Polystat, Cole-Parmer*;
14. Agitador magnético *M 21/1, Framo-Gerätechik*;
15. Serpentina de aço inox ¼”;
16. Tubulações de poliflor ¼” e 1/8”.

Os testes de absorção da mistura gasosa CO₂/N₂ foram realizados no sistema apresentado na Figura 3.3 cujo fluxograma é mostrado na Figura 3.4. Primeiramente a proporção volumétrica dos gases era ajustada no medidor de fluxo com auxílio de um bolhometro, em uma proporção que correspondesse 20% v/v de CO₂ e 80 % v/v de N₂. Em seguida, 800 mL de absorvente eram adicionados no tanque de acrílico. Para esse sistema trabalhou-se com água destilada microfiltrada e solução de NaOH preparada analiticamente na concentração desejada. Na realização de cada teste, antes, borbulhava-se N₂ na água destilada a fim de remover CO₂ residual no líquido e saturar o absorvente com N₂.

Para o caso da corrente do absorvente, o sistema era fechado, ou seja, o absorvente saía do tanque de acrílico e retornava para o mesmo. Para manter a temperatura do absorvente na condição desejada, o líquido passava por uma serpentina imersa em um banho isotérmico. O ajuste da vazão de líquido era realizado pela regulagem da bomba de engrenagens e sua medida era visualizada no medidor de vazão colocado após a saída da

bomba. O ajuste da pressão era realizado por uma válvula do tipo “agulha” na saída do módulo de membranas e entre a saída do módulo e a válvula foi colocado um manômetro para fazer a leitura da pressão no líquido.

A entrada do gás no sistema era liberada por uma válvula tipo “esfera” e após essa válvula o gás passava por um regulador de pressão para manter a pressão estabilizada no sistema. Logo em seguida as 2 correntes de gás, onde uma continha CO_2 e a outra N_2 passavam nos controladores de fluxo mássico onde foram previamente calibrados. A mistura desses gases era promovida pela passagem em um tubo de aço inox $\frac{1}{4}$ ” de 20 cm de comprimento recheado com esferas de vidro e, logo após, entrava no módulo de membranas. Para regular a pressão do gás, na saída do módulo foi colocado uma válvula tipo “agulha” e entre essa válvula e o módulo foi colocado um manômetro para verificar a pressão do gás. A corrente de gás, contrário a corrente de líquido, foi configurada em um sistema aberto onde a exaustão do gás era realizada dentro de uma capela.

Reguladas a corrente de gás e a corrente de líquido, independentemente, na vazão e pressão desejada, a aquisição dos dados foi realizada após o regime estacionário quando a temperatura do absorvente já atingira a temperatura desejada.



Figura 3.3: Detalhe do sistema de Contactores com Membranas (primeiro sistema)

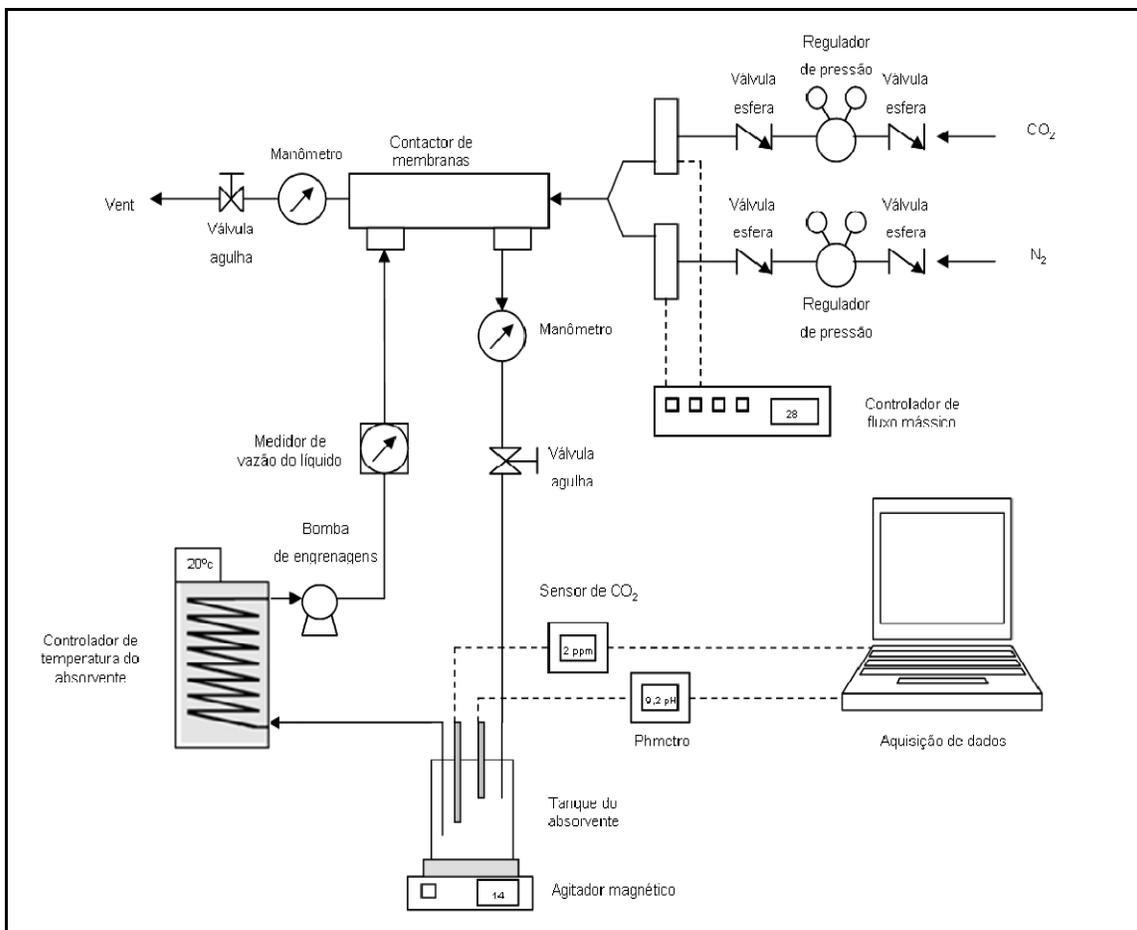


Figura 3.4: Fluxograma do sistema de Contactores com Membranas (primeiro sistema)

O sensor de CO₂, colocado no reservatório líquido, mostrava a quantidade de CO₂ em mg/L que estava sendo absorvida na água destilada. A aquisição era realizada por um *data logger* (*LogBox-AA, Novus*), o qual recebia o sinal do sensor de 4 a 20 mA, programado com frequência de aquisição de 10 segundos. Através da manipulação dos dados chegava-se novamente ao valor em mg/L mostrado no controlador do sensor. Um exemplo da aquisição desses dados é mostrado na Figura 3.5. A partir da inclinação da curva obtinha-se a quantidade de CO₂ por unidade de tempo e com o valor da área superficial das membranas obtinha-se o fluxo de CO₂.

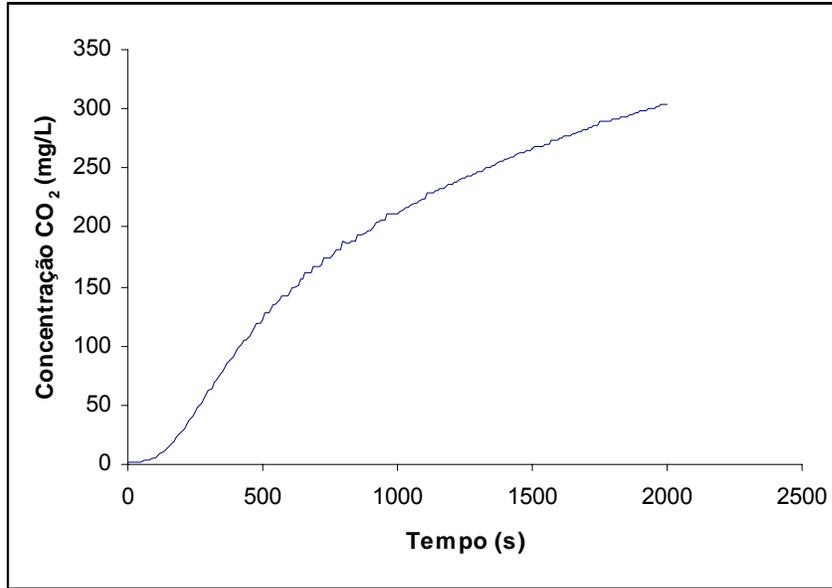


Figura 3.5: Exemplo da aquisição de dados

Para a determinação do coeficiente global de transferência de massa a partir dos resultados da aquisição utilizou-se a equação da definição do coeficiente de transferência de massa, definido na equação 3.1:

$$N = K \cdot \Delta c \therefore \frac{Q}{A} = K \cdot \Delta c \therefore \frac{dm}{dt} = K \cdot A \cdot \Delta c \therefore \frac{d(c \cdot V)}{dt} = K \cdot A \cdot \Delta c \quad \text{Equação (3.1)}$$

onde rearranjando a equação e integrando,

$$\frac{dc}{\Delta c} = K \frac{A}{V} \cdot dt \therefore \frac{dc}{(c_{eq} - c)} = K \frac{A}{V} \cdot dt$$

chega-se ao coeficiente global e volumétrico de transferência massa em função do tempo, dado pela equação 3.2 e 3.3, respectivamente:

$$-Ln(c_{eq} - c) = K_L \frac{A}{V} \cdot t \quad \text{Equação (3.2)}$$

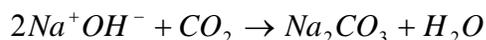
$$-Ln(c_{eq} - c) = K_L a \cdot t \quad \text{Equação (3.3)}$$

O consumo de íons (OH⁻) promovido pela reação com o CO₂, foi obtido a partir da medição do pH em pHmetro digital com conexão direta com o computador com frequência de aquisição de 10 segundos. A partir da definição do pH, obtém-se a correlação com os íons (OH⁻) presentes no meio.

$$pH + pOH = 14 \therefore pOH = 14 - pH \therefore -\log\left[\left(OH^{-}\right)\right] = 14 - pH$$

$$\left[\left(OH^{-}\right)\right] = 10^{(pH-14)} \quad \text{Equação (3.4)}$$

Determinando o consumo de íons (OH⁻) ao longo do tempo torna-se possível determinar a quantidade de CO₂ transferida através da membrana a partir da reação estequiométrica de Na⁺OH⁻ com o CO₂, sendo que para cada 2 mols de (OH⁻) eram consumidos 1 mol de CO₂, conforme reação a seguir:



A partir da quantidade de CO₂ transferida através da membrana com o tempo e da área de membrana disponível para a permeação, pode-se determinar o fluxo de CO₂.

b) Segundo sistema montado

Para o segundo sistema os equipamentos foram os mesmos do primeiro sistema, porém para operação com H₂S, as válvulas e os instrumentos de medição foram substituídos por aço inoxidável, conforme mostrado a seguir:

1. Tanque de acrílico de 1L de volume;
2. Bomba de engrenagens *Gear Pump Drive, Cole-Parmer*;
3. 4 Manômetros de inox de 0 a 4 bar, *Famabras*;
4. Medidor de vazão de líquido em aço inox *KDS-120, Heinrichs Messtechnik*;
5. Regulador de pressão em aço inox, *Swargelok*;

6. 2 válvulas tipo “3 vias” em aço inox, *Swargelok*;
7. 1 válvulas tipo “esfera” em aço inox, *Swargelok*;
8. 1 válvula tipo “agulha” em aço inox, *Hooke*;
9. 1 válvula tipo “micrométrica” em aço inox, *Swargelock*;
10. Transmissor de CO₂/Sensor de CO₂ 5100e/*Inpro*[®] 5000, *Metler Toledo*;
11. 1 Controlador de fluxo mássico 2179A, *MKS Instruments*;
12. Instrumento de ajuste do controlador de fluxo mássico, *MKS Instruments*;
13. Controlador de temperatura *Polystat*, *Cole-Parmer*;
14. Detector de vazamentos para H₂S, CO, O₂ e combustíveis, *BW Technologies*;
15. Agitador magnético, *Corning*;
16. Serpentina de aço inox ¼”;
17. Tubulações de poliflor ¼”;
18. Tubulações de aço inox ¼”.

O segundo sistema é mostrado na Figura 3.6 e o fluxograma esquematizado na Figura 3.7. A execução experimental foi bastante similar ao realizado no primeiro sistema, porém com as seguintes modificações: utilizou-se apenas um controlador de massa, uma vez que não foi necessário fazer mistura de gases; com a utilização de válvulas de 3 vias, foi possível coletar amostras de gases na entrada e na saída do módulo para serem analisadas por cromatografia gasosa; o controle de pressão do líquido e do gás era realizado tanto na entrada quanto na saída do módulo para assim ajustar alguma perda de carga no módulo; o gás não permeado na saída do módulo passava por um tanque de lavagem com NaOH 1 M para evitar que H₂S fosse liberado para a atmosfera; a utilização de um detector de vazamento de gases e de máscara com filtro foram necessárias para evitar algum tipo de contaminação por H₂S por conta de algum vazamento acidental de gás.



Figura 3.6: Detalhe do sistema de Contactores com Membranas operando com quatro contactores conectados em série (segundo sistema)

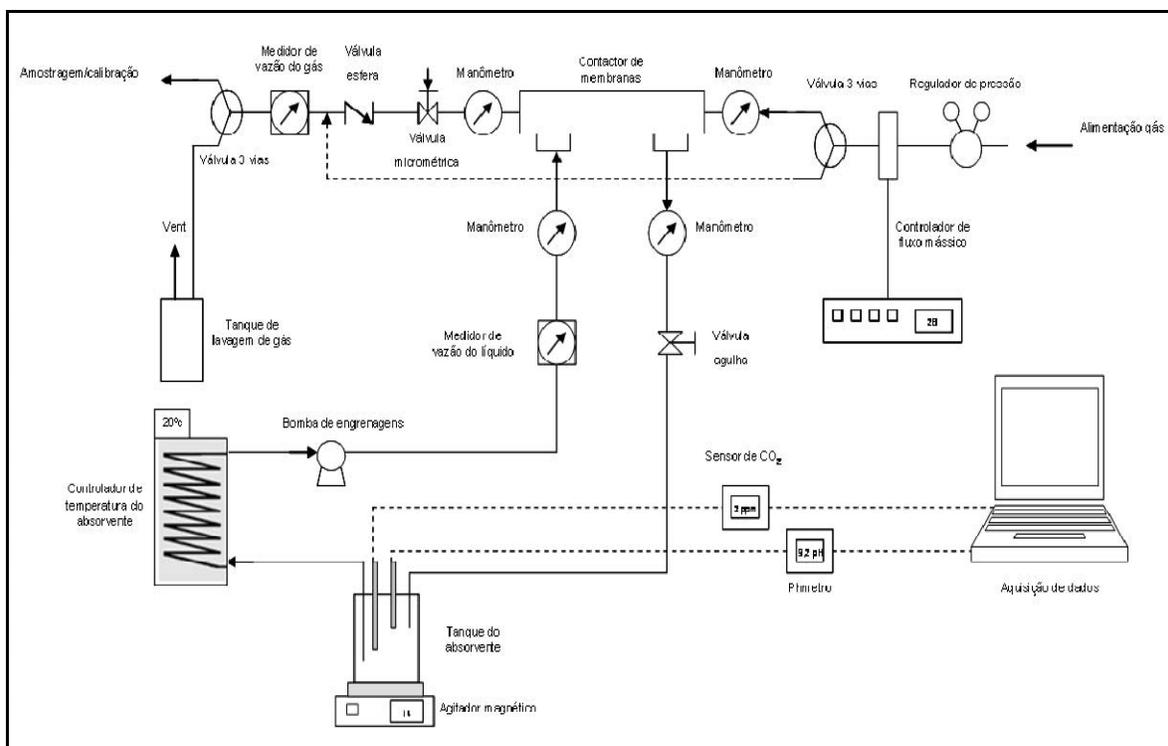


Figura 3.7: Fluxograma do sistema de Contactores com Membranas (segundo sistema)

Neste segundo sistema, além da água e de NaOH (0,1M e 0,01M) como absorvente, investigou-se DEA 0,1 M. A DEA é um absorvente químico que reage reversivelmente com CO_2 e H_2S e sua regeneração se dá por aquecimento. Nestes testes o absorvente também estava em um sistema fechado.

Nesse sistema optou-se por fazer a análise do gás por cromatografia, uma vez que a mistura de gás era ternária, o qual impossibilitou a utilização de sensor de CO_2 ou pHmetro digital. Depois de atingida a temperatura desejada do absorvente, amostras de gás foram retiradas na saída do módulo em intervalos de 5, 10 ou 30 minutos. As amostras eram armazenadas em seringas de 60 mL com um mecanismo de válvula de 3 vias, conforme mostra a Figura 3.8. Com esse mecanismo foi possível adaptar 2 seringas, onde uma delas funcionava como purga, para descartar o gás que ficou retido na coleta anterior.

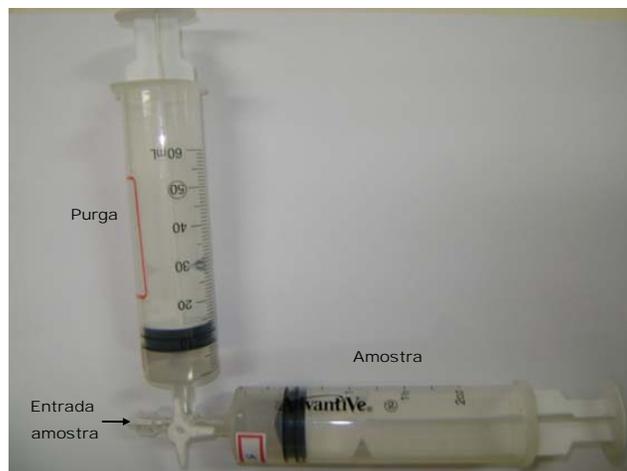


Figura 3.8: Detalhe da coleta de amostra por seringa

O cromatógrafo utilizado nas análises era um *CLARUS 600 CG-MS* da *Perkin Elmer* com válvula de injeção automática de 6 vias. Detalhes equipamento e parâmetros do método são mostrados na Figura 3.9 e Tabela 3.2. A curva de calibração foi realizada a partir de várias diluições da amostra em Hélio. Detalhes das curvas de calibração para o CH_4 , CO_2 e H_2S são mostrados no Anexo A.



Figura 3.9: Cromatógrafo gasoso (*Clarus 600-CG-MS, PerkinElmer*)

Tabela 3.2 Parâmetros ajustados no *CLARUS 600- CG-MS* da *Perkin Elmer*.

Configuração da coluna capilar	
Nome da coluna	Plot-Q
Comprimento (m)	30
Diâmetro interno (mm)	53
Parâmetros do equipamento	
Temperatura do Forno	60°C por 2 min, rampa de 60° a 100°C a uma taxa de 20°C/min, 100°C por 2 min
Temperatura do injetor	100°C
Temperatura do TCD	200°C
Vazão do gás de arraste (Hélio) (mL/min)	8 mL/min

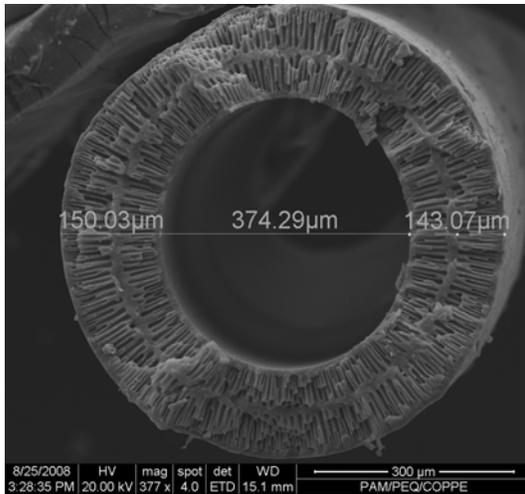
CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

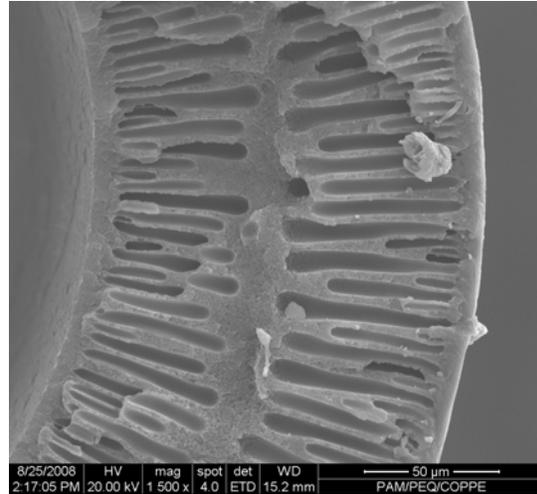
Neste capítulo, são mostrados os resultados experimentais dos testes de absorção de gás em Contactores com Membranas microporosas e compostas. Uma discussão dos resultados também é realizada para demonstrar qual membrana foi mais efetiva no processo de remoção de gases ácidos. Também constam neste capítulo as imagens da MEV das membranas compostas comerciais e o resultado dos testes de permeação de gases dos módulos confeccionados no laboratório.

4.1 Resultados da microscopia eletrônica de varredura

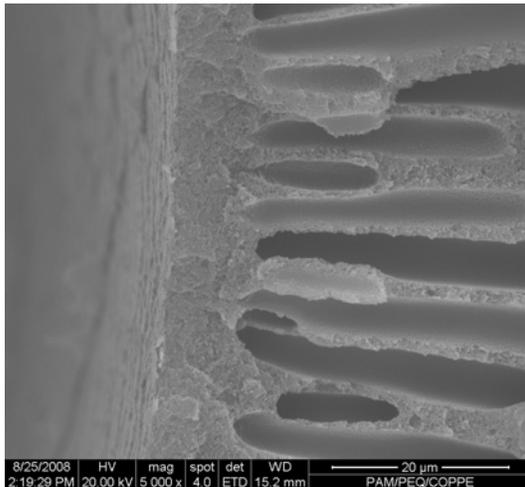
As fotomicrografias por microscopia eletrônica de varredura das membranas compostas podem ser observadas pela Figura 4.1. A partir das imagens da MEV pode-se verificar a homogeneidade na geometria da membrana, bem como a fina camada densa de PTFE na parte externa da fibra. A utilização de membrana composta em contactores no processo de remoção de gases ácidos do GN garante a utilização de toda a área superficial da membrana. Por outro lado, na utilização de membranas microporosas a região de transferência de massa é apenas na interface gás-líquido dos poros. Nas membranas compostas a seletividade resulta da combinação das propriedades do material da pele e da absorção dos permeantes na fase líquida, enquanto nas membranas microporosas a seletividade deve-se apenas a solubilidade no absorvente.



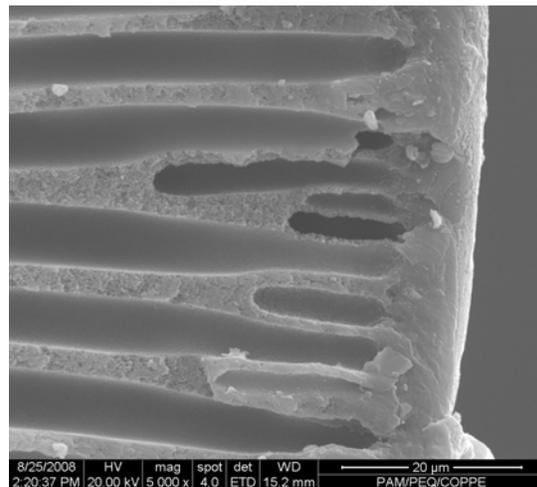
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.1: Imagem de microscopia eletrônica de varredura da membrana comercial de PES coberta com PTFE: (a) Detalhe da geometria e dimensões da membrana ampliada 377 x (b) Suporte e pele da membrana ampliada 1500 x (c) Suporte interno ampliado 5000 x (d) Camada densa de PTFE ampliada 5000 x

4.2 Testes de permeação de gás

Dois módulos confeccionados com membranas compostas comerciais foram caracterizados por permeação de gás. A tabela 4.1 mostra os resultados dos testes de permeação utilizando os principais gases estudados na dissertação.

Tabela 4.1: Caracterização das fibras compostas comerciais por permeação de gases.

Módulo	*Permeabilidade (GPU)			Seletividade ideal	
	N ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
32 Fibras	176	1.170	113	6,6	10,3
48 fibras	288	2.030	188	7,1	10,8

* Valores representam média de 3 medições (1 GPU = 10^{-6} cm³/cm².s.cmHg)

A fibra composta comercial apresentou seletividade na média de 6,8 para o CO₂/N₂ e 10,5 para o CO₂/CH₄, indicando que o material da membrana é seletivo ao CO₂.

4.3. Simulação de Contactores com Membranas

O sistema de Contactores com Membranas foi avaliado através da simulação do processo de transferência de massa, conforme mostrado na Figura 4.2, utilizando o programa *MathCad*[®] (*MathCad 13 – MathSoft, Inc.*). As rotinas computacionais utilizadas na simulação são demonstradas no Anexo B. Investigou-se o efeito da vazão de líquido sobre o coeficiente de transferência de massa, assim como a influência da alimentação da corrente de gás no casco do módulo ou no lúmen das fibras.

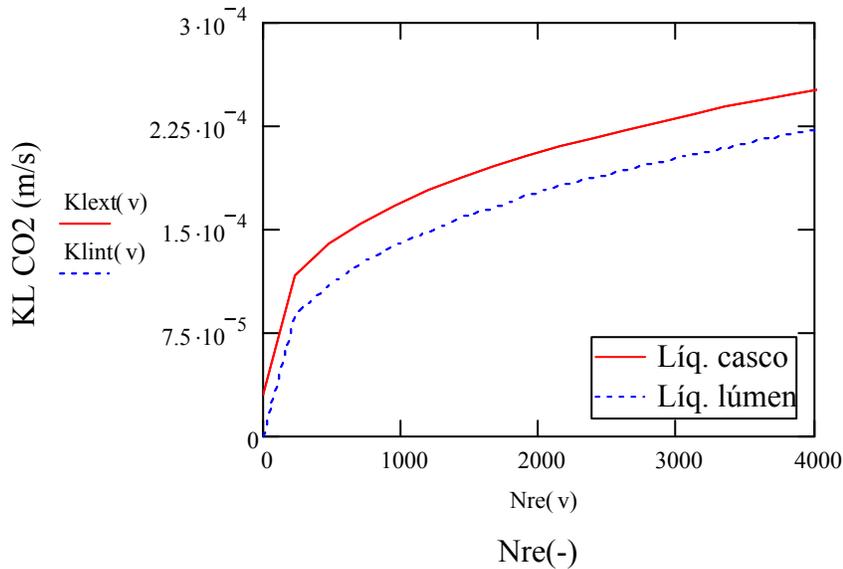


Figura 4.2: Simulação do K_G do CO_2 em função do Número de Reynolds do líquido por Contactores com Membranas

Como esperado e verificado por ZHANG *et al.* (2008), a simulação mostra que o aumento da vazão de líquido leva ao aumento no valor do K_L e conseqüente diminuição na resistência à transferência de massa. O aumento no valor *de* K_L ocorre de forma mais acentuada no início da curva, para baixos valores de Reynolds do líquido, sendo mais suave para maiores valores. Esse aumento ocorre devido à diminuição da camada limite hidrodinâmica e mássica pelo aumento da velocidade de escoamento do líquido.

A forma de escoamento do líquido, no lúmen das fibras ou no casco do módulo, também foi avaliada. De acordo com os resultados da simulação, o escoamento de líquido no casco do módulo mostrou melhores resultados, o que pode ser atribuído a efeitos de mistura promovidos pelo escoamento através do feixe de fibras, representado por um aumento no coeficiente de transferência de massa.

Os perfis de CO_2 ao longo do lúmen da fibra e do casco do módulo também foram simulados, de acordo com a equação diferencial obtida do balanço de massa apresentado no Anexo C. A Figura 4.3 apresenta o resultado obtido para o escoamento de gás no lúmen das fibras e a posterior transferência para o absorvente líquido. O que pode ser observado é que o decaimento da concentração de CO_2 já ocorre no início do comprimento da fibra. Após a

queda inicial a concentração de CO_2 tende assintoticamente ao valor de equilíbrio com a fase líquida.

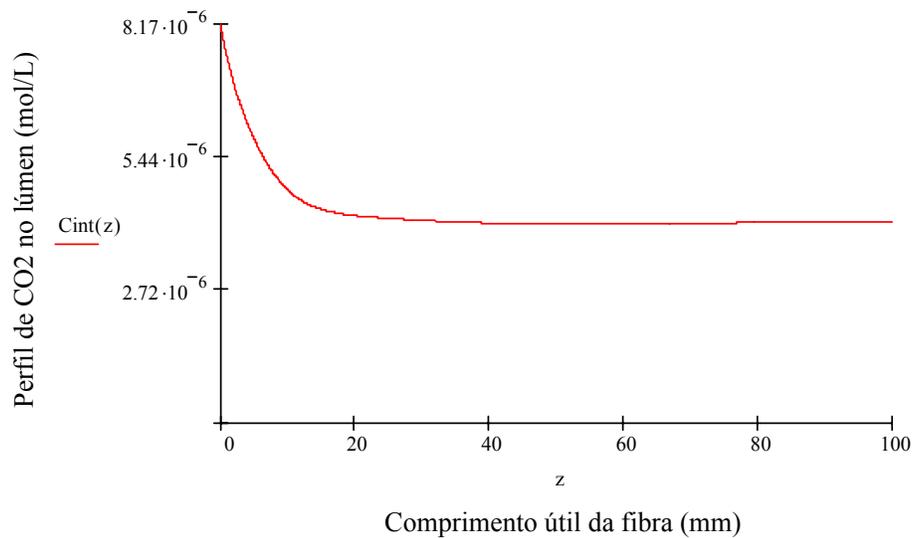


Figura 4.3: Simulação do perfil de CO_2 ao longo da fibra

Na Figura 4.4 é mostrado o perfil de CO_2 na fase líquida externa as fibras, ao longo do módulo. A concentração de CO_2 é observada, pois o absorvente simulado no caso é físico, não ocorrendo o consumo de CO_2 ao longo do módulo, mas a saturação do absorvente com o gás. A condição de saturação foi atingida a partir dos 20 mm de comprimento do módulo.

No trabalho de LEE, *et al.* (2001), os autores também verificaram a saturação de CO_2 no líquido ao longo do módulo de membranas de fibras ocas.

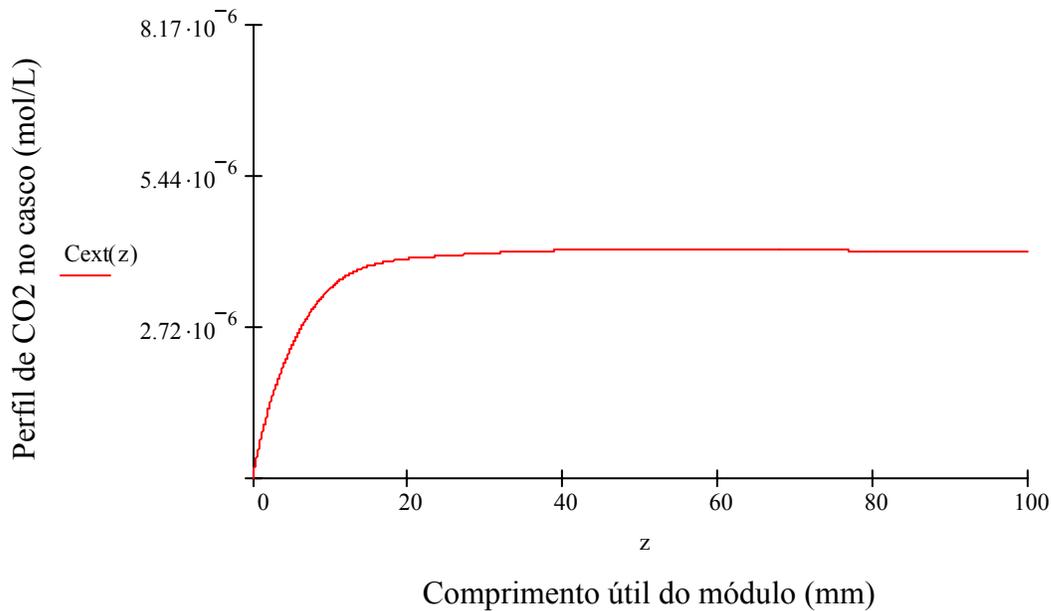


Figura 4.4: Simulação do perfil de CO₂ ao longo do módulo

Estes resultados mostram que existe um comprimento ideal de fibras para que ocorra a transferência de massa. A construção de módulos com comprimento maior que o ideal acarreta em áreas de permeação maiores que a necessária, aumentando o custo do processo. Resultados experimentais também comprovam este efeito, como é mostrado logo a seguir.

4.4 Testes de absorção de gás em Contactores com Membranas

4.4.1 Efeito da vazão de líquido

A vazão de líquido é uma das condições operacionais mais importantes em processos de absorção, pois influencia na transferência de massa do gás e no custo operacional do sistema. Para o módulo de membranas compostas de PES/PTFE, têm-se os resultados de absorção de gás de uma mistura 20% v/v CO₂ e 80% v/v N₂. No caso de membranas compostas, a pele da membrana também gera uma seletividade, além do absorvente. Para os testes utilizando membranas compostas, a primeira comparação que se tem é a variação do número de Reynolds do líquido tendo a pressão (gás/líquido), temperatura do líquido e vazão de gás constante. Conforme a Figura 4.5, o aumento número

de Reynolds no líquido resultou em uma maior remoção de CO₂, tanto na absorção física, no caso da água, quanto na absorção química, no caso do NaOH. Este resultado pode ser atribuído a redução na polarização da concentração de CO₂ na camada limite hidrodinâmica, próximo à superfície da membrana.

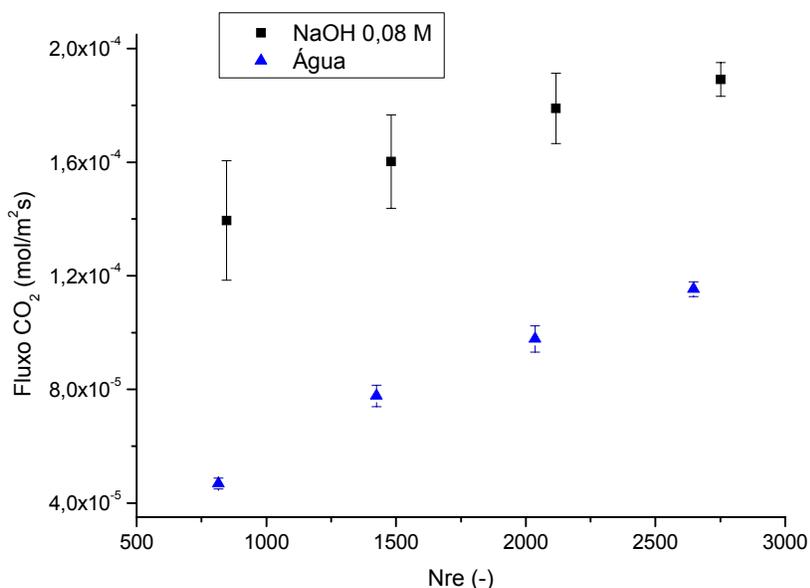


Figura 4.5: Efeito da variação do número de Reynolds do líquido no fluxo de CO₂. Membrana composta – 32 e 48 fibras; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; p_{Liq}: 1,5 bar; p_{Gás}: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; temperatura absorvente: 20°C

Para escoamento da fase líquida com número de Reynolds menores, o sistema torna-se saturado com gás mais rapidamente fazendo com que diminua o fluxo de CO₂ para o líquido. Este efeito também foi observado nos testes de MAVROUDI *et al.* (2003) com uma mistura gasosa 15% mol/mol CO₂ e 85% mol/mol N₂ em água e solução de DEA como absorventes.

No trabalho de LI e CHEN (2005) os autores atribuíram o aumento do fluxo de transferência de CO₂ ao aumento do número de Reynolds, correlacionado com a diminuição da espessura da camada limite do líquido, diminuindo a resistência da fase líquida.

Para a avaliação econômica do processo, sabe-se que há redução nos custos de bombeamento e recuperação de absorvente para operações com menores vazões da fase líquida, porém uma avaliação econômica é necessária uma vez que a transferência de massa diminui.

A Figura 4.6 compara, para diferentes condições de escoamento da fase líquida, a remoção percentual de CO₂ utilizando o absorvente físico (água) ou químico (solução de NaOH). A análise desses resultados mostra que o uso de um absorvente químico aumenta a remoção de CO₂, o que está associado à taxa de reação. A reação entre CO₂ e [OH⁻] eleva o gradiente de concentração, uma vez que todo o CO₂ transferido para a fase líquida é instantaneamente consumido pela reação. No caso da utilização do absorvente físico, ocorre uma polarização de concentração do CO₂ transferido, por não haver consumo de CO₂, diminuindo então o gradiente de concentração. Este efeito também foi observado nos trabalhos de ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) e ZHANG *et al.* (2006). Para uma mesma remoção de CO₂, o volume da fase líquida é menor com a utilização do absorvente químico, o que reduz o tamanho dos contactores. Por outro lado, o custo do reagente deve ser considerado na análise econômica do processo. Esta desvantagem pode ser compensada com a utilização de absorventes que reagem reversivelmente, como as aminas que podem ser regeneradas e recirculadas ao processo.

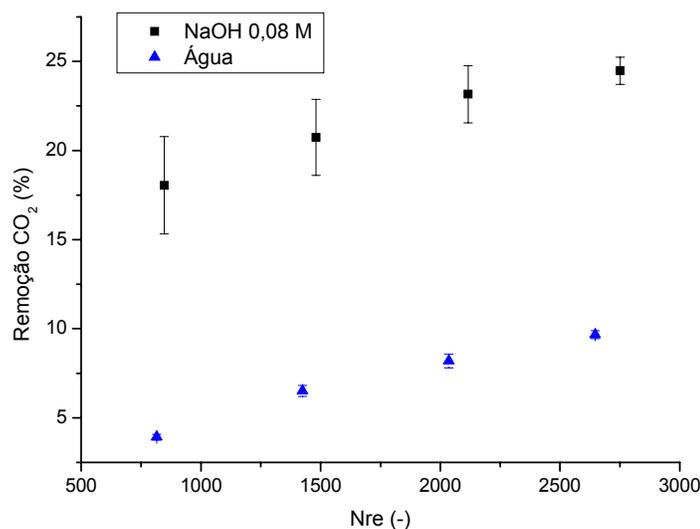


Figura 4.6: Efeito da variação do número de Reynolds na remoção de CO₂.

Membrana composta – 32 e 48 fibras; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; p_{Liq}: 1,5 bar; p_{Gás}: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; temperatura absorvente: 20°C

O efeito da velocidade de escoamento, representada pela variação do número de Reynolds, também foi investigado com a utilização do contactor comercial com membranas microporosas de polipropileno. Neste caso, a transferência de massa ocorre apenas na interface gás-líquido da região dos poros e a seletividade é determinada principalmente pela solubilidade no absorvente.

O módulo com membranas microporosas foi alimentado com uma corrente gasosa com 20% v/v CO₂ e 80% v/v N₂, e uma corrente líquida de água ou solução de NaOH. A Figura 4.7 apresenta a variação do fluxo de CO₂ com o aumento do número de Reynolds da fase líquida, observando-se um comportamento semelhante ao verificado para os contactores com membranas compostas.

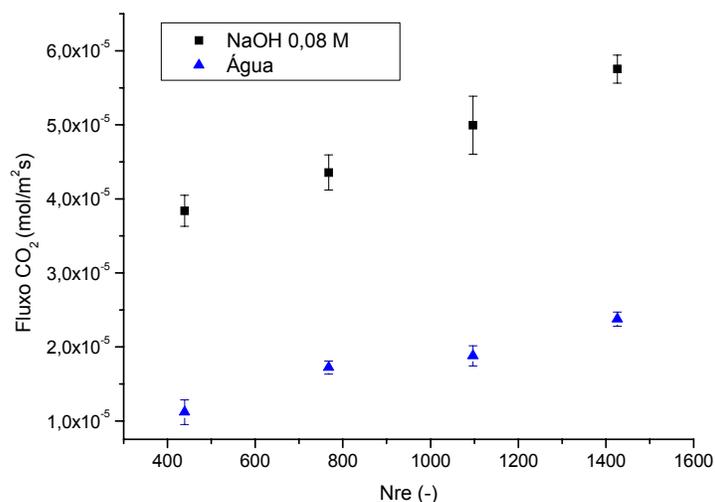


Figura 4.7: Efeito da variação do número de Reynolds no fluxo de CO₂. Módulo comercial PP; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; p_{Liq}: 1,5 bar; p_{Gás}: 1,0 bar; vazão_{gás}:100 mL/min; temperatura absorvente: 20°C

A Figura 4.8 compara a remoção percentual de CO₂ utilizando o contactor com membranas microporosas operando com diferentes absorventes e condições de escoamento.

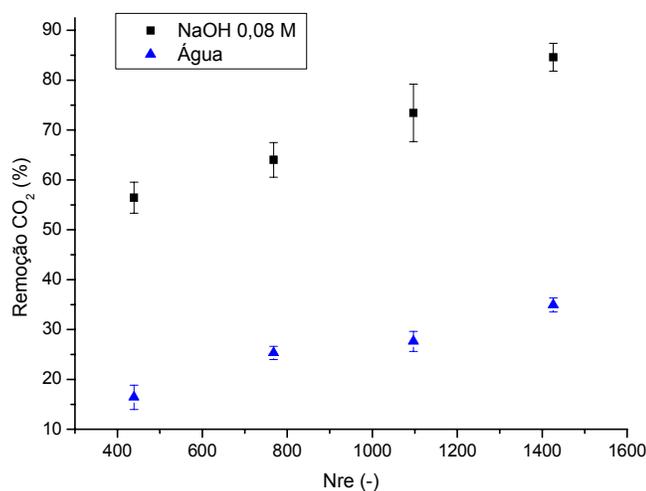


Figura 4.8: Efeito da variação do número de Reynolds na remoção de CO₂. Módulo comercial PP; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; p_{Liq}: 1,5 bar; p_{Gás}: 1,0 bar; vazão_{gás}:100 mL/min; temperatura absorvente: 20°C

Para efeitos comparativos, para cada condição e contactor, o fluxo de CO₂ foi normalizado pelo fluxo obtido na menor velocidade de escoamento. A Figura 4.9 compara os dois módulos de membranas com os absorventes químico e físico. O resultado mostra que a inclinação do fluxo normalizado é maior no caso da água para os dois módulos e fibras completamente distintos. Este resultado demonstra a maior influência das condições de escoamento da fase líquida com a utilização do absorvente físico, o que está associada a uma maior resistência à transferência de massa.

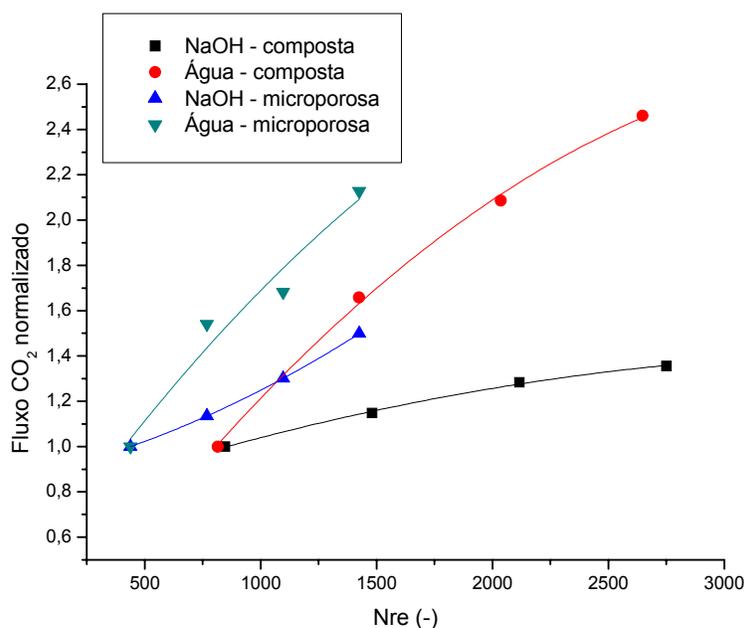


Figura 4.9: Fluxo normalizado de CO₂. Módulo membrana composta e módulo comercial PP; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; p_{Liq}: 1,5 bar; p_{Gás}: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; absorvente: água e solução NaOH 0,08 M; temperatura absorvente: 20°C.

No trabalho de MAVROUDI *et al.* (2006) os autores também mostraram que, quando utilizando absorventes que não reagem quimicamente, a transferência de massa na fase líquida é a etapa controladora do processo.

Para a comparação da eficiência de remoção de CO₂ nos diferentes contactores e absorventes utilizados, os valores da remoção percentual foram normalizados por fibra e por comprimento de membrana. Desta forma, é possível comparar diretamente as diferentes condições de operação, conforme apresentado na Figura 4.10.

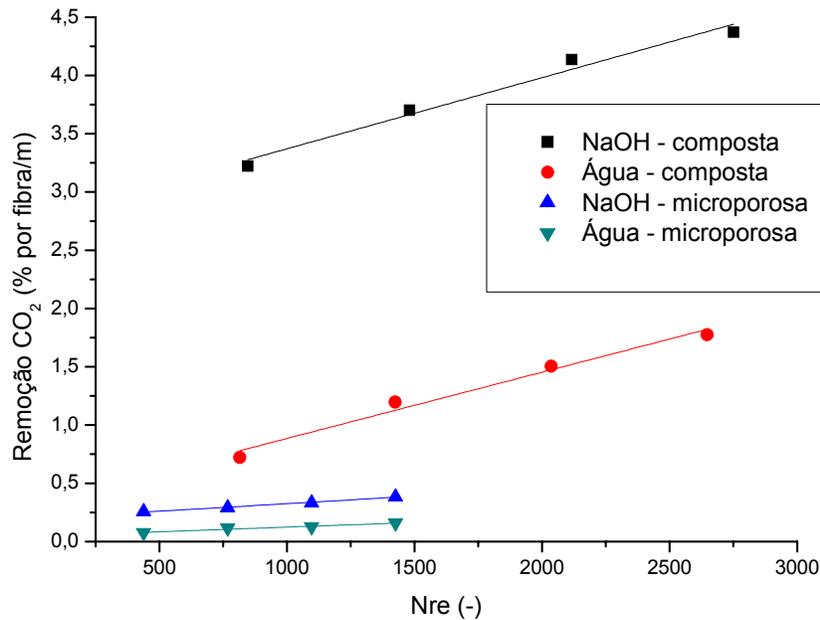


Figura 4.10: Comparação na eficiência de remoção de CO₂ entre membrana composta e a membrana microporosa. Alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; absorvente: água e solução NaOH 0,08 M; temperatura absorvente: 20°C.

De acordo com os resultados, a utilização de membranas compostas e absorventes químicos aumenta a remoção de CO₂, o que pode ser atribuído aos seguintes fatores:

- O aumento da resistência da membrana pela camada densa foi compensado pela seletividade do material;
- A camada densa diminuiu o efeito do molhamento da membrana, principalmente no uso do absorvente químico que diminuiu a tensão superficial do líquido.
- O uso de PTFE como camada densa seletiva proporcionou uma maior estabilidade térmica e química, diminuindo o efeito de molhamento do material.
- A área disponível para a transferência de massa é a área superficial total das fibras, contrário ao uso de material microporoso onde a área disponível para transferência

de massa é apenas a área dos poros. No trabalho de KRONEMBERGER (2007) também se chegou a essa conclusão.

4.4.2 Efeito da vazão de líquido no coeficiente global de transferência de massa

O coeficiente global de transferência de massa do CO₂ foi determinado a partir do fluxo permeado e a Figura 4.11 mostra sua variação em função do número de Reynolds para o módulo de membranas composta e de membrana microporosa, utilizando água como absorvente.

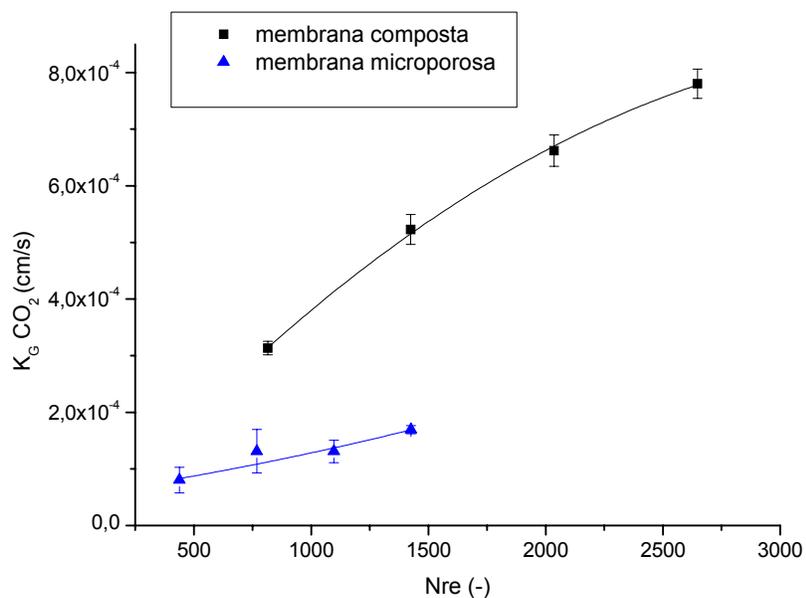


Figura 4.11: Efeito da variação do número de Reynolds do líquido no K_G do CO₂.
Alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min;
absorvente: água; temperatura absorvente: 20°C

Como esperado, o K_G aumenta com o número de Reynolds da fase líquida para ambos os módulos. A comparação entre os valores de K_G dos contactores com membranas compostas ou microporosas, mostra a maior transferência obtida com as membranas compostas, o que pode ser atribuído a maior área de troca disponível neste caso.

4.4.3 Molhamento da membrana

AL-SAFFAR *et al.* (1997) verificaram que operações prolongadas podem levar a um molhamento total ou parcial da membrana, reduzindo a transferência de massa devido à intrusão de líquido nos poros das membranas.

De acordo com GABELMAN e HWANG (1999), se a diferença de pressão entre a corrente líquida e a corrente gasosa é menor que a pressão de molhamento dos poros, não ocorrerá molhamento da membrana. Para a análise de molhamento, calculou-se a partir da Equação (2.17) (ADAMSON, 1990) a pressão de molhamento da membrana com água, utilizando o raio de poro fornecido pelo fabricante do módulo de membranas microporosas.

$$\Delta p = 2 \frac{\gamma_L \cdot \cos \phi}{r_{\text{poro}}} = 2 \frac{72 \text{ dina / cm} \cdot \cos 0^\circ}{1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}} = 9,3 \cdot 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} = 9,3 \text{ bar}$$

A fim de evitar que os poros fossem molhados pelo absorvente, e que não ocorresse borbulhamento de gás no absorvente, a diferença de pressão entre a fase líquida e gasosa foi mantida em torno de 0,5 bar, valor este, muito abaixo da pressão de molhamento da membrana. Para avaliar a estabilidade do módulo comercial com membranas microporosas, utilizando água como absorvente, manteve-se o contactor operando intermitentemente por vinte dias, avaliando o fluxo de CO₂. A Figura 4.12 apresenta os resultados obtidos e pode ser observado uma queda gradual do fluxo e remoção do CO₂ ao longo do período de operação.

Os resultados obtidos mostram que ocorreu um aumento da resistência à transferência de massa, que pode ser atribuído a presença de líquido nos poros. Pode-se observar também que há uma tendência a estabilizar os valores de fluxo e remoção, indicando que o efeito de intrusão de líquido nos poros é parcial e pode estar associado à fração de poros com maior tamanho.

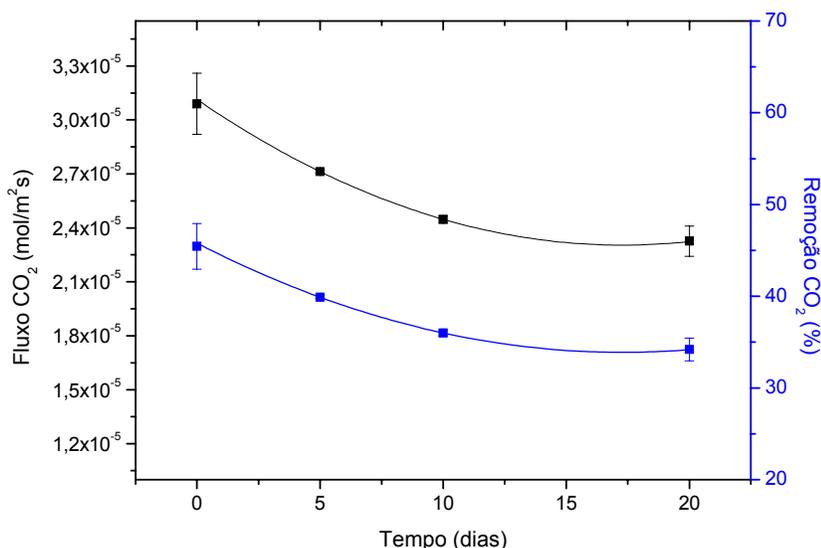


Figura 4.12: Efeito do fluxo de CO₂ com o molhamento da membrana. Módulo comercial PP; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq}: 1,5 bar; Δp_{Gás}: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; absorvente: água; temperatura absorvente: 20°C

Durante este intervalo é possível obter, através da Equação (2.16), a extensão de molhamento da membrana pela queda de fluxo de CO₂:

$$ExtensãoMolhamento = \frac{Fluxo_{antes} - Fluxo_{depois}}{Fluxo_{antes}} \cdot 100 = \frac{3,09 \cdot 10^{-5} - 2,33 \cdot 10^{-5}}{3,09 \cdot 10^{-5}} \cdot 100 = 24,72\%$$

O controle da Δp entre o gás e o líquido, não foi suficiente para evitar o molhamento dos poros da membrana. Porém outros fatores podem ocasionar a intrusão de líquido nos poros das membranas.

A absorção de CO₂ na água é exotérmica, e isto pode causar um aumento gradual de temperatura nos poros das membranas (MAVROUDI *et al.*, 2006). Com o aumento da temperatura a quantidade significativa de vapor d'água é formada, favorecendo o fenômeno de condensação capilar e a intrusão de líquido nos poros da membrana.

4.4.4 Efeito da temperatura do absorvente

A variação da temperatura pode ter diferentes efeitos no processo de remoção de gases ácidos. Sabe-se que o aumento da temperatura favorece a taxa de reação de acordo com a equação de Arrhenius (KUMAR *et al.*, 2002) e a difusão de gás no líquido (SNIJDER *et al.*, 1993), porém a solubilidade do CO₂ diminui (PERRY *et al.* 1999) e a evaporação do absorvente aumenta. Por isso, dependendo do tipo de absorvente a variação da temperatura pode ter maior efeito para a taxa de reação química ou para a solubilidade do gás no líquido.

Neste trabalho o efeito da temperatura foi avaliado para o módulo de membranas microporosas e para o módulo de membranas compostas. A absorção de CO₂ foi verificada no absorvente físico (água) e no absorvente químico (NaOH). Nas figuras 4.13 e 4.14 têm-se os resultados obtidos para a variação de temperatura do absorvente na faixa de 10 a 40°C.

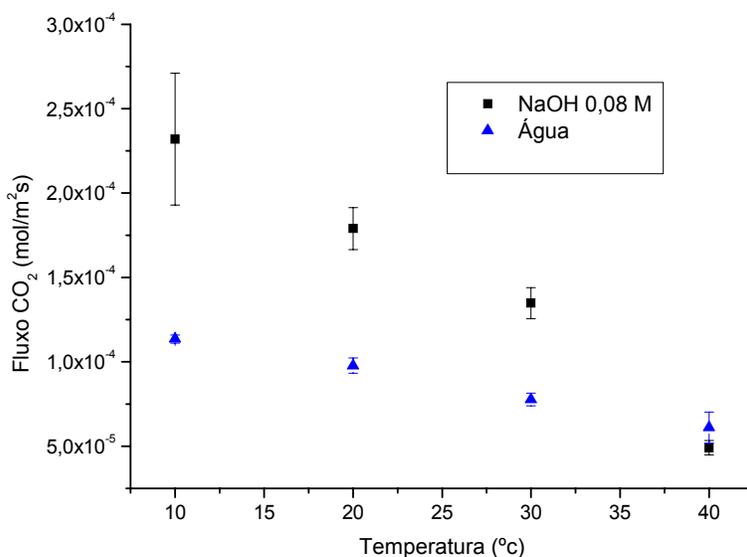


Figura 4.13: Efeito da variação da temperatura do absorvente na remoção de CO₂. Membrana composta – 32 fibras; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{\text{Gás}}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min

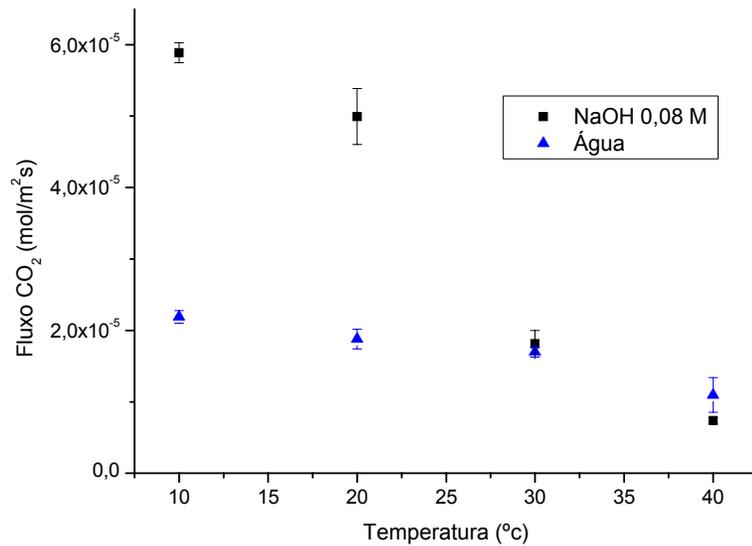


Figura 4.14: Efeito da variação da temperatura do absorvente na remoção de CO₂. Membrana microporosa; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min

Para ambos contactores e absorventes o aumento da temperatura diminuiu a taxa de absorção de CO₂ na fase líquida. No caso da água, este efeito está mais relacionado com a redução da solubilidade do CO₂ (0,815 mol/mol a 25°C para 0,648 mol/mol a 35°C), o que também foi verificado nos trabalhos de VERSTEEG e SWAAIJ (1988).

No caso da utilização de solução de NaOH, observa-se uma redução mais acentuada da remoção de CO₂ com o aumento de temperatura, indicando que a redução na solubilidade foi preponderante ao aumento da taxa de reação. Para a temperatura de 40°C, a remoção de CO₂ mostrou ser melhor utilizando absorvente físico, porém neste caso, pode ter ocorrido um erro experimental nos testes com a solução de NaOH a 40°C. Em contraste, os resultados de ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) indicaram maior absorção de CO₂ com o aumento de temperatura. Entretanto, esses autores utilizaram como absorvente uma solução de NaOH com concentração de 1 M, enquanto que neste trabalho utilizou-se 0,08 M. Esta comparação mostra que a competição entre o aumento na taxa de reação e a redução na solubilidade deve ser considerada na otimização do processo.

4.4.5 Efeito da pressão da fase líquida

A influência da pressão do líquido na absorção de CO₂ para os dois materiais de membrana utilizando água como absorvente foi estudada. Conforme os resultados mostrados na Tabela 4.2, a variação da pressão do líquido pouco influencia na absorção de CO₂, porém a pressão do líquido deverá ser sempre necessariamente maior que a pressão do gás, no caso de utilização de membranas microporosas, para não ter a ocorrência de formação de bolhas no líquido, causadoras de espumas.

Tabela 4.2: Influencia na Remoção de CO₂ com a variação na pressão do líquido. Vazão gás:100 mL/min (CO₂:N₂ 20:80 v/v); vazão líquido: 65L/h; temperatura absorvente: 20°C.

Membrana	P _{gás} (bar)	P _{Liq} (bar)	Δp	Fluxo CO ₂ (mol/m ² .s)	% Remoção CO ₂
composta	1	1	0	7,53E-05	9,75
	1	1,5	0,5	7,72E-05	9,99
	1	2	1	7,35E-05	9,52
microporosa	0,5	1	0,5	1,25E-05	18,45
	0,5	2	1,5	1,28E-05	18,83
	0,5	2,5	2	1,28E-05	18,76

Para os demais testes realizados, a condição de pressão mantida foi um Δp entre o gás e o líquido de 0,5 bar, mantendo a pressão do líquido sempre maior que a pressão do gás.

4.4.6 Efeito da pressão da fase gasosa

A variação da pressão de alimentação da fase gasosa foi verificada, conforme o gráfico apresentado na Figura 4.15. Os testes foram realizados no módulo de membranas composta, utilizando solução de NaOH como absorvente. A pressão do líquido foi ajustada para permitir manter um Δp 0,5 bar em relação à pressão da fase gasosa.

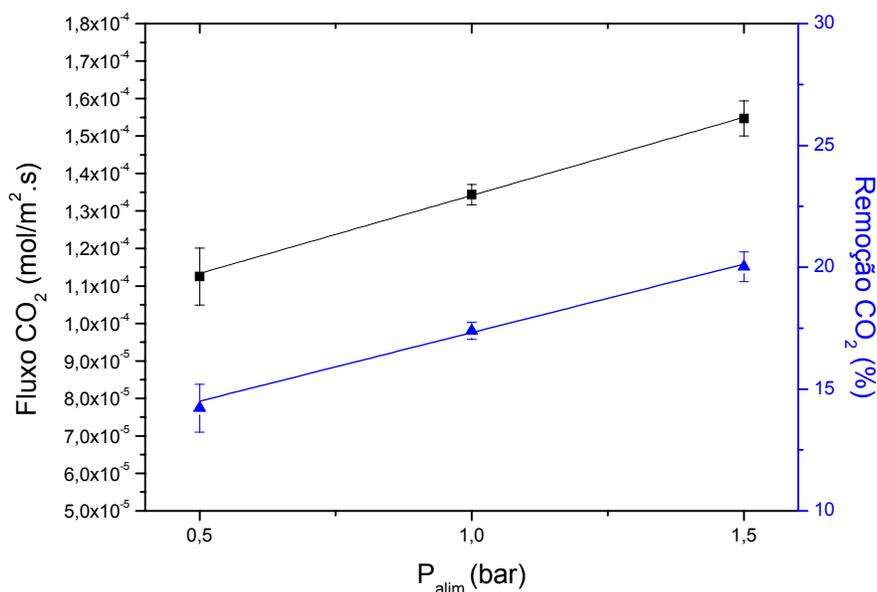


Figura 4.15: Variação da pressão de alimentação no fluxo e na remoção de CO_2 . Membrana composta - 48 fibras; alim: 20 % v/v CO_2 e 80 % v/v N_2 ; vazão_{gás}: 100 mL/min; temperatura absorvente (solução NaOH 0,08 M): 20°C

Como pode ser observado na Figura 4.15, ocorre um aumento na absorção de CO_2 com o aumento da pressão de alimentação. Este resultado é esperado pelo aumento da força motriz para o processo de permeação e ilustra a vantagem da utilização de membranas compostas.

4.4.7 Efeito da alimentação

Para avaliar o efeito do modo de escoamento, operou-se o contactor com membranas compostas mantendo o escoamento das fases gasosa e líquida em contra ou co-corrente. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.16, na qual pode-se observar que o escoamento em contracorrente aumentou o fluxo de transferência do CO_2 para a fase líquida.

O mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de ATCHARIYAWUT *et al.* (2007) para a separação do CO₂ de uma mistura CO₂/CH₄ e de DEMONTIGNY *et al.* (2006) para separação do CO₂ de uma mistura ar/CO₂.

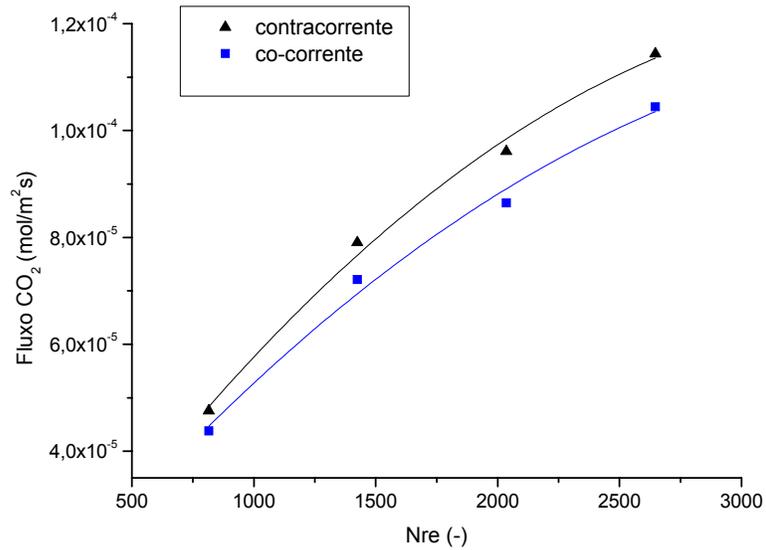


Figura 4.16: Efeito do escoamento co-corrente ou contracorrente no fluxo de CO₂. Membrana composta - 48 fibras; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; temperatura absorvente (água): 20°C

No caso do contactor com membranas microporosas, os resultados representados na Figura 4.17 mostram pouca diferença entre os dois modos de operação.

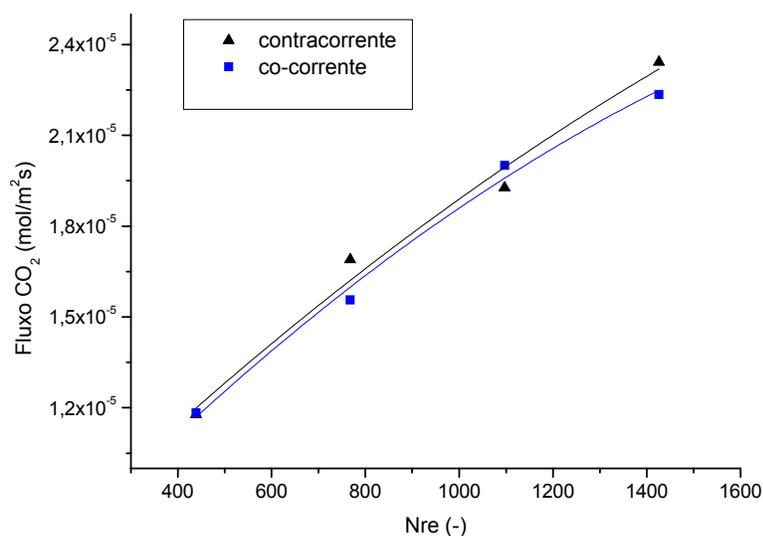


Figura 4.17: Efeito do escoamento co-corrente ou contracorrente no fluxo de CO₂. Membrana microporosa; alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; temperatura absorvente (água): 20°C

Supõe-se que a diferença no fluxo de CO₂ entre as duas formas de escoamento não foi significativa no contactor com membranas microporosas, pois o comprimento do módulo era relativamente curto, implicando em tempo de residência reduzido para a fase líquida no módulo, ou seja, pouca diferença entre a entrada e saída do módulo na concentração de CO₂ dissolvido na fase líquida.

No trabalho de KREULEN *et al.* (1993b) os resultados para absorção de CO₂ de uma mistura CO₂/N₂ também não mostraram diferença na forma de escoamento, o que também foi atribuído ao comprimento insuficiente das fibras.

4.4.8 Alimentação de gás no lúmen das fibras e no casco do módulo

Para avaliar a influência da forma de alimentação de gás, no lúmen ou no casco do módulo, sobre a remoção de CO₂, realizaram-se testes com contactor com membrana microporosa e os resultados são mostrados na Tabela 4.3. No módulo de membranas

compostas não se realizou testes, pois uma vez que camada densa está na região externa da membrana, o líquido só poderá escoar pelo casco do módulo, do contrário, o líquido penetraria pelo suporte poroso de PES da membrana.

Tabela 4.3: Efeito do escoamento de gás no lúmen ou no casco no fluxo de CO₂.

Alim: 20 % v/v CO₂ e 80 % v/v N₂; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; temperatura absorvente (água): 20°C

Alimentação	Fluxo (mol/m ² s)	Incerteza	%Remoção
Gás casco	2,25E-05	1,57E-06	33,04
Gás lúmen	2,45E-05	1,26E-06	35,96

Como pode ser verificada nos resultados da tabela, dentro da margem de incerteza, praticamente não existiu diferença entre a forma de alimentação no casco ou no lúmen. Este fato também pode estar relacionado com o comprimento relativamente curto do módulo de membranas microporosas.

QI e CUSSLER (1985a) avaliaram a alimentação de gás nos dois modos (lúmen ou casco) mostrando resultados de coeficiente de transferência de massa similares, porém a baixas vazões de líquido, o coeficiente de transferência de massa foi ligeiramente maior com o gás no casco e para altas vazões, os melhores resultados foram para o gás escoando no lúmen das fibras.

4.4.9 Variação da vazão de gás

Resultados mostrados na Tabela 4.4 da absorção de CO₂ puro em água mostraram que o aumento na vazão de entrada de gás no módulo de membranas compostas praticamente não afetou o fluxo de CO₂.

Tabela 4.4: Influencia na Remoção de CO₂ com a variação da vazão de gás puro; vazão líquido: 50L/h; temperatura absorvente (água): 20°C

Vazão de CO ₂ mL/min	Fluxo CO ₂ (mol/m ² .s)
140	3,31E-04
200	3,38E-04
250	3,28E-04
310	3,34E-04

Neste caso, conclui-se que a resistência à transferência de massa na fase gasosa é reduzida, uma vez que o CO_2 era o único componente de alimentação. Os mesmos resultados foram obtidos por WANG *et al.* (2005) e por ATCHARIYAWUT *et al.* (2007).

4.4.10 Comprimento das fibras

O efeito do comprimento das fibras sobre o fluxo de CO_2 também foram avaliados. A utilização de módulos conectados em série proporcionou um aumento no comprimento das fibras, sendo possível observar a queda do fluxo, como é mostrado na Figura 4.18. O efeito do comprimento das fibras foi investigado mantendo as vazões de gás e líquido constantes.

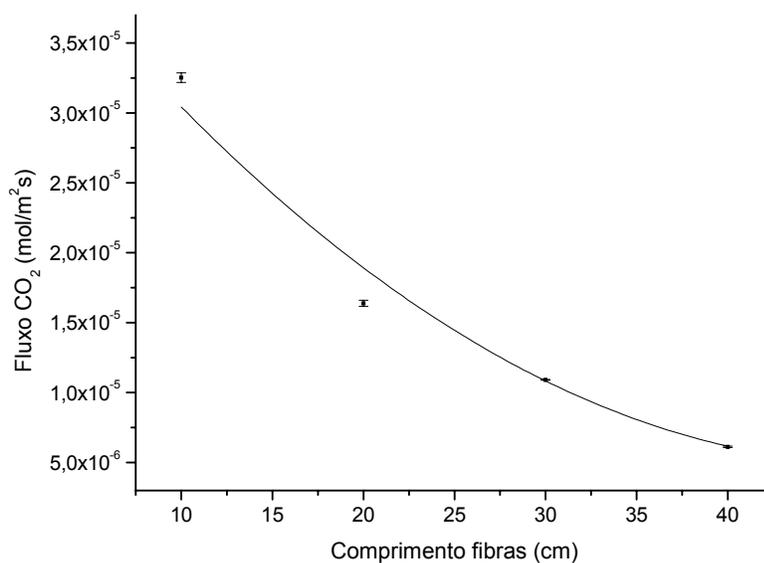


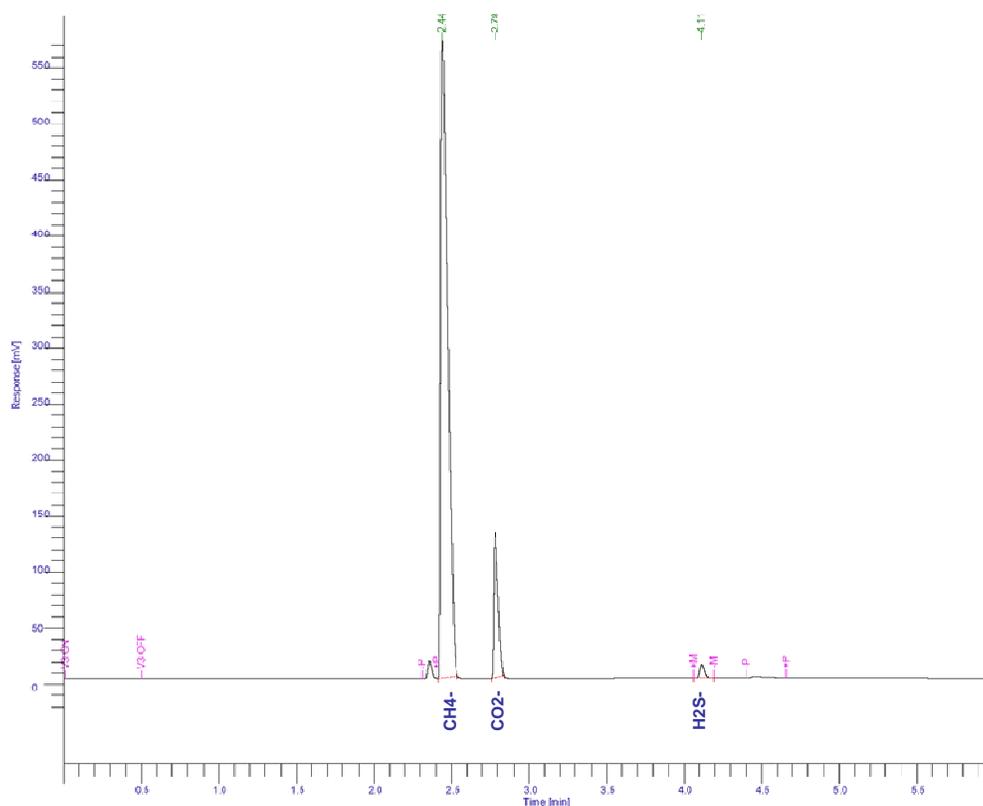
Figura 4.18: Efeito comprimento das fibras no fluxo de CO_2 . Membrana microporosa; alim: 20 % v/v CO_2 e 80 % v/v N_2 ; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{\text{Gás}}$: 1,0 bar; vazão_{gás}: 100 mL/min; temperatura absorvente (água): 20°C

Pelos resultados verificou-se que a queda do fluxo está relacionada com a saturação nos módulos, uma vez que a utilização de um absorvente físico não promoveu o consumo de CO_2 ao longo das fibras.

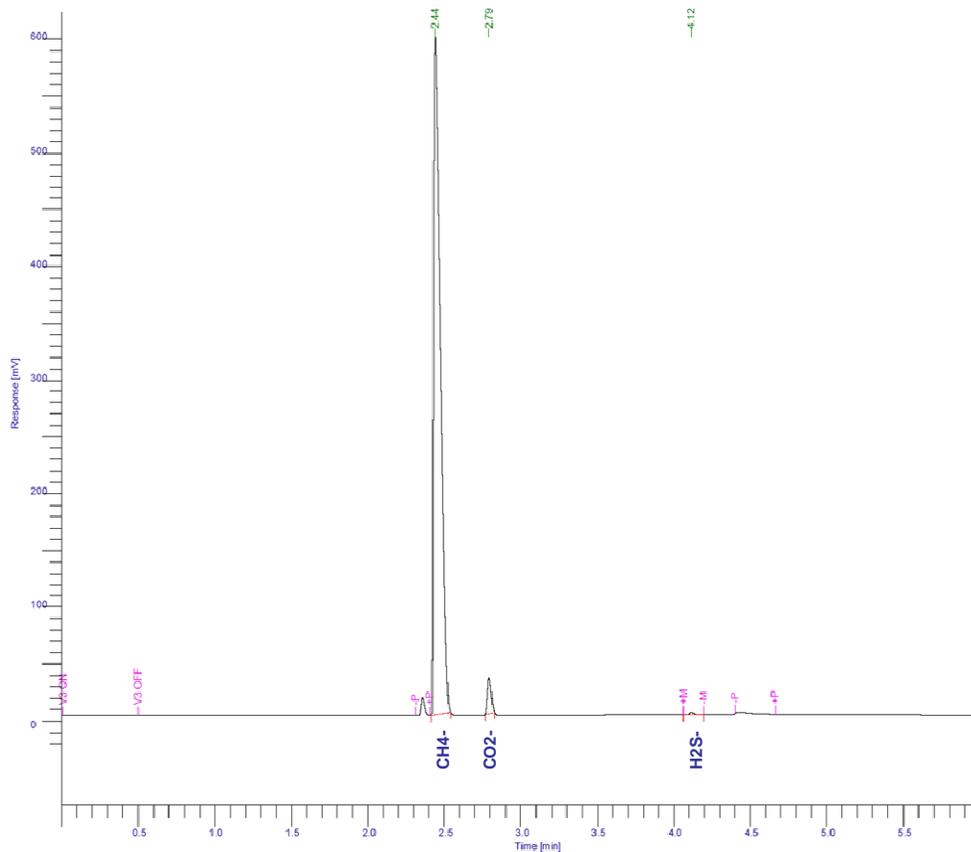
4.5 Validação do Contactor de Membranas utilizando mistura ternária

A etapa final do trabalho consistiu na realização de experimentos com uma mistura de gases contendo CH_4 , CO_2 e H_2S (utilizada em substituição ao gás natural bruto). O uso de máscaras com filtro para H_2S , detector de vazamentos, monitoramento com câmera e ambiente adequado para os testes foi necessário, a fim de evitar qualquer risco de acidente que, neste caso, poderia ser fatal, uma vez que concentrações acima de 100 ppm tornam imperceptível ao olfato e exposição com concentrações acima de 700 ppm leva o indivíduo à morte em poucos minutos.

Nesta etapa final foi somente testado o uso de membranas compostas, uma vez que a etapa inicial mostrou que o processo de remoção de CO_2 foi mais eficiente para membranas compostas do que para membranas microporosas. A cromatografia gasosa foi utilizada na identificação dos componentes da corrente de gás, como pode ser verificado na Figura 4.19.



(a)



(b)

Figura 4.19: Cromatograma das correntes de (a) alimentação e (b) saída do contactor com membranas compostas (48 fibras). Os picos, pela ordem de tempo de retenção, referem-se ao ar, CH₄, CO₂ e H₂S, respectivamente

A comparação dos cromatogramas apresentados na Figura 4.19 mostra a remoção dos gases ácidos e valida a utilização de membranas compostas para uma mistura ternária. A Tabela 4.5 mostra a quantificação dos resultados obtidos do cromatograma para a mistura CH₄, CO₂ e H₂S em condições de operação em regime permanente.

Tabela 4.5: Quantificação da Remoção de CO₂ e H₂S. Dados: vazão líquido: 50L/h; vazão de gás: 50 mL/min; temperatura absorvente (solução NaOH 0,1 M): 20°C; membrana composta - 48 fibras; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar.

Componentes\Tempo de operação (min)	Alimentação (% mol/mol)	Saída (% mol/mol)		
	0	80	90	120
CH ₄	88,74	97,39	97,58	97,56
CO ₂	10,19	2,4	2,19	2,21
H ₂ S	1,08	0,21	0,23	0,23

4.5.1 Avaliação da remoção de CO₂ e H₂S utilizando diferentes absorventes

Diferentes absorventes químicos, solução de NaOH e solução de DEA, foram investigados para a remoção de gases ácidos. A utilização de DEA foi estudada, pois é um absorvente que pode ser reciclado, diminuindo os custos no processo. Neste estudo foram utilizadas duas soluções de NaOH (0,1M e 0,01M) e uma solução de DEA 0,1M. Após 50 minutos de operação, considerou-se que o sistema já estava em regime permanente, utilizando esta condição para a comparação do desempenho dos contactores. As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os resultados obtidos para a remoção de CO₂ e H₂S, respectivamente.

Tabela 4.6: Quantificação da Remoção de CO₂. Dados: vazão líquido: 50L/h; vazão gás: 50 mL/min; temperatura absorvente: 20°C; membrana composta - 48 fibras; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar.

Absorventes	Alimentação (mol/s)	Concentrado (mol/s)	Permeado (mol/s)	Fluxo CO ₂ (mol/m ² s)	Remoção CO ₂ (%)
NaOH 0,1M	3,41E-06	9,07E-07	2,5E-06	1,42E-04	73,4
NaOH 0,01M	3,41E-06	2,14E-06	1,27E-06	7,21E-05	37,2
DEA 0,1M	3,41E-06	1,49E-06	1,92E-06	1,09E-4	56,3

Tabela 4.7: Quantificação da Remoção de H₂S. Dados: vazão líquido: 50L/h; temperatura absorvente: 20°C; membrana composta - 48 fibras; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar.

Absorventes	Alimentação (mol/s)	Concentrado (mol/s)	Permeado (mol/s)	Fluxo H ₂ S (mol/m ² s)	Remoção H ₂ S (%)
NaOH 0,1M	3,41E-07	1,23E-07	2,18E-07	1,24E-05	64
NaOH 0,01M	3,41E-07	1,23E-07	2,18E-07	1,24E-05	64
DEA 0,1M	3,41E-07	1,06E-07	2,35E-07	1,34E-05	69

Comparando a solução de NaOH em diferentes concentrações, verifica-se que a maior remoção de CO₂ foi em maior concentração, fato este podendo estar relacionado com a taxa de reação que aumentou a força motriz. Porém para a remoção de H₂S o resultado foi equivalente.

Comparando as mesmas concentrações das soluções de DEA e NaOH, a soda apresentou maior eficiência na remoção do CO₂ e remoção equivalente para o H₂S. Porém, como economia do processo a DEA pode apresentar melhores resultados, pois ela pode ser reciclada. Neste sentido, uma análise econômica é necessária para selecionar as melhores condições para a utilização de NaOH sem reciclo ou DEA com reciclo.

4.5.2 Variação da vazão de gás na remoção de CO₂ e H₂S

A variação da vazão de alimentação da fase gasosa foi estudada para avaliar o efeito sobre o fluxo e a remoção dos gases ácidos. As Figuras 4.20 e 4.21 mostram os resultados obtidos para a remoção de CO₂ e H₂S, respectivamente, em condições de regime permanente.

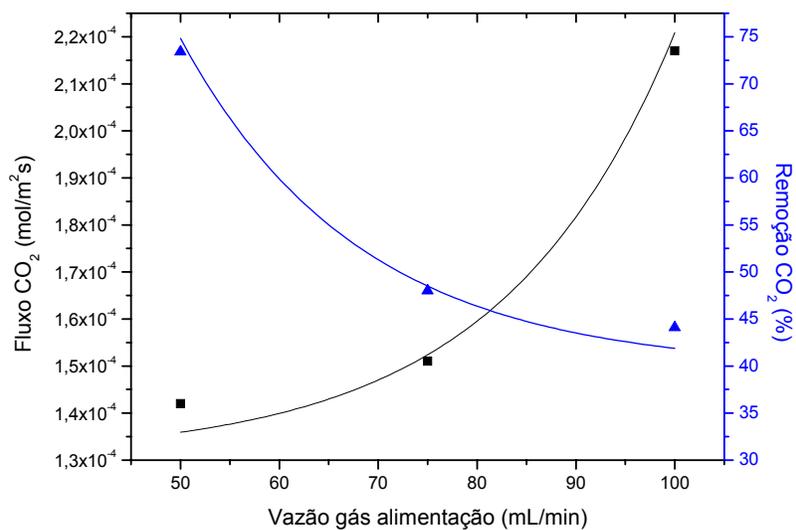


Figura 4.20: Variação da vazão de alimentação na remoção de CO₂. Vazão líquido: 50L/h; temperatura absorvente (solução NaOH 0,1M): 20°C; membrana composta - 48 fibras; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar

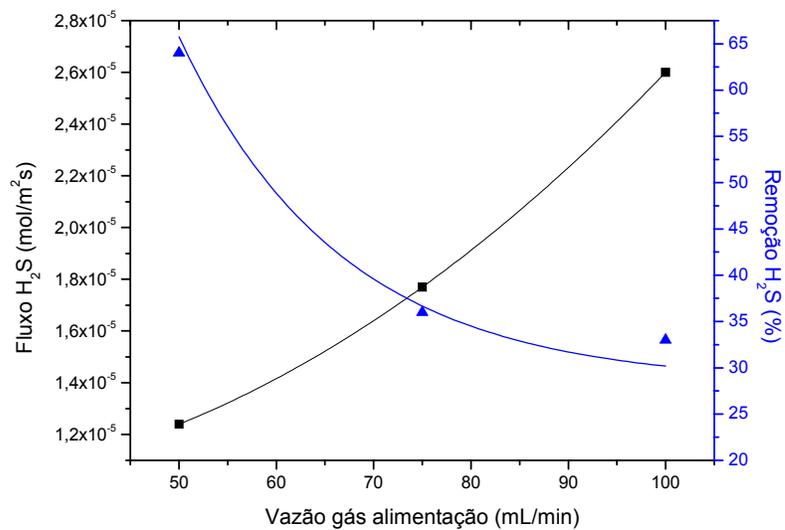


Figura 4.21: Variação da vazão de alimentação na remoção de H₂S. Vazão líquido: 50L/h; temperatura absorvente (solução NaOH 0,1M): 20°C; membrana composta - 48 fibras; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar

Os resultados das Figuras 4.20 e 4.21 mostram que o aumento da vazão de alimentação aumentou os fluxos de CO₂ e de H₂S sendo transferidos pela membrana, porém a remoção de ambos foi menor, consequência da redução no tempo de residência. O aumento da vazão de alimentação diminuiu a polarização de concentração dos componentes a serem removidos, aumentando a força motriz para a transferência de massa através da membrana.

A Tabela 4.8 faz uma comparação nos resultados obtidos nos testes iniciais com a mistura binária (CO₂/N₂) com os testes com a mistura ternária (CO₂/H₂S/CH₄).

Tabela 4.8: Variação da vazão de alimentação na remoção de CO₂. Vazão líquido: 50L/h; vazão gás: 100 mL/min; temperatura absorvente (solução NaOH): 20°C; membrana composta - 48 fibras.; Δp_{Liq} : 1,5 bar; $\Delta p_{Gás}$: 1,0 bar.

Concentração Absorvente (M)	Mistura gás (% molar)	Alimentação (mol/s)	Permeado (mol/s)	Fluxo CO ₂ (mol/m ² s)	Remoção CO ₂ (%)
0,1	CH ₄ :CO ₂ :H ₂ S (89:10:1)	6,82E-06	3,010E-06	2,17E-04	44,1
0,08	CO ₂ :N ₂ (20:80)	1,36E-05	3,15E-06	1,79E-04	23,16

Devido ao fato de se ter operado com diferentes concentração de NaOH, a remoção de CO₂ foi bastante diferente nos 2 testes. Entretanto, os resultados mostram valores muito próximos de fluxo de CO₂, indicando a ausência de efeitos de acoplamento e validando o uso de misturas binárias para a análise do desempenho de contactores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Neste capítulo constam as conclusões chegadas neste trabalho, bem como as sugestões para trabalhos futuros utilizando esta dissertação.

5.1 Conclusões

5.1.1 Conclusões utilizando a mistura binária (CO₂/N₂)

O estudo desta dissertação indicou claramente que o uso de Contactores com Membranas para remoção de gases ácidos é uma tecnologia promissora. Por ser um processo que requer menor demanda de área, é bastante adequado para operações em plataformas *off-shore*.

A partir de modelos matemáticos que avaliam o perfil de CO₂ ao longo do lúmen da fibra e do casco do módulo, simulações foram obtidas e mostraram que existe um comprimento ideal de fibras para que ocorra a transferência de massa, acima do qual resulta em áreas de permeação maiores que a necessária, ditada pelo equilíbrio termodinâmico.

A análise de escoamento de absorvente dentro da faixa de número de Reynolds de 400 a 2800, mostrou que número de Reynolds menor, torna o sistema saturado com gás mais rapidamente, fazendo com que diminua o fluxo de CO₂ para o líquido. Para escoamentos com número de Reynolds maior, a transferência de CO₂ para a fase líquida mostrou ser mais eficiente, supondo que o aumento do número de Reynolds diminuiu a espessura da camada limite, reduzindo a resistência na fase líquida.

O uso de um absorvente químico (solução de NaOH a uma concentração 0,08 M) aumentou a remoção de CO₂ cerca de 3 vezes utilizando membranas compostas ou microporosas, devido à reação química com o CO₂ e, conseqüentemente, ao aumento do gradiente de concentração.

A utilização de membranas compostas como contactores foi mais eficiente que a das membranas microporosas. As principais razões para este fato podem ser atribuídas a maior área disponível para a transferência de massa (correspondente a área superficial total das fibras). No caso de membranas microporosas, a área disponível para transferência de massa é apenas a área situada na região dos poros.

Testes de remoção de CO₂ de maior duração (20 dias) utilizando membranas microporosas mostraram uma queda do fluxo de CO₂, em aproximadamente 25%, tendendo a um valor assintótico. Esta queda pode ser reflexo do efeito de intrusão parcial de líquido nos poros, associada à fração de poros com maior tamanho.

Para a faixa de temperatura estudada de 10 a 40°C, o aumento da temperatura diminuiu a absorção de CO₂, tanto para o absorvente físico (água) quanto ao absorvente químico (solução de NaOH), o que pode estar atribuído a menor solubilidade do gás no absorvente.

A influência da pressão do líquido na absorção de CO₂ na faixa de 1 a 2,5 bar mostrou pouca influência na absorção de CO₂, para os dois materiais de membrana.

A influência da pressão de alimentação da fase gasosa na faixa de 0,5 a 1,5 bar mostrou um aumento na absorção de CO₂ com o aumento da pressão utilizando membrana composta, fato este esperado pelo aumento da força motriz para o processo de permeação, mostrando a vantagem da utilização de membranas compostas.

5.1.2 Conclusões utilizando a mistura ternária (CO₂/H₂S/CH₄)

O estudo mistura ternária demonstrou a eficiência do processo na remoção simultânea de CO₂ e H₂S através do uso de membranas compostas. A partir dos testes desta mistura, pode-se chegar a remoções de 73 e 64% para CO₂ e H₂S, respectivamente, utilizando solução de NaOH e de 56 e 69% para CO₂ e H₂S, respectivamente, utilizando solução de DEA como absorvente.

O desempenho dos absorventes (solução de DEA e NaOH), apresentou maior eficiência na remoção do CO₂ utilizando NaOH e remoção equivalente para o H₂S.

A variação da vazão de alimentação da fase gasosa da mistura ternária foi estudada e mostrou que o aumento da vazão aumentou os fluxos de CO₂ e de H₂S sendo transferidos pela membrana, porém a remoção de ambos foi menor, fato este, não limitado ao processo, mas sim, devido apenas da redução do tempo de residência.

5.2 Sugestões

Um aumento de escala com reciclo de absorvente pode ser interessante na comparação do processo tradicional de colunas de recheio por módulos de membranas. Uma análise econômica completa poderia ser útil na implementação dessa proposta de processo. Por fim, o estudo e a síntese de membranas podem dar uma maior economia no processo, viabilizando ainda mais o uso de membranas de fibra oca na utilização de remoção de gases ácidos do Gás Natural.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W., 1990, *Physical Chemistry of Surfaces*, 5 ed. New York, John Wiley & Sons.
- AL-MARZOUQUI, M., EL-NASS, M. H., MARZOUK, S. A. M., *et al.*, 2008a, “Modeling of CO₂ Absorption in Membrane Contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 59, pp. 286-293.
- AL-MARZOUQUI, M., EL-NASS, M., MARZOUK, S., *et al.*, 2008b, “Modeling of Chemical Absorption of CO₂ in Membrane Contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 62, pp. 501-508.
- AL-SAFFAR, H. B., OZTURK, B, HUGHES, R., 1997, “A Comparison of Porous and Non-Porous Gas-Liquid Membrane Contactors for Gas Separation”, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 75, pp. 685-692.
- AMARAL, R. A., BORGES, C. P., HABERT, A. C., 2008, “Remoção de CO₂ por Contactores com Membranas”. *Conferência da Indústria do Gás Natural e Seminário Nacional de Energia e Ambiente 2008*, Salvador, Bahia, BR, 9-11 Abril 2008.
- ATCHARIYAWUT, S., FENG, C., WANG, R., *et al.*, 2006, “Separation of CO₂ from CH₄ by Using Gas-liquid Membrane Contacting Process”, *Journal of Membrane Science*, v. 285, pp. 272-281.
- ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., WANG, R., 2007, “Separation of CO₂ from CH₄ by Using Gas-liquid Membrane Contacting Process”, *Journal of Membrane Science*, v. 304, pp. 163–172.

- BHAUMIK, D., MAJUMDAR, S., SIRKAR, K.K., 1998, "Absorption of CO₂ in a Transverse Flow Hollow Fiber Membrane Module Having a Few Wraps of the Fiber Mat", *Journal of Membrane Science*, v. 138, pp. 77-82.
- BHIDE, B.D., VOSKERICYAN, A., STERN, S.A., 1998, "Hybrid Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas", *Journal of Membrane Science*, v. 140, pp. 27-49.
- BORGES, C. P., 1985, *Membranas de Poliuretano para Separação de CO₂/CH₄*. Dissertação* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., COMITE, A., *et al.*, 2006, "Separation of Carbon Dioxide from Flue Gases Using Membrane Contactors", *Desalination*, v. 200, pp. 609–611.
- BOTTINO, A., CAPANNELLI, G., COMITE, A., *et al.*, 2008, "CO₂ Removal from a Gas Stream by Membrane Contactor", *Separation and Purification Technology*, v. 59, pp. 85-90.
- BRAGA JR, W. B., 2007, *Recuperação de Hidrocarbonetos Voláteis de Correntes Gasosas por Permeação de Vapor*. Dissertação* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- CTGAS, "Usos e vantagens do GN", 2008. Disponível em: <<http://www.ctgas.com.br>>. Acesso em: 10 mar. 2008, 15:42.
- CUSSLER, E. L., 1984, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*, 2 ed. New York, University Cambridge Press.

- DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., CHAKMA, A., 2006, "Using Polypropylene and Polytetrafluoroethylene Membranes in a Membrane Contactor for CO₂ Absorption", *Journal of Membrane Science*, v. 277, pp. 99–107.
- DINDORE, V.Y., BRILMAN, D.W.F., FERON, P.H.M, VERSTEEG, G.F., 2004a, "CO₂ Absorption at Elevated Pressures Using a Hollow Fiber Membrane Contactor", *Journal of Membrane Science*, v. 235, pp. 99–109.
- DINDORE, V.Y., BRILMAN, D.W.F., GEUZEBROEK, F.H., VERSTEEG, G.F., 2004b, "Membrane–solvent Selection for CO₂ Removal Using Membrane Gas–liquid Contactors", *Separation and Purification Technology*, v. 40, pp. 133–145.
- DINDORE, V.Y., BRILMAN, D.W.F., VERSTEEG, G.F., 2005a, "Hollow Fiber Membrane Contactor as a Gas–liquid Model Contactor", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 467 – 479.
- DINDORE, V.Y., BRILMAN, D.W.F., VERSTEEG, G.F., 2005b, "Modelling of Cross-flow Membrane Contactors: Physical Mass Transfer Processes", *Journal of Membrane Science*, v. 251, pp. 209-222.
- DINDORE, V.Y., BRILMAN, D.W.F., VERSTEEG, G.F., 2005b, "Modelling of Cross-flow Membrane Contactors: Mass Transfer with Chemical Reactions", *Journal of Membrane Science*, v. 255, pp. 275-289.
- FALK-PEDERSEN, O., DANNSTRÖM, H., 1997, "Separation of Carbon Dioxide from Offshore Gas Turbine Exhaust", *Energy Conversion and Management*, v. 38, pp. S81-S86.
- FERON, P. H. M., JANSEN, A. E., 2002, "CO₂ Separation with Polyolefin Membrane Contactors and Dedicated Absorption Liquids: Performances and Prospects", *Separation and Purification Technology*, v. 27, pp. 231–242.

- FERRAZ, H. C., 2003, *Separação de Oxigênio Utilizando Membranas de Transporte Facilitado Contendo Biotransportadores*. Tese* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FOLHA, “Petrobras confirma reservas gigantes de óleo e gás em Tupi”, 2007. Disponível em: <<http://www.folha.com.br>>. Acesso em: 8 nov. 2007, 9:22.
- FUTSELAAR, H., 1996, *A Techno-Economical Evaluation of Potential Applications of Pervaporation – Influence of Module Design*, Research and development project final report, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- GABELMAN, A., HWANG, S., 1999, “Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 159, pp. 61-106.
- GASNET, “Gás Natural”, 2008. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br>>. Acesso em: 14 fev. 2008, 20:50.
- GONG, Y., WANG, Z., WANG, S., 2006, “Experiments and Simulation of CO₂ Removal by Mixed Amines in a Hollow Fiber Membrane Module”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 45, pp. 652-660.
- HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., 2006, *Processos de Separação por Membranas*, 1 ed. Rio de Janeiro, Escola piloto de Engenharia Química.
- IVERSEN, S. B., BHATIA, V. K., DAM-JOHANSEN, K., *et al.*, 1997, “Characterization of Microporous Membranes for Use in Membrane Contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 130, pp. 205-217.
- JOU, F. Y., MATHER, A. E., NG, H. J., 1999, “Effect of CO₂ and H₂S on the Solubility of Methanethiol in an Aqueous Methyldiethanolamine Solution”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 158–160, pp.933–938.

- KIM, Y., YANG, S., 2000, “Absorption of Carbon Dioxide through Hollow Fiber Membranes Using Various Aqueous Absorbents, *Separation and Purification Technology*, v. 21, pp. 101–109.
- KORIKOV, A. P., SIRKAR, K. K., 2005, “Membrane Gas Permeance in Gas–liquid Membrane Contactor Systems for Solutions Containing a Highly Reactive Absorbent”, *Journal of Membrane Science*, v. 246, pp. 27–37.
- KREULEN, H., SMOLDERS, C. A., VERSTEEG, G. F., *et al.*, 1993a, “Microporous Hollow Fibre Membrane Modules as Gas-liquid Contactors. Part 1. Physical Mass Transfer Processes. A Specific Application: Mass Transfer in Highly Viscous Liquids”, *Journal of Membrane Science*, v. 78, pp. 197-216.
- KREULEN, H., SMOLDERS, C. A., VERSTEEG, G. F., *et al.*, 1993b, “Microporous Hollow Fibre Membrane Modules as Gas-liquid Contactors. Part 2. Mass Transfer with Chemical Reaction”, *Journal of Membrane Science*, v. 78, pp. 217-238.
- KRONEMBERGER, F. A., 2007, *Produção de Ramnolipídeos por Pseudomonas Aeruginosa PAI em Biorreator com Oxigenação por Contactor de Membranas*. Tese* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- KUCKA, L., KENIG, E. Y., GORAK, A., 2002, “Kinetics of Gas–liquid Reaction between Carbon Dioxide and Hydroxide Ions”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, pp. 5952–5957.
- KUMAR, P. S., HOGENDOORN, J. A., FERON, P. H. M., *et al.*, 2002, “New Absorption Liquids for the Removal of CO₂ from Dilute Gas Streams Using Membrane Contactors”, *Chemical Engineering Science*, v. 57, pp. 1639 – 1651.

- KUMAR, P. S., HOGENDOORN, J. A., FERON, P. H. M., *et al.*, 2003, “Approximate Solution to Predict the Enhancement Factor for the Reactive Absorption of a Gas in a Liquid Flowing Through a Microporous Membrane Hollow Fiber”, *Journal of Membrane Science*, v. 213, pp. 231-245.
- LEE, Y., NOBLE, R. D., YEOM, B-Y, *et al.*, 2001, “Analysis of CO₂ Removal by Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 194, 57-67.
- LI, J., CHEN, B., 2005, “Review of CO₂ Absorption Using Chemical Solvents in Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 41, 109–122.
- LI, K., WANG, D., KOE, C. C., *et al.*, 1998, “Use of Asymmetric Hollow Fibre Modules for Elimination of H₂S from Gas Streams Via a Membrane Absorption Method”, *Chemical Engineering Science*, v. 53, n. 6, pp. 1111-1119.
- LOO, S. V., ELK, E. P. V., VERSTEEG, G. F., 2007, “The Removal of Carbon Dioxide with Activated Solutions of Methyl-diethanol-amine”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 55, pp. 135–145.
- LU, J., ZHENG, Y., HE, D., 2006, “Selective absorption of H₂S from gas mixtures into aqueous solutions of blended amines of methyldiethanolamine and 2-tertiarybutylamino-2 ethoxyethanol in a packed column”, *Separation and Purification Technology*, v. 52, pp. 209–217.
- MANDAL, B., BANDYOPADHYAY, 2006, “Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Blends of 2-amino-2-methyl-1-propanol and Monoethanolamine”, *Chemical Engineering Science*, v. 61, pp. 5440-5447.
- MAVROUDI, M., KALDIS, S. P., SAKELLAROPOULOS, G. P., 2003, “Reduction of CO₂ Emissions by a Membrane Contacting Process”, *Fuel*, v. 82, pp. 2153-2159.

- MAVROUDI, M., KALDIS, S. P., SAKELLAROPOULOS, G. P., 2006, “A Study of Mass Transfer Resistance in Membrane Gas-liquid Contacting Processes”, *Journal of Membrane Science*, v. 272, pp. 103-115.
- NII, S., TAKEUCHI, H., TAKAHASHI, K., 1992, “Removal of CO₂ by Gas Absorption across a Polymeric Membrane”, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v. 25, n. 1, pp. 67-72.
- NISHIKAWA, N., ISHIBASHI, M., OTHA, H., *et al.*, 1995, “CO₂ Removal by Hollow-fiber Gas-liquid Contactor”, *Energy Conversion and Management*, v. 36, n. 6-9, pp. 415-418.
- NYTIMES, “Surge in natural gas has Utah driving cheaply”, 2008. Disponível em: <<http://www.nytimes.com>>. Acesso em: 30 ago. 2008, 21:34.
- PARK, H. H., DESHWAL, B. R., KIM, I. W., *et al.*, 2008, “Absorption of SO₂ from Flue Gas Using PVDF Hollow Fiber Membranes in a Gas-liquid Contactor”, *Journal of Membrane Science*, v. 319, pp. 29-37.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., MALONEY, J. O., 1999, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7 ed. New York, McGraw-Hill.
- POLLO, L. D., 2008, *Síntese e Caracterização de Membranas de Poliuretano Contendo Transportadores Metálicos para a Separação da Mistura Propeno/propano*. Tese* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- QUI, Z., CUSSLER, E. L., 1985a, “Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. I Mass Transfer in the Liquid”, *Journal of Membrane Science*, v. 23, pp. 321-332.
- QUI, Z., CUSSLER, E. L., 1985b, “Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. II Mass across the Membrane”, *Journal of Membrane Science*, v. 23, pp. 333-345.

- RANGWALA, H. A., 1996, “Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solutions Using Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 112, pp. 229-240.
- SÁ, A. C. T., 2007, *Purificação de Gás Natural a Baixas Pressões Através de Permeação Gasosa em Fibras Ocas Poliméricas*. Dissertação* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SADA, E., KUMAZAWA, H., HAN, Z. Q., *et al.*, 1985, “Chemical Kinetics of the Reaction of Carbon Dioxide with Ethanolamines in Nonaqueous Solvents”, *AIChE*, v. 31, n. 8, pp. 1297–1303.
- SATTERFIELD, C. N., 1970, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, 1 ed. Cambridge, MIT Press.
- SINGH, P., JOHN P.M. NIEDERER, J. P. M., VERSTEEG, G. F., 2007, “Structure and Activity Relationships for Amine Based CO₂ Absorbents - I”, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 1, pp. 5-10.
- SNIJDER, E. D., TERIELE, M. J. M., VERSTEEG, G. F., *et al.*, 1993, “Diffusion Coefficients of Several Aqueous Alkanolamine Solutions”, *Journal of Chemical Engineering*, v. 38, 475 – 480.
- VERSTEEG, G. F., VAN SWAAIJ, W. P. M., 1988, “Solubility and Diffusivity of Acid Gases (CO₂, N₂O) in Aqueous Alkanolamine Solutions”, *Journal of Chemical Engineering*, v. 33, pp. 29–34.
- XU, A., YANG, A., YOUNG, S., *et al.*, 2008, “Effect of Internal Coagulant on Effectiveness of Polyvinylidene Fluoride Membrane for Carbon Dioxide Separation and Absorption”, *Journal of Membrane Science*, v. 311, pp. 153-158.

- YAN, S., FANG, M., ZHANG, W., *et al.*, 2007, “Experimental Study on the Separation of CO₂ from Flue Gas Using Hollow Fiber Membrane Contactors Without Wetting” *Fuel Processing Technology*, v. 88, pp. 501–511.
- YEON, S., LEE, K., SEA, B., *et al.*, 2005, “Application of Pilot-scale Membrane Contactor Hybrid System for Removal of Carbon Dioxide from Flue Gas, *Journal of Membrane Science*, v. 257, pp.156-160.
- WANG, D., TEO, W. K., LI, K., 2002, “Removal of H₂S to Ultra-low Concentrations Using an Asymmetric Hollow Fibre Membrane Module”, *Separation and Purification Technology*, v. 27, pp. 33-40.
- WANG, R., LI, D. F., LIANG, D. T., 2004, “Modeling of CO₂ Capture by Three Typical Amine Solutions in Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Chemical Engineering and Processing*, v. 43, pp. 849-856.
- WANG, R., ZHANG, H. Y., FERON, P.H.M., *et al.*, 2005, “Influence of Membrane Wetting on CO₂ Capture in Microporous Hollow Fiber Membrane Contactors”, *Separation and Purification Technology*, v. 46, pp. 33-40.
- WICKRAMASINGHE, S. R., SEMMENS, J., CUSSLER, E. L., 1991, “Better Hollow Fiber Contactors”, *Journal of Membrane Science*, v. 62, pp. 371-388.
- ZHANG, H., WANG, R., LIANG D., *et al.*, 2006, “Modeling and Experimental Study of CO₂ Absorption in a Hollow Fiber membrane contactor”, *Journal of Membrane Science*, v. 279, pp. 301-310.
- ZHANG, H., WANG, R., LIANG D., *et al.*, 2008, “Theoretical and Experimental Studies of Membrane Wetting in the Membrane Gas–liquid Contacting Process for CO₂ Absorption”, *Journal of Membrane Science*, v. 308, pp. 162-170.

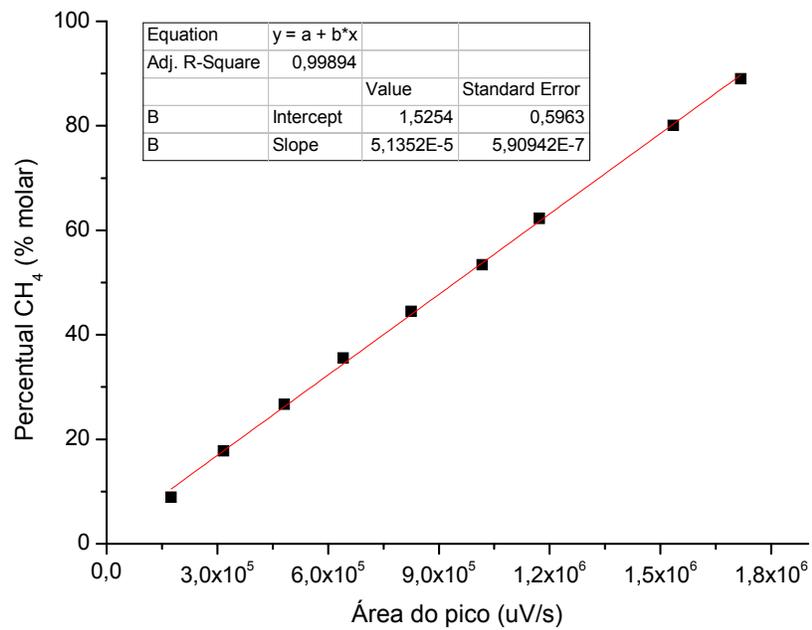
CAPÍTULO 7

Anexos

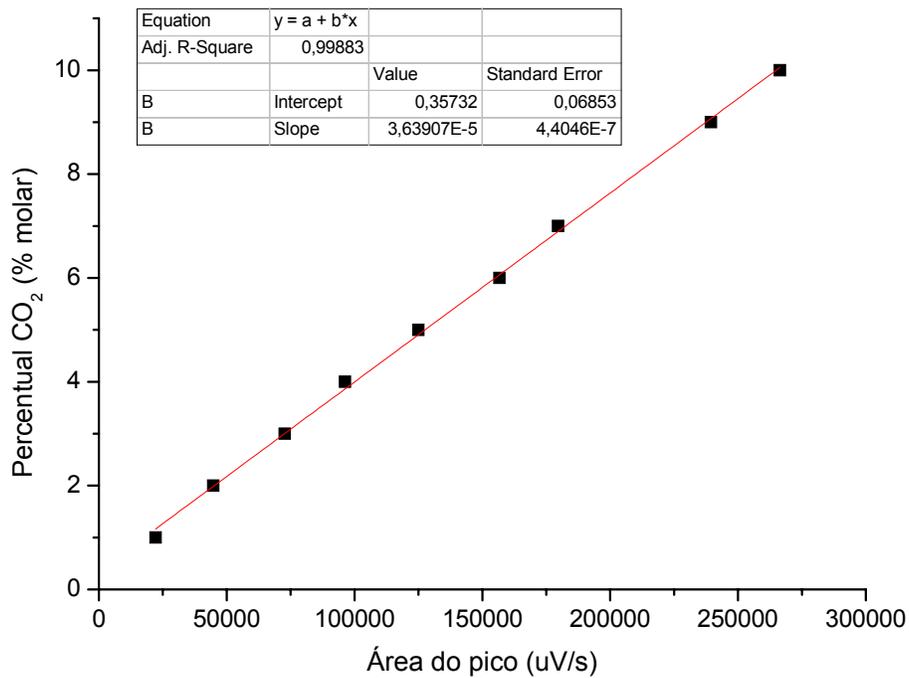
Anexo A

Curvas de calibração

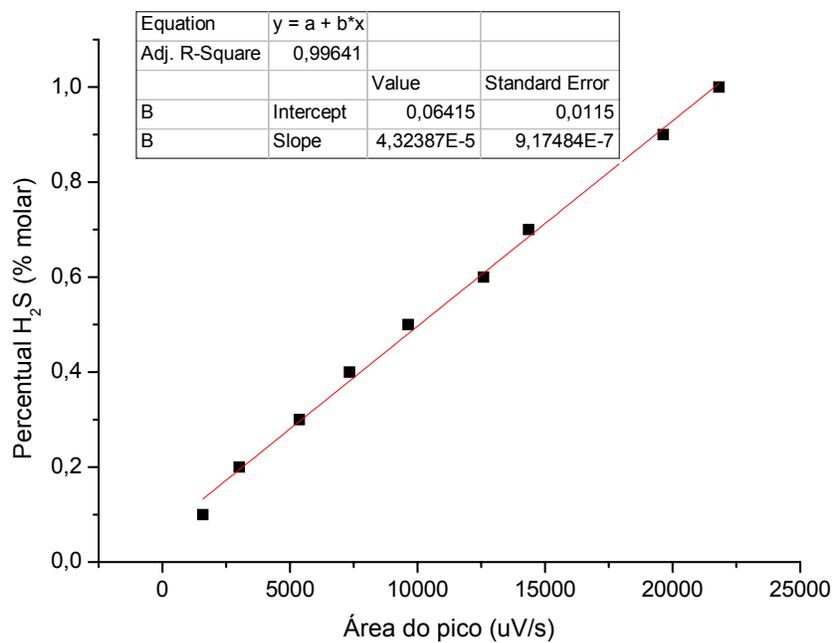
i) Curva de calibração para o CH₄ na determinação pelo CG-MS



ii) Curva de calibração para o CO₂ na determinação pelo CG-MS

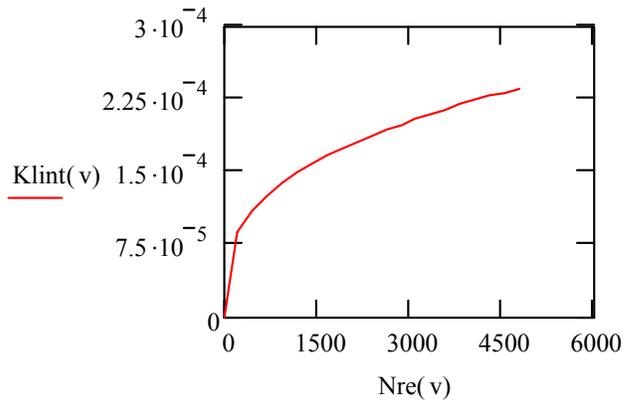


iii) Curva de calibração para o H₂S na determinação pelo CG-MS



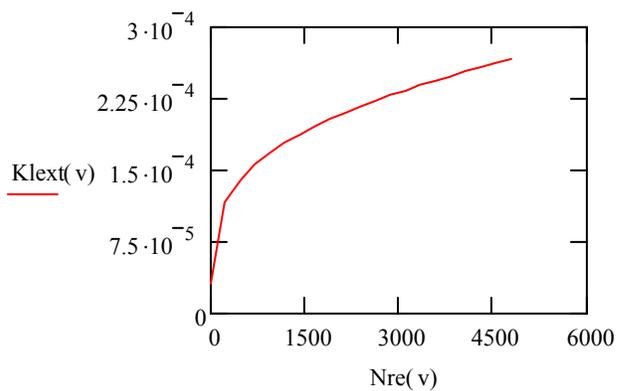
$$K_{\text{lint}}(v) := \frac{1.62 \cdot \text{DCO2}}{\text{dint}} \cdot \left(\frac{\text{dint}^2 \cdot v}{\text{Lutil} \cdot \text{DCO2}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Número de Sherwood – líquido interno



$$K_{\text{lext}}(v) := \frac{\text{DCO2}}{\text{dext}} \cdot \left[3.66 + 1.62 \cdot \left(\frac{\text{dext}^2 \cdot v}{\text{Lutil} \cdot \text{DCO2}} \right)^{\frac{1}{3}} \right]$$

Número de Sherwood – líquido externo



Anexo C

Modelagem do perfil de CO₂ ao longo da membrana de fibra oca e ao longo do módulo de Contactores com Membranas.

Considerações:

- 1) Estado estacionário
- 2) Desprezada a curvatura da membrana
- 3) Despreza variações radiais de concentração (válido para o sistema considerado)
- 4) Equilíbrio termodinâmico para a concentração de CO₂ entre a fase gás e a membrana, bem como a fase membrana e a fase líquida

Balanço de massa do CO₂ no interior da membrana

$$v_{int} \left(\frac{d}{dz} C_{int} \right) = -J \cdot 2 \cdot \pi \cdot r$$

Balanço de massa do CO₂ no lado externo da membrana – região líquida

$$v_{ext} \left(\frac{d}{dz} C_{ext} \right) = J \cdot 2 \cdot \pi \cdot r$$

A área transversal (A_{trans}) equivale à área preenchida pela fase líquida. No entanto, como se modela para uma fibra, deve-se normalizar a área transversal dividindo-se a área transversal pelo número de fibras.

Dados de entrada:

A_{trans} := 1 Área transversal do módulo ocupada pelo líquido (mm²)

N_{fibras} := 10 Número de fibras no módulo

L := 100 Comprimento da fibra (mm)

r := 0.2 Raio “médio” da fibra (mm)

esp := 0.001 Espessura da membrana (mm)

vint := 10 Vazão do gás no lado interno da fibra (mL/min)

vext := 10 Vazão do gás no lado externo da fibra (mL/min)

$T := 25$ Temperatura (°C)

$R := 82.14$ Constante dos gases (atm.L/mol.K)

FracaoCO2 := 0.20 % de CO₂ na fase gasosa

Pressaoalim := 1 Pressão de alimentação (atm)

Cint denota a concentração de CO₂ na fase gasosa

Cext denota a concentração de CO₂ na fase líquida, na parte externa da fibra

Coefficientes termodinâmicos e de transferência de massa

$DCO2m := 3.71 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6$ Coeficiente de difusão de CO₂ na fase membrana densa (mm²/s)

$m1 := \frac{2.82 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2044}{T+273}\right)}{8.314(T+273)}$ Coeficiente de partição entre a membrana e a fase gasosa

$m2 := \frac{2.82 \cdot 10^{-6} \cdot \exp\left(\frac{-2044}{T+273}\right)}{8.314(T+273)}$ Coeficiente de partição entre a membrana e a fase aquosa

$kp := \frac{DCO2m}{esp}$ Coeficiente de transferência de massa na membrana densa (mm/s)

Parâmetro de integração

spacepts := 1 · 10³

$C0 := \frac{Pressaoalim \cdot FracaoCO2}{R \cdot (T + 273.15)}$ Concentração de CO₂ na fase gasosa (mol/L)

Normalização para uma fibra ajustando a unidade das vazões e concentrações para (m³/s)

$\underline{vint} := \frac{vint}{Nfibras} \cdot 60$

$\underline{vext} := \frac{vext}{Nfibras} \cdot 60$

Given

$$\text{vint} \cdot \left(\frac{d}{dz} \text{Cint}(z) \right) = -kp \cdot (m1 \cdot \text{Cint}(z) - m2 \cdot \text{Cext}(z)) \cdot (2 \cdot 3.1416r)$$

$$\text{vext} \cdot \left(\frac{d}{dz} \text{Cext}(z) \right) = kp \cdot (m1 \cdot \text{Cint}(z) - m2 \cdot \text{Cext}(z)) \cdot (2 \cdot 3.1416r)$$

Condição “inicial” em z

$$\text{Cint}(0) = C0 \quad \text{Cext}(0) = 0$$

Avaliando a concentração ao longo do raio e do comprimento

Criando o vetor z, que conterà pontos no comprimento:

$$z := 0, 0.05..L$$

