



MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE CO₂ DO
GÁS NATURAL POR PERMEAÇÃO DE GASES

Camila Souza da Motta

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

Orientadores: Frederico de Araujo Kronemberger
Argimiro Resende Secchi

Rio de Janeiro

Março de 2017

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE CO₂ DO
GÁS NATURAL POR PERMEAÇÃO DE GASES

Camila Souza da Motta

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

Examinada por:

Prof. Frederico de Araujo Kronemberger, D.Sc.

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Eng. Marcos Vinícius de Carvalho Gomes, D.Sc.

Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2017

Motta, Camila Souza da

Modelagem, Simulação e Otimização da Separação de CO₂ do Gás Natural por Permeação de Gases/ Camila Souza da Motta. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XX, 121 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Frederico de Araujo Kronemberger

Argimiro Resende Secchi

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 98-106.

1. Processamento de gás natural. 2. Permeação de gases. 3. Otimização de processos. I. Kronemberger, Frederico de Araujo *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Se for para morrer, que seja em combate.”

(Aline Cruz, 2015)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer aos meus orientadores Argimiro Secchi e Frederico Kronemberger, pelos conhecimentos transmitidos, pela paciência, por terem me apoiado durante essa jornada e por sempre me fazerem enxergar a luz no fim do túnel. Por terem sido grandes guias do conhecimento, me mostrando os melhores caminhos quando eu enveredava por direções tortuosas. Principalmente, por terem me incentivado fortemente a superar meus limites.

Aos meus pais e a minha irmã por terem sido a calma durante meus períodos intempestivos. Por terem me apoiado, me incentivado, e, principalmente por terem sido compreensíveis e pacientes em momentos de estresse com os estudos. Por terem me propiciado um lar acolhedor e estruturado para que eu pudesse desenvolver este trabalho sem outras preocupações.

À Paula Manzani, pela paciência, por estar sempre disponível para me ouvir e por toda energia transmitida, principalmente neste último semestre de mestrado.

Ao Fábio Cavalcanti e ao Guilherme Cassol, pela motivação, por toda a ajuda ao longo do mestrado e pela oportunidade de ter convivido com pessoas tão maravilhosas como vocês.

Ao meu querido amigo Thiago Miceli, por estar presente e por ter passado comigo por todos os momentos maravilhosos, difíceis e turbulentos do mestrado.

Ao Marcel Guimarães, pelas (constantes) críticas construtivas, pela amizade desde os primeiros dias do mestrado e pela família-Cobeq.

A Aline Cruz e Nayher Clavijo, pela amizade e companhia, principalmente nos dias em que moramos na G-127, pelo apoio e incentivo mútuo durante a loucura do 2º trimestre, em que só queríamos encontrar o “abre o Thomas.h” da vida.

Ao professor Príamo, pelos “pacoTinhos” de conselhos e pelas conversas amigáveis.

A todos meus amigos da G-130, em especial Bruno Nogueira e Daniel Thomaz pelo companheirismo, pelos momentos de descontração e pelos dias de trabalho juntos.

A toda equipe do PAM-CEGN, especialmente Nicolas Mermier e Pedro Cerqueira por toda ajuda durante o desenvolvimento da parte experimental.

À Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

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

MODELAGEM, SIMULAÇÃO E OTIMIZAÇÃO DA SEPARAÇÃO DE CO₂ DO GÁS NATURAL POR PERMEAÇÃO DE GASES

Camila Souza da Motta

Março/2017

Orientadores: Frederico de Araujo Kronemberger

Argimiro Resende Secchi

Programa: Engenharia Química

Devido à crescente demanda por energia e a busca por uma economia energética menos intensiva em carbono, o consumo de gás natural tende a crescer nos próximos anos, mesmo com o aumento da utilização de fontes renováveis. Esse incremento tem sido potencializado pela descoberta de novas reservas, como aquelas na região do pré-sal. A plena exploração dessas reservas de óleo e de gás requer o desenvolvimento de tecnologias capazes de superar os obstáculos existentes, como a elevada concentração de CO₂. Devido ao baixo custo e a compactação dos módulos de membranas, a permeação de gases destaca-se como uma tecnologia promissora para a remoção do CO₂ do gás natural no ambiente *offshore*. O principal objetivo deste trabalho é a implementação de uma equação fenomenológica de permeabilidade em um modelo matemático para modelagem, simulação e otimização de módulos de membranas para separação de CO₂ do metano, por meio da permeação de gases. O modelo estudado é constituído por equações de balanços de massa e de queda de pressão através da membrana. A equação de permeabilidade utilizada é uma função das condições de alimentação. A partir do estudo realizado, foi possível estudar os efeitos da plastificação e da sorção competitiva nesse processo de separação. Os resultados mostraram que, quando se trabalha a elevadas pressões de CO₂, a permeabilidade dos componentes varia substancialmente. Além disso, a consideração de permeabilidade constante pode superestimar as perdas de metano no permeado e gerar configurações de área insuficiente para atingir as especificações de pureza das agências reguladoras.

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

MODELING, SIMULATION AND OPTIMIZATION OF THE SEPARATION OF
CO₂ FROM NATURAL GAS BY GAS PERMEATION

Camila Souza da Motta

March/2017

Advisors: Frederico de Araujo Kronemberger

Argimiro Resende Secchi

Department: Chemical Engineering

Due to the increasing demand for energy and the necessity to change for an energetic economy less intensive in carbon, natural gas consumption is expected to grow significantly in the short run, even with the use of renewable sources. This increase has been stimulated by the discovery of new reserves, such as those in the pre-salt. Even though, the complete exploration of these huge oil and gas reserves requires the development of technologies capable of overcoming existing obstacles such as the high concentration of CO₂ in these fields. Because of the low cost and the compact design of the membrane modules, gas permeation arises as a promising technology for the removal of CO₂ from natural gas in the offshore fields. The main objective of this work is the application of a permeability phenomenological equation in a mathematical model to simulate and optimize the CO₂ separation from methane, by gas permeation through membranes. The proposed model consists of equations of mass balance and pressure drop through the membrane. The equation of permeability is a feed condition function. Thereby, it was possible to study the effects of plasticization and competitive sorption, in the separation process. The results revealed that, when high CO₂ pressures are applied, the permeability of the components varies substantially. In addition, assuming permeability as a constant may overestimate methane losses in the separation process and lead to configurations with inadequate areas to attend the purity specifications of regulatory agencies.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xvi
Lista de Abreviaturas	xx

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Motivação	4
1.2 Objetivos	5
1.2.1 Objetivos Específicos	5
1.3 Estrutura da Dissertação	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
2.1 O Gás Natural	7
2.2 Panorama Energético Mundial	9
2.2.1 O Pré-sal	10
2.3 A Cadeia Produtiva de Gás Natural	11
2.4 Processamento do Gás Natural	14
2.4.1 Separação Primária	15
2.4.2 Depuração do Gás Natural	15
2.4.2.1 Processos de Remoção de Hidrocarbonetos Condensáveis	15
2.4.2.2 Processos de Desidratação	16
2.4.3 Dessulfurização e Remoção do CO ₂	17
2.4.3.1 Processos de Dessulfurização	17
2.4.3.2 Processos de Remoção de CO ₂	18
2.5 Processos de Separação por Membranas	23
2.5.1 Transporte de Gases em Membranas Poliméricas Densas	24
2.5.2 Modelos Matemáticos para Sistemas de Permeação	29

2.5.3	Configurações de Sistemas de Permeação	33
3.	Metodologia.....	38
3.1	Metodologia Experimental	38
3.1.1	Preparo das misturas gasosas	38
3.1.2	Ensaio de Permeação	40
3.1.2.1	Gases Puros	40
3.1.2.2	Mistura de Gases	41
3.2	Função de permeância	43
3.2.1	Método do Ponto Interior	46
3.2.2	Cálculo da Fugacidade	46
3.3	Modelagem do Sistema.....	46
3.4	Otimização de módulos de membrana em espiral	56
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1	Resultados Experimentais.....	64
4.1.1	Ensaio de Permeação	64
4.2	Calibração da Equação de Permeabilidade	69
4.3	Modelagem e Simulação do Sistema	76
4.3.1	Comparação de um Módulo com Permeabilidade Constante e Variável	83
4.4	Otimização das Configurações de Módulos de Membrana	89
5.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	95
5.1	Conclusões	95
5.2	Sugestões para Trabalhos Futuro	96
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	98
	APÊNDICE A – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	107
A.1)	Calibração do Cromatógrafo	107
A.2)	Calibração do Transdutor de Pressão	107

A.3) Determinação do Volume da Câmara de Permeação de Misturas	108
APÊNDICE B – CÁLCULO DA FUGACIDADE	110
APÊNDICE C – MODELAGEM MATEMÁTICA	113
APÊNDICE D – ANÁLISES ESTATÍSTICAS	114
D.1) Dióxido de carbono	114
D.2) Metano	117
APÊNDICE E – QUADRATURA GAUSSIANA	120

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Evolução da demanda de gás natural por setores da economia, em bilhões de pés cúbicos	2
Figura 2.1 - Origens do gás natural	8
Figura 2.2 – Projeções para o consumo mundial de energia	9
Figura 2.3 – Pré-sal geológico	11
Figura 2.4 – Pré-sal jurídico	11
Figura 2.5 – Fluxograma da cadeia produtiva do gás natural	12
Figura 2.6 – Comparação do custo de transporte de gás natural por dutos e por LNG em função da distância e do volume	13
Figura 2.7 – Diagrama simplificado do processamento de gás natural	14
Figura 2.8 – Fluxograma da absorção do CO ₂ do gás natural	19
Figura 2.9 – Fluxograma do processo de adsorção do gás natural	21
Figura 2.10 – Classificação das membranas de acordo com a morfologia da seção transversal	23
Figura 2.11 – Elementos e correntes de um módulo de membrana em espiral	29
Figura 2.12 – Efeito da permeância na área da membrana	37
Figura 3.1 – Equipamento utilizado para preparar a mistura de gases	39
Figura 3.2 – Sistema de permeação utilizado para determinação de permeabilidade dos componentes puros	40
Figura 3.3 - Sistema de permeação de gases a elevadas pressões	42
Figura 3.4 – Esquema simplificado das correntes na membrana	48
Figura 4.1 – Permeância do CH ₄ puro para membrana de acetato de celulose	65
Figura 4.2 - Análise do efeito da fugacidade do CO ₂ na permeância de CH ₄	65
Figura 4.3 - Permeância do CO ₂ puro para membrana de acetato de celulose	66
Figura 4.4 - Análise do efeito de mistura na permeância de CO ₂	67
Figura 4.5 – Influência da pressão e da composição na seletividade	68
Figura 4.6 – Variação da seletividade ideal em função da pressão de alimentação	68
Figura 4.7 – Comparação da permeância do CO ₂ obtida experimentalmente e prevista pelo modelo	75

Figura 4.8 - Comparação da permeância do CH ₄ obtida experimentalmente e prevista pelo modelo	76
Figura 4.9 - Comparação da seletividade obtida experimentalmente e prevista pelo modelo	76
Figura 4.10 – Variação da pressão do permeado em função do comprimento	77
Figura 4.11 – Vazão do permeado em função do comprimento da membrana	78
Figura 4.12 – Composição local do concentrado em função do comprimento da membrana	78
Figura 4.13 – Efeito da composição de alimentação na vazão de saída do permeado ...	79
Figura 4.14 – Efeito da pressão de saída do permeado na vazão de saída do permeado.	80
Figura 4.15 – Efeito da seletividade na vazão de saída do permeado	80
Figura 4.16 – Efeito da composição de alimentação na composição de saída do concentrado	81
Figura 4.17 – Efeito da pressão de saída do permeado na composição de saída do concentrado	82
Figura 4.18 – Efeito da seletividade na composição de saída do concentrado	82
Figura 4.19 – Comportamento da permeância do metano ao longo da área de permeação.....	84
Figura 4.20 - Comportamento da permeância do dióxido de carbono ao longo da área de permeação	84
Figura 4.21 – Comportamento do fator de enriquecimento ao longo da área de permeação	85
Figura 4.22 - Comportamento do fator de separação ao longo da área de permeação ..	86
Figura 4.23 – Comparação da vazão do concentrado entre o modelo modificado e o modelo fundamental	86
Figura 4.24 - Comparação da vazão do permeado entre o modelo modificado e o modelo fundamental	87
Figura 4.25 - Comparação da composição do concentrado para o modelo modificado e o para modelo fundamental	87
Figura 4.26 - Comparação da composição do permeado para o modelo modificado e o para modelo fundamenta	88
Figura A.1 – Picos cromatográficos obtidos na leitura da mistura padrão	107
Figura A.2 – Curva de calibração do transdutor de pressão	108

Figura D.1 – Matriz de covariância para estimação de três parâmetros para a equação de permeância do CO ₂	114
Figura D.2 – Matriz de correlação para estimação de três parâmetros para a equação de permeância do CO ₂	115
Figura D.3 – Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO ₂	115
Figura D.4 – Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CO ₂	116
Figura D.5 – Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros (F _{CO2} =0)	116
Figura D.6 – Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros (F _{CO2} =0)	116
Figura D.7 – Matriz de correlação para estimação de três parâmetros da equação de permeância do CH ₄	117
Figura D.8 – Matriz de covariância para estimação de três parâmetros da equação de permeância do CH ₄	118
Figura D.9 – Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH ₄	118
Figura D.10 – Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH ₄	119
Figura D.11 – Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH ₄ (F _{CH4} =0)	119
Figura D.12 – Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH ₄ (F _{CH4} =0)	119

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Composições do Gás Natural Bruto	7
Tabela 3.1 – Configuração utilizada no cromatógrafo gasoso	39
Tabela 3.2 – Parâmetros de sorção para CO ₂ e CH ₄ em acetato de celulose	44
Tabela 3.3 – Valores dos parâmetros para o estudo de caso	55
Tabela 3.4 – Valores dos parâmetros para comparação dos modelos com permeabilidade constante e variável	55
Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados na otimização	57
Tabela 4.1 – Estimativas iniciais obtidas pelo PSO	69
Tabela 4.2 – Estimação de três parâmetros para equação de permeância do CO ₂ pelo algoritmo IPOPT (Estimação 1 para o CO ₂)	70
Tabela 4.3 - Resultados do ajuste para estimação de três parâmetros da equação de permeância do CO ₂ (Equação 3.3)	70
Tabela 1.1 - Estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO ₂ pelo algoritmo IPOPT (Estimação 2 para o CO ₂)	70
Tabela 1.2 - Resultados do ajuste para estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO ₂ (Equação 3.3)	70
Tabela 1.3 - Estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO ₂ pelo algoritmo IPOPT (FCO ₂ = 0) (Estimação 3 para o CO ₂)	71
Tabela 1.4 - Resultados do ajuste para Estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CO ₂ (FCO ₂ = 0) (Equação 3.3)	71
Tabela 1.5 – Comparação dos parâmetros do CO ₂ estimados para membrana assimétrica de acetato de celulose com valores da literatura	71
Tabela 1.6 - Estimação de três parâmetros para a equação de permeância do CH ₄ pelo algoritmo IPOPT (Estimação 1 para o CH ₄)	73
Tabela 1.7 – Resultados para o ajuste de três parâmetros da equação de permeância do CH ₄ (Equação 3.4)	73
Tabela 1.8 - Estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CH ₄ pelo algoritmo IPOPT (Estimação 2 para o CH ₄)	73
Tabela 1.9 - Resultados para o ajuste de dois parâmetros da equação de permeância do CH ₄ (Equação 3.4)	73

Tabela 1.10 - Estimaco de dois parâmetros para a equaco de permeância do CH ₄ pelo algoritmo IPOPT (F _{CH₄} = 0) (Estimaco 3 para o CH ₄)	74
Tabela 1.11 - Resultados para o ajuste de dois parâmetros da equaco de permeância do CH ₄ (F _{CH₄} = 0) (Equaco 3.4)	74
Tabela 1.12 – Comparaco dos parâmetros do CH ₄ estimados para membrana assimétrica de acetato de celulose com valores da literatura	74
Tabela 1.13 – Condioes ótimas para o processamento do gás natural (Modelo Original).....	90
Tabela 1.17 – Parâmetros utilizados na reproduo do artigo	92
Tabela 1.18 – Comparaco dos resultados de otimizao a partir do Modelo Modificado e Modelo Original	93
Tabela A.14 – Dados de calibrao do volume da câmara de permeado	109
Tabela B.1 – Propriedades termodinâmicas para equaco de estado de Peng-Robinson.....	112
Tabela D.15 – Formulaco do problema de estimaco de parâmetros do CO ₂	114
Tabela D.16 - Formulaco do problema de estimaco de dois parâmetros para equaco de permeância CO ₂	115
Tabela D.17 - Formulaco do problema de estimaco de parâmetros do CH ₄	117
Tabela D.18 - Formulaco do problema de estimaco de dois parâmetros para equaco de permeância CH ₄	118
Tabela E.19 – Análise do número de pontos da Quadratura Gaussiana	120
Tabela E.2 – Análise do número de pontos da Quadratura Gaussiana	120

Lista de Símbolos

a_{adim}	Constante adimensional [-]
α_{PR}	Força de atração intermolecular [$m^6 \times Pa \times kgmol^{-2}$]
A	Área de permeação da membrana [cm^2]
A_{ialiq}	Área do pico do componente i da alíquota de gás extraída das câmaras de permeação [$uV \times min$]
A_{ical}	Área do pico do componente i na calibração do cromatógrafo [$uV \times min$]
b	Razão das taxas de adsorção e de dessorção [kPa^{-1}]
b_{PR}	Volume das moléculas [$m^3 \times kgmol^{-1}$]
b_{adim}	Constante adimensional [-]
B	Permeabilidade do espaçador de membranas [m^2]
C	Concentração total das substâncias permeantes [$cm^3(STP)/cm^3polímero$]
C_{adim}	Constante adimensional [-]
C''	Parâmetro de pressão do permeado [$MPa^2 m^2 s \times mol^{-1}$]
C_{Di}	Solubilidade de Henry [$cm^3(STP)/cm^3polímero$]
C_{Hi}	Solubilidade de Langmuir [$cm^3(STP)/cm^3polímero$]
C'_{Hi}	Coefficiente de saturação das cavidades [$cm^3(STP)/cm^3polímero$]
d_m	Espessura da folha de membrana [m]
D	Coefficiente de difusão [cm^2/s]
D_0/l	Coefficiente de difusão para o gás puro por espessura de membrana [cm/s]
f_{cc}	Custo capital anual [-]
f_{cp}	Custo dos compressors [\$/kW]
f_{hv}	Valor de venda do gás bruto para aquecimento [MJ/m^3]
f_{mh}	Custo de armazenamento da membrane [\$/ m^2 membrana]
f_{mr}	Custo de substituição da membrane [\$/ m^2 membrana]
f_{mt}	Taxa de manutenção [-]
f_{sg}	Custo de utility and sales gas price [\$/ km^3]
f_{wk}	Capital de giro [-]
F_{obj}	Função objetivo [\$/ km^3]
f	Fugacidade [kPa]
f_i^V	Fugacidade do componente i na fase vapor [kPa]

F	Fração de moléculas de gás adsorvidas na região de Langmuir [-]
h	$=l/L$, Comprimento adimensional da folha de membrana [-]
l	Elemento de comprimento de membrana [m]
L	Comprimento da folha de membrana [m]
J	Fluxo de permeado através da membrana [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2\text{s}$]
$k_{CO_2-CH_4}$	Parâmetro de interação binária de Peng-Robinson [-]
k_{Di}	Constante de Henry [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{polímero kPa}$]
n	Número de estágio do permeador [-]
N	Número de pontos de quadrature da integral $I(\gamma, y_r)$ [-]
p_{iF}	Pressão parcial do componente i na alimentação [kPa]
p_{iP}	Pressão parcial do componente i no permeado [kPa]
P	Pressão do sistema [kPa]
P_c	Pressão crítica [bar]
P_{CNTP}	Pressão nas CNTP [bar]
\mathbb{P}	Permeância [GPU]
Q_1	Permeabilidade do componente mais permeável [mol/m s Pa]
Q_2	Permeabilidade do componente menos permeável [mol/m s Pa]
Q_{vol}	Vazão volumétrica [$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$]
R	Fator de permeação adimensional [-]
R_g	Constante dos gases [$\text{m}^3 \text{Pa}/\text{kgmol}\times\text{K}$]
S	Coefficiente de solubilidade [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3\text{polímero cmHg}$]
t_m	Tempo de vida da membrana [anos]
t_{wk}	Tempo de trabalho anual [dias]
T	Temperatura [K]
T_c	Temperatura crítica [K]
T_{CNTP}	Temperatura nas CNTP [K]
T_r	Temperatura reduzida [-]
u	Elemento de vazão no lado da alimentação por unidade de comprimento da membrana [mol/s m]
u_f	Vazão de alimentação por unidade de comprimento da membrana [mol/s m]
u_r	Vazão do resíduo por unidade de comprimento da membrana [mol/s m]
U_f	Vazão de alimentação para cada permeador [mol/s]
$U_{f,0}$	Capacidade de processamento de gás [mol/s]

U_0	Vazão de permeado para cada permeador [mol/s]
V	Volume específico molar [cm ³ /mol]
V_S	Volume da câmara de permeado [cm ³]
W	Largura da folha de membrana [m]
W_{cp}	Potência do compressor [kW]
w_j	Pesos da quadratura [-]
x	Composição molar local no lado da alimentação [-]
x_0	Composição do resíduo no bulk [-]
x_f	Composição de alimentação [-]
x_r	Composição local do resíduo na saída da membrana [-]
y'	Composição local do permeado na superfície da membrana [-]
y_0	Composição do permeado no bulk na saída do permeador [-]
y_f	Composição local do permeado na direção da alimentação [-]
y_j	Composição local do permeado no ponto de quadratura j [-]
y_r	Composição local do permeado na saída do permeador [-]
y_i	Fração molar do componente i na fase vapor [-]
y_{ij}^e	Valor medido experimentalmente para uma determinada variável [-]
y_{ij}^m	Valor calculado pelo modelo para uma determinada variável [-]
Z	Fator de compressibilidade [-]
\bar{Z}_i	Fator de compressibilidade parcial para o componente i
α	= Q_1/Q_2 , Seletividade da membrana [-]
β	Constante de plastificação [-]
γ^2	= p/P , Razão da pressão do permeado e da pressão de alimentação [-]
γ_0^2	= p_0/P , Razão da pressão de saída do permeado e da pressão de alimentação [-]
Δp_i	Diferença de pressão transmembrana do componente i [cmHg]
θ	= V/U_f , Razão da vazão do permeado e da vazão de alimentação [-]
θ_i	Fração volumétrica do componente i no polímero [-]
θ_0	= V_0/U_f , Razão da vazão de permeado na saída e da vazão de alimentação [-]
μ_i	Potencial químico [cal/mol]
μ_{mix}	Viscosidade da mistura gasosa [Pa × s]
$\Delta\mu$	Gradiente de potencial químico [cal/mol]

η_p	Eficiência do compressor [-]
η_0	= U_o/U_f , Razão da vazão de saída do concentrado e da alimentação [-]
σ_{ij}^2	Variância dos erros experimentais [-]
\emptyset	= u/u_f [-]
$(\widehat{\emptyset}_i^V)$	Coeficiente de fugacidade da fase vapor [-]
ω	Fator acêntrico [-]

Lista de Abreviaturas

BCF	<i>Billion cubic feet</i>
CNG	<i>Compressed natural gas</i> (Gás Natural Comprimido)
CNTP	Condições Normais de Temperatura e Pressão
DEA	Dietanolamina
DMPEG	Polietilenoglicol-dimetil-éter
EoR	<i>Enhanced oil recovery</i> (Recuperação Avançada de Petróleo)
GNL	Gás Natural Liquefeito
GPU	<i>Gas Permeance Units</i>
GRG	Gradiente Reduzido Generalizado
GtC	<i>Gas to Commodity</i>
GtL	<i>Gas to Liquids</i>
GtS	<i>Gas to Solids</i>
GtW	<i>Gas to Wire</i>
IPOPT	<i>Interior Point Optimization</i> (Otimização pelo Ponto Interior)
LNG	<i>Liquefied Natural Gas</i> (Gás Natural Liquefeito)
MEA	Monoetanolamina
MFC	<i>Mass Flow Controller</i>
MINLP	Programação Não Linear Inteira Mista
NGL	<i>Natural Gas Liquids</i>
PEI	Polieterimida
PR	Peng-Robinson
PSO	<i>Particle Swarm Optimization</i> (Otimização por Enxame de Partículas)
STP	<i>Standard Temperature and Pressure</i>
TEA	Trietanolamina

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Este capítulo apresenta um breve histórico a respeito da utilização do gás natural, bem como a motivação e a estrutura desta dissertação.

O gás natural é utilizado há muitos anos para diversas finalidades, porém, inicialmente, seu uso ocorria em quantidades limitadas. Considera-se que os chineses tenham sido os pioneiros na utilização desse combustível. Afirma-se que a primeira aplicação do gás natural tenha sido para dessalinização de águas salobras. Nesse processo, o gás que fluía espontaneamente do solo era transportado através de tubulações de bambu, para então ser utilizado no processo de extração de sal. Existem também registros, no século XVIII, do uso do gás natural para iluminação nos Estados Unidos. Contudo, a ausência de tecnologias capazes de capturar, armazenar e distribuir o gás inviabilizou o seu desenvolvimento a níveis comerciais (CASTANEDA, 2014; KIDNAY *et al.*, 2011).

O desenvolvimento dos processos de soldagem, os quais permitiram a construção de tubulações de aço para transportar o gás a elevadas pressões, a descoberta de reservas significativas no Mar do Norte, na Europa, e os choques do preço do petróleo, em 1970, foram fatores determinantes para estimular o desenvolvimento da indústria de gás natural. A utilização desse energético em grandes escalas só ocorreu, por conseguinte, no século XX (CORRELJÉ, 2004; MATHIAS, 2010).

Desde então, a demanda do gás natural vem crescendo continuamente, impulsionada, principalmente, pelas economias emergentes, como a China e a Índia. De acordo com BP p.l.c. (2016), dentre os combustíveis fósseis, o gás natural é o que possui a maior taxa de crescimento, com valores de 1,8% ao ano. Atualmente, essa fonte energética ocupa o terceiro lugar na matriz energética mundial, sendo ultrapassada apenas pelo carvão e pelo petróleo (BP p.l.c., 2016). A Figura 1.1 ilustra a evolução da demanda desse combustível e sua projeção até o ano de 2035.

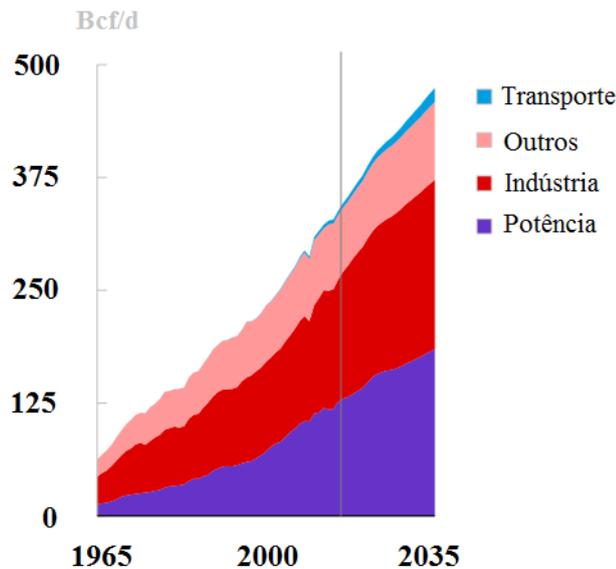


Figura 1.1 - Evolução da demanda de gás natural por setores da economia, em bilhões de pés cúbicos (adaptado de BP p.l.c., 2016).

Embora tenha ocorrido expressivo crescimento da indústria de gás natural nos últimos anos, ela ainda não pode ser considerada uma indústria global como a indústria de óleo. De acordo com MATHIAS (2010), para que esta condição seja atingida, devem existir quantidades consideráveis de importação e de exportação do produto, capazes de equilibrar a oferta e a demanda. Todavia, nos dias de hoje, observa-se a existência de diferentes mercados regionais de gás natural, com preços distintos.

A regionalização do comércio desse combustível ocorre pelo fato de que os custos de transporte ainda representam um percentual significativo no seu preço final. Desse modo, há limitações para sua comercialização a longas distâncias, tornando o consumo majoritariamente local (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY, 2014; TOWLER, 2014).

Para que a indústria do gás natural possa se consolidar globalmente, seus métodos de distribuição devem ser aprimorados. Atualmente, existem diferentes modos de transporte desse recurso, por exemplo, por meio de dutos, gás natural liquefeito (LNG), gás natural comprimido (CNG), tecnologia *gas to solids* (GtS), conversão em energia (*gas to wire* – GtW), tecnologia *gas to liquids* (GtL), tecnologia *gas to commodity* (GtC), entre outros. A escolha pelo método de transporte adotado deve levar em consideração questões políticas, ambientais e econômicas (THOMAS; DAWE, 2003).

Independentemente do modo de transporte escolhido, antes de ser alimentado nas linhas de distribuição, o gás natural deve ser processado para remoção de líquidos

de gás natural (NGL) e de contaminantes, como gases ácidos e água. Os principais objetivos do processamento são manter o poder calorífico do gás, remover substâncias que possam gerar processos corrosivos nos dutos e tubulações e atender às legislações ambientais, as quais se tornam cada vez mais rigorosas (TOBIN *et al.*, 2006).

A tecnologia mais difundida para remoção de gases ácidos, como o H₂S e o CO₂, é a absorção química com aminas (TOBIN *et al.*, 2006). Apesar de esse processo possuir elevada eficiência, existem desvantagens que devem ser avaliadas. Para que misturas com elevadas pressões e composições de gases ácidos possam ser tratadas, é necessária uma grande quantidade de solvente circulando nas colunas absorvedoras. Então, são utilizados equipamentos volumosos nesse processo. Isso se torna uma desvantagem para a absorção com aminas quando há restrições espaciais, como no ambiente *offshore*. Além disso, o alto custo energético dos fluidos térmicos e os processos corrosivos relacionados à degradação do solvente são outros aspectos desfavoráveis à utilização da absorção com aminas. Desse modo, os custos de manutenção e de monitoramento podem se tornar elevados para garantir a segurança do processo (BAKER; LOKHANDWALA, 2008).

A remoção do CO₂ do gás natural, geralmente, é feita no local de produção de petróleo. Isso faz com que o tamanho e o peso ocupados pela planta de processamento sejam fatores críticos em campos *offshore* (KIDNAY *et al.*, 2011). Nesse contexto, quando comparadas às técnicas mais maduras como a absorção com aminas, os processos de separação com membranas são mais sustentáveis, consomem menos energia, possuem maior densidade de empacotamento e facilidade operacional e de escalonamento. Assim, a separação por membranas desponta como uma tecnologia emergente capaz de substituir tecnologias mais maduras como a absorção com aminas (HABERT *et al.*, 2006).

Nas últimas décadas, no Brasil, foram descobertos importantes reservatórios de gás natural. Contudo, além de localizarem-se distante da costa e a elevadas profundidades, alguns apresentam elevada concentração de dióxido de carbono. Para que ocorra plena exploração desses recursos, devem ser criadas soluções capazes de sobrepujar esses desafios tecnológicos. No que diz respeito ao desafio da produção de gás natural com elevado teor de CO₂, é notório o exemplo do campo de Júpiter, em que a composição molar de CO₂ é de 79% na fase gasosa (MME, 2016). Esse campo, descoberto em 2008 pela Petrobras, possui dimensões semelhantes ao maior campo do país, o campo de Tupi, com 1.200 km² de área. Devido ao grande volume de gás contido

no campo de Júpiter, estima-se que essa descoberta poderá tornar o país autossuficiente na produção de gás natural. Além do elevado teor de gases ácidos em sua composição, esse campo está localizado a 2.200 m de profundidade de lâmina d'água e a 300 km da costa do Rio de Janeiro. Assim, o transporte torna-se mais um desafio para a plena exploração desse campo. De modo a superar esse obstáculo, estudos estão sendo realizados para que o gás seja transportado na forma liquefeita e para que o processamento ocorra em ambiente *offshore* (SOARES, 2016).

A utilização de módulos de membrana para o processo de remoção de CO₂ permite que esse tratamento ocorra no ambiente *offshore* sendo, portanto uma promissora solução para o tratamento do gás natural produzido nesses campos.

1.1 Motivação

Ao projetar um sistema de separação de CO₂ do gás natural, deve-se atender não somente às especificações do produto, mas também minimizar os custos de produção associados a esse processo. A utilização de múltiplos estágios e de ciclos, em sistemas de membranas, permite obter maior pureza do produto e reduzir a perda de hidrocarbonetos durante a separação (KOROS; CHERN, 1987). Contudo, essas configurações demandam o emprego de compressores para as correntes de permeado e de concentrado, aumentando os custos de operação dos módulos de membrana. Desse modo, a otimização do sistema de separação de CO₂ do gás natural é imprescindível para que a planta projetada possa ser rentável e para que sejam atendidas as especificações do produto.

Na literatura, a maioria das pesquisas que se dedicam à otimização desse processo admitem a permeabilidade como uma constante. Entretanto, em situações em que há um agente plastificante como o CO₂, podem ocorrer alterações nos valores da permeabilidade da membrana ao longo dos módulos de permeação. Desse modo, a não consideração das variações da permeabilidade pode gerar erros no dimensionamento dos módulos e, conseqüentemente, obtenção de concentrações para as correntes de permeado e/ou concentrado fora da especificação. Por esse motivo, o desenvolvimento de um modelo matemático, para aplicação em problemas de otimização, que considerem a permeabilidade como uma função das condições de processo é imperativo.

1.2 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é implementar uma função de permeabilidade em um modelo matemático existente na literatura para modelagem, simulação e otimização da área de módulos de membrana para separação de CO₂ do CH₄ por permeação de gases.

1.2.1 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos almejados no presente trabalho são:

- Determinar experimentalmente valores de permeância do CO₂ e do CH₄ a elevadas pressões;
- Propor uma função fenomenológica capaz de determinar a permeância, a partir das diferentes condições de pressão e de composição;
- Modelar um módulo de membrana para separação de CO₂/CH₄;
- Comparar os valores das composições e das vazões de permeado e de concentrado, quando se aplica a função de permeabilidade, com dados da literatura;
- Obter as áreas ótimas para diferentes arranjos e configurações, empregando o modelo de separação com permeabilidade variável, e comparar com dados da literatura;

1.3 Estrutura da Dissertação

Este trabalho é dividido em seis seções principais, são estas:

O Capítulo I apresenta uma breve introdução ao desenvolvimento da utilização do gás natural e os desafios para a sua consolidação industrial, assim como a motivação e os objetivos deste trabalho.

O Capítulo II aborda a revisão da literatura a respeito das tecnologias de processamento de gás natural, os processos de separação com membranas, os modelos matemáticos que descrevem a separação de dióxido de carbono do metano, tal como os métodos de otimização aplicados para o projeto de módulos de permeadores.

O Capítulo III exhibe a metodologia experimental para obtenção da função de permeabilidade e o modelo matemático empregado no desenvolvimento do algoritmo de otimização apresentado nesta dissertação.

O Capítulo IV contém os resultados e discussões dos experimentos de permeação de gases realizados. Ainda, expõem-se os principais resultados alcançados pela modelagem e otimização, além da equação de permeância obtida.

Por fim, as conclusões logradas nesta dissertação e as sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo V.

No Capítulo VI, encontram-se as referências bibliográficas utilizadas como base para fundamentação teórica deste estudo.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico, expõem-se as principais características do gás natural e a sua importância na política energética global. Além disso, são apresentadas as tecnologias mais difundidas para o processamento do gás natural, com ênfase na remoção de CO₂. Adicionalmente, as metodologias computacionais existentes na literatura para modelar e otimizar módulos de permeação de membranas são apresentadas.

2.1 O Gás Natural

O gás natural, composto principalmente pelo metano, é formado por uma mistura de hidrocarbonetos leves, resultantes da degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbicas submetidas a condições de elevadas temperatura e pressão. No estado bruto, ele possui compostos inorgânicos e hidrocarbonetos condensáveis que devem ser separados antes de sua distribuição para evitar processos corrosivos, perda de eficiência no processo e danos aos equipamentos utilizados na cadeia produtiva.

A Tabela 2.1 apresenta algumas composições do gás natural encontradas na literatura. É importante ressaltar que a composição do gás natural é influenciada pela origem, pelos processos de formação e pelas condições de acumulação no reservatório. (REIS *et al.*, 2007; ANEEL, 2008)

Tabela 2.1 - Composições do Gás Natural Bruto

Componente	Fração Molar ⁽¹⁾	Fração Molar ⁽²⁾	Fração Molar ⁽³⁾	Fração Molar ⁽⁴⁾
Metano	0,692	0,754	0,840	0,200
Etano	0,088	0,111	0,058	0,025
Propano	0,061	0,070	0,022	0,015
C ⁴⁺	0,051	0,063	0,026	0,035
CO ₂	0,103	-	0,013	0,72
H ₂ S	-	0,001	0,006	-
N ₂	0,005	0,001	0,035	0,005

Fonte: (1) VAZ *et al.*, 2009; (2) VATANI *et al.*, 2012; (3); GUO; GHALAMBOR, 2012 (4) DARMAN; HARUM, 2006.

Na natureza, esse combustível pode ser encontrado nas formas associada e não associada ao óleo. O gás natural associado ocorre em reservatórios em que o gás está dissolvido no petróleo ou então quando está sob a forma de uma fina capa de gás. Quando essa é a origem do gás natural, produz-se primeiramente o óleo, deixando a fase gasosa como auxiliar de manutenção da pressão do reservatório. A formação não associada ao petróleo ocorre em reservatórios em que o gás está livre da presença de água e de óleo. Nesses casos, ocorre, principalmente, a produção do gás natural.

É importante destacar, também, que nos reservatórios em que o gás natural não está associado ao petróleo, sua produção pode ser controlada precisamente. Entretanto, nos casos de produção de gás associado ao óleo, não é possível controlar de forma acurada a vazão de gás, uma vez que a taxa de produção de gás é dependente da sua quantidade dissolvida no petróleo e na quantidade de produção de óleo (THOMAS; DAWE, 2003). A Figura 2.1 ilustra as duas categorias de classificação, em relação à origem, dos reservatórios de gás natural.

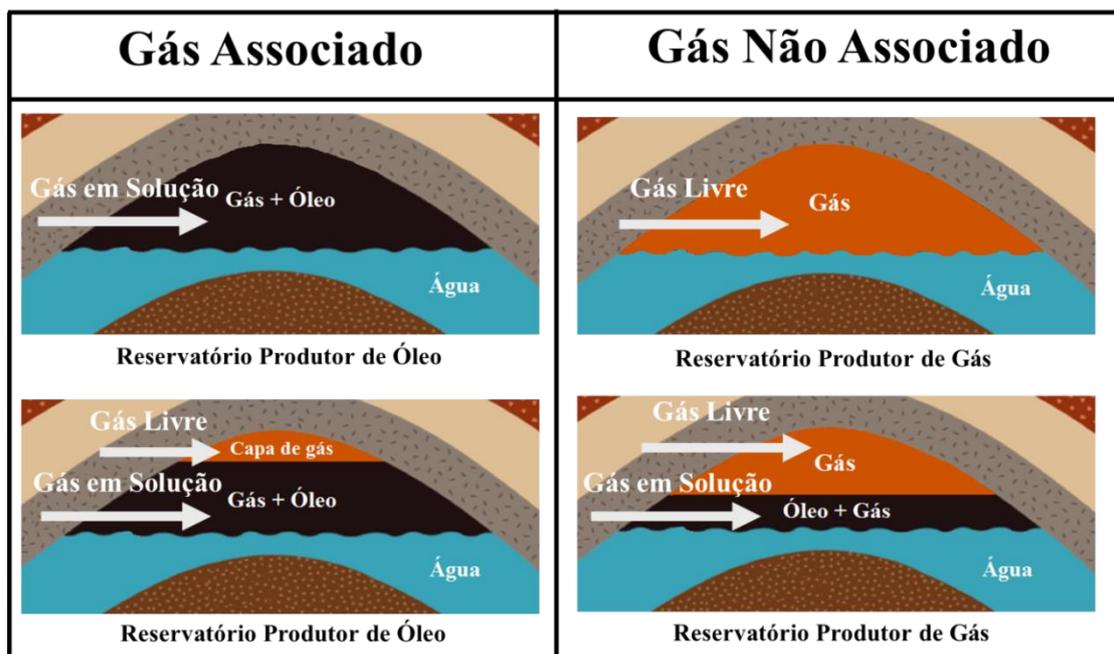


Figura 2.1 - Origens do gás natural (adaptado de SPE Uff, 2013).

2.2 Panorama Energético Mundial

A visão tradicional do gás natural como um resíduo do óleo ou fonte energética suplementar vem sendo substituída, rapidamente, pela ideia de “combustível do futuro”. Os principais agentes responsáveis por essa mudança são a busca por estabelecer-se uma economia energética de baixo carbono, o aumento da demanda de energia pelos países emergentes e a descoberta de novas reservas (NEUMANN; HIRSCHHAUSEN, 2015).

De acordo com o Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (IPCC, 2006), a emissão de CO₂ para cada gigajoule gerado a partir do gás natural é de 56 kg. Por outro lado, para a mesma quantidade de energia gerada, o óleo emite 73,3 kg e o carvão 98,3 kg de CO₂. Desse modo, destaca-se o papel do gás natural na redução das emissões de gases do efeito estufa gerados nas atividades antrópicas e como reserva de segurança para as atividades que já utilizam fontes energéticas renováveis (HOLZ *et al.*, 2015).

O crescimento populacional somado ao desenvolvimento dos países emergentes tem como consequência o aumento do consumo de energia. Para suprir o iminente aumento da utilização de combustíveis, pesquisas por novas fontes energéticas e por maior eficiência das fontes existentes vêm sendo conduzidas. De acordo com a Administração de Informações Energéticas dos Estados Unidos (EIA, 2016a), apesar de as fontes renováveis apresentarem taxas de crescimento mais aceleradas do que as fontes fósseis, estas ainda serão responsáveis pela maior parte do abastecimento energético mundial. Vale ressaltar que dentre as fontes não renováveis, estima-se que o gás natural apresentará o maior crescimento de consumo. O estudo do consumo mundial de energia pela EIA, em 2016, é exibido na Figura 2.2.

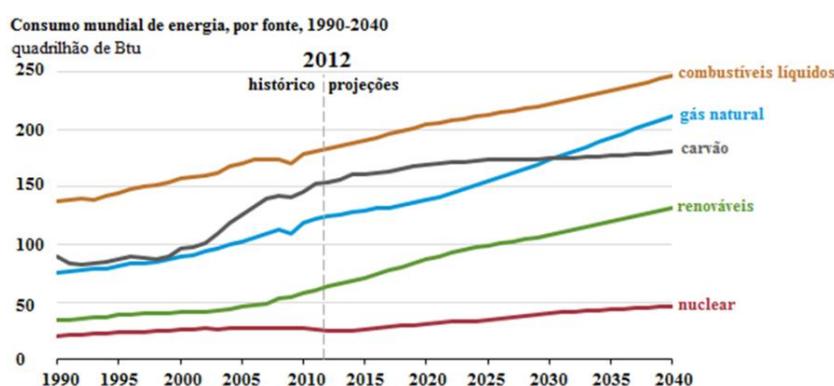


Figura 2.2 – Projeções para o consumo mundial de energia (adaptado de EIA,2016a).

A descoberta do pré-sal, no Brasil, e o desenvolvimento de técnicas de extração de óleo e gás não convencionais, como os depósitos de xisto nos Estados Unidos, foram os fatores mais relevantes para o aumento do número de reservas provadas de óleo e de gás nos últimos anos.

De acordo com a Energy Information Administration (2016b), a produção de gás natural aumentará em aproximadamente 60% no período de 2015 a 2040, sendo a produção de gás a partir do gás de xisto responsável por 30% desse incremento. No cenário brasileiro, a descoberta do pré-sal possui destaque para a maior produção mundial de óleo e gás, alcançando recordes nacionais crescentes de produção (Offshore Energy Today, 2016).

2.2.1 O Pré-sal

As reservas do pré-sal configuram-se como um grande destaque para a indústria de óleo e gás, uma vez que são consideradas as maiores províncias petrolíferas descobertas no último século (DA SILVA, 2016).

A região do pré-sal é de elevado interesse estratégico para o país devido aos elevados volumes das reservas, as quais alteram a dependência energética do Brasil, transformando-o em grande produtor mundial. Além disso, o petróleo encontrado nos campos do pré-sal, em sua maioria, é composto por óleos leves, com grau API superior a 31° e possui baixo teor de acidez naftênica e de enxofre. (BERTO *et al.*, 2012; SCHUTTE, 2012).

Apesar de bastante promissoras, essas reservas possuem desafios tecnológicos a serem superados. O fato de os campos localizarem-se distantes da costa, as elevadas profundidades e o alto teor de gases ácidos, como o CO₂, no petróleo são alguns exemplos das dificuldades a serem sobrepujadas para plena exploração dessas reservas (FERRO; TEIXEIRA, 2009).

O pré-sal pode ser classificado sob os pontos de vista geológico e jurídico. Sob a ótica da geologia, o pré-sal consiste em reservas de petróleo abaixo da camada de sal, as quais foram formadas há milhões de anos pela separação dos continentes Americano e Africano. Durante o afastamento dos continentes, foram formados grandes lagos, onde foi depositada a matéria orgânica que, após sofrer processos termoquímicos, originou a camada do pré-sal (PETROBRAS, 2016). Por outro lado, a Lei nº 12.351 define o pré-sal como “região do subsolo formada por um prisma vertical de profundidade indeterminada, com superfície poligonal definida pelas coordenadas geográficas de seus

vértices estabelecidas” em lei. A Figura 2.3 ilustra o pré-sal sob o ponto de vista geológico e a Figura 2.4, sob o ponto de vista jurídico.



Figura 2.3 – Pré-sal geológico (PETROBRAS 2016).

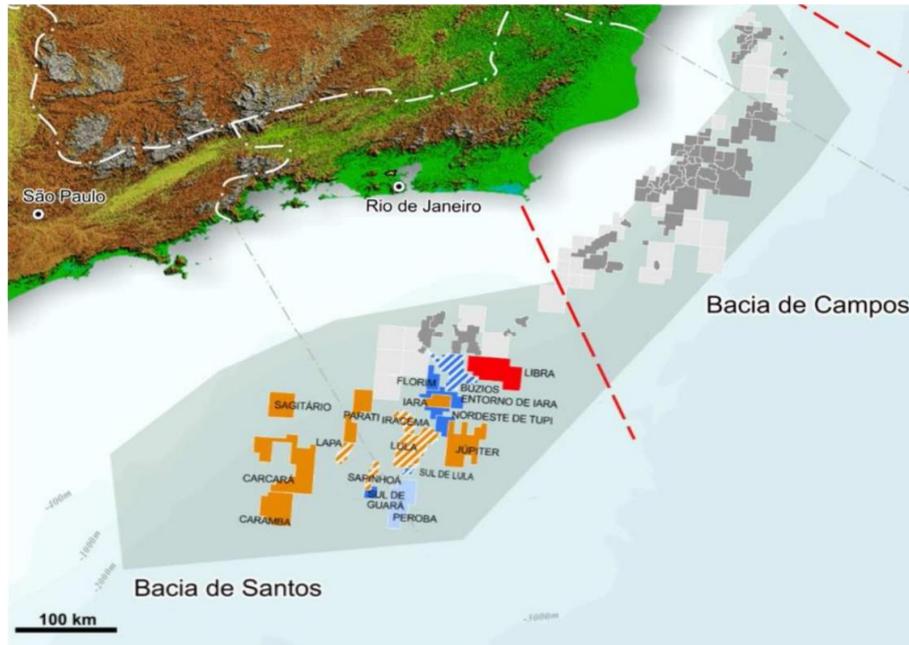


Figura 2.4 – Pré-sal jurídico (DA SILVA, 2016).

2.3 A Cadeia Produtiva de Gás Natural

A cadeia produtiva do gás natural engloba todas as etapas realizadas desde a descoberta do poço produtor até a distribuição aos consumidores finais.

A primeira etapa inicia-se com a descoberta de potenciais reservatórios de petróleo. Esses reservatórios são perfurados e, caso seja constatada viabilidade econômica do poço, o processo de extração desse combustível é iniciado (HAMEDI *et al.*, 2009). Para que o gás extraído possa ser utilizado como fonte de energia, ele deve ser encaminhado às unidades de processamento, onde os contaminantes presentes no estado bruto são removidos. Caso a concentração de impurezas seja elevada e torne o processamento economicamente inviável, o gás extraído pode ser reinjetado para manutenção da pressão do poço ou utilizado para recuperação avançada de óleo (EoR).

A distribuição desse hidrocarboneto configura-se como a última etapa da cadeia produtiva. Nessa fase, o gás processado passa por etapas de compressão e, então, é movimentado dos centros de processamento ou estocagem até os pontos de entrega para distribuição ao consumidor final (Lei nº 11.909/2009). A Figura 2.5 ilustra esquematicamente a cadeia produtiva do gás natural.

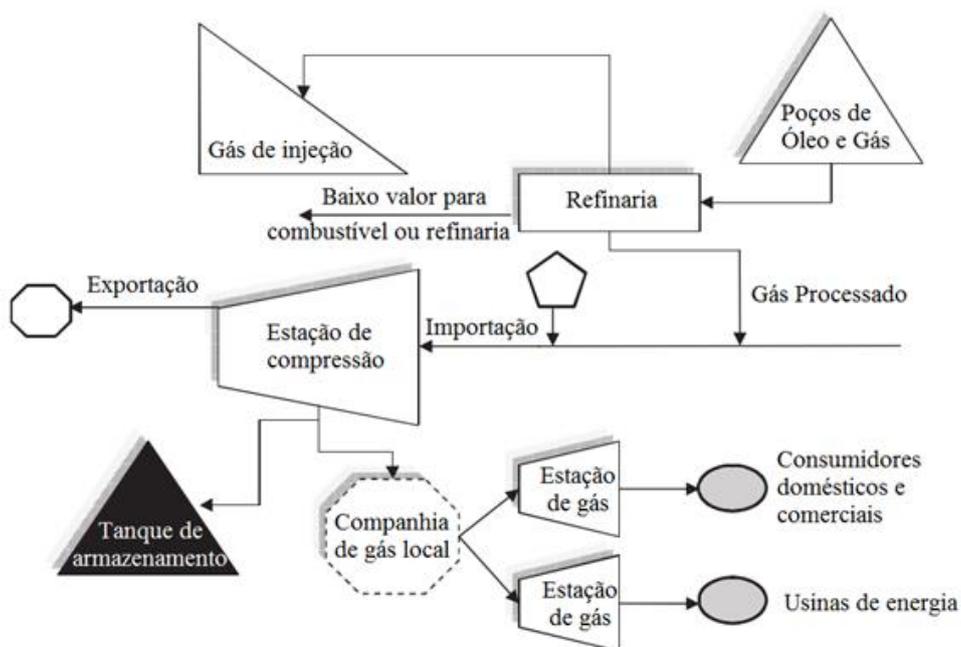


Figura 2.5 – Fluxograma da cadeia produtiva do gás natural (adaptado de HAMEDI *et al.*, 2009).

As etapas de transporte e distribuição configuram-se como as mais custosas da cadeia produtiva do gás natural (HAMEDI *et al.*, 2009). Por muitos anos o transporte através de dutos foi o modo mais utilizado para escoar o gás natural do setor produtivo para o mercado consumidor (CORNOT-GANDOLPHE *et al.*, 2003). Contudo, devido à necessidade de enviar esse combustível para locais cada vez mais distantes dos centros produtores, novos modos de transporte vem sendo desenvolvidos.

Os custos de transporte do gás natural são determinados pelo volume transportado e pela distância a ser percorrida. Conforme se mostra na Figura 2.6, o transporte por LNG (gás natural liquefeito) torna-se mais competitivo do que por dutos à medida que a distância e o volume transportado aumentam (CORNOT-GANDOLPHE *et al.*, 2003).

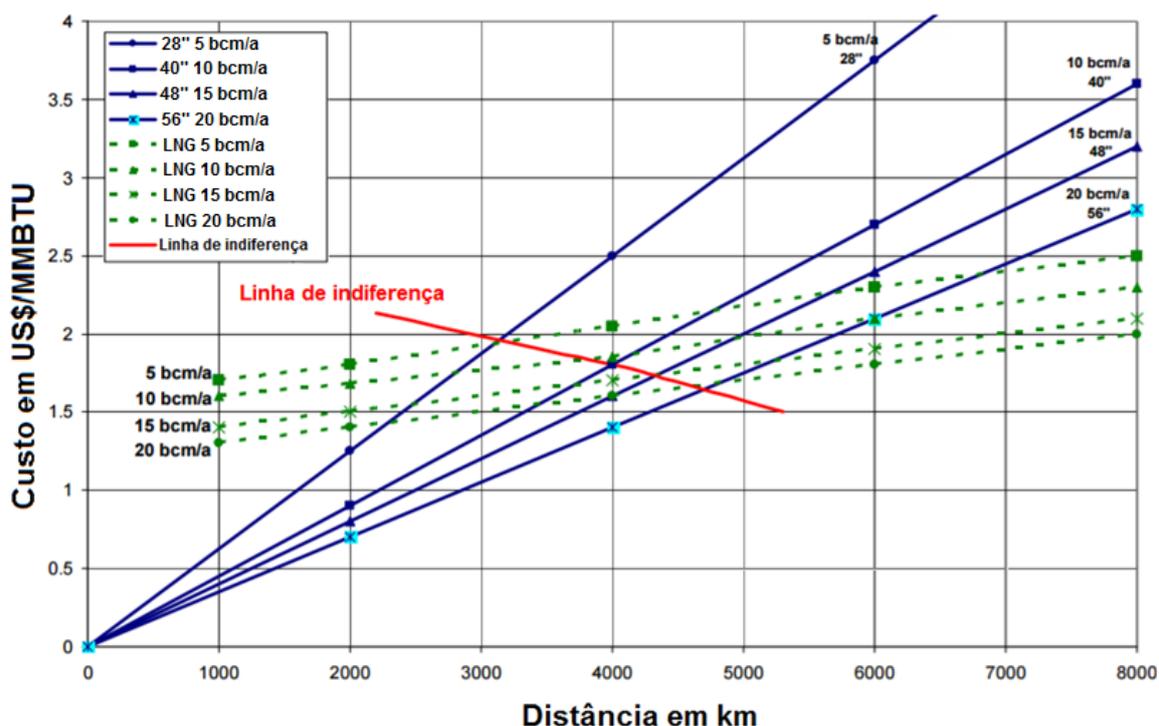


Figura 2.6 – Comparação do custo de transporte de gás natural por dutos e por LNG em função da distância e do volume (adaptado de SCHWIMMBECK, 2008).

Por ser uma tecnologia que exige elevados investimentos referentes à planta de liquefação, aos tanques especiais para LNG, ao terminal receptor para armazenamento e à planta de regaseificação, a técnica de liquefação é mais utilizada para longas distâncias (PRATES *et al.*, 2006). Todavia, devido ao rápido desenvolvimento tecnológico nos últimos anos, o transporte do gás na forma liquefeita está tornando-se economicamente viável não somente para mercados e fornecedores isolados, mas também para locais a distâncias mais curtas (SCHWIMMBECK, 2008).

Dessa maneira, a liquefação torna reservas localizadas em regiões ermas, antes consideradas economicamente inviáveis devido aos elevados investimentos em dutos para transporte, em projetos atrativos financeiramente.

Apesar dessas vantagens, para que o gás natural possa ser submetido ao processo de liquefação, suas especificações de pureza são mais rigorosas do que para o transporte por dutos. De acordo com a Resolução ANP nº 16/08, a composição máxima de CO₂ no

gás natural deve ser de 3% em base molar, todavia, as plantas de liquefação de gás natural operam com concentrações de dióxido de carbono inferiores a 50 ppmv (COYLE *et al.*, 2007). Assim, processos de purificação mais rigorosos devem ser adotados para atingirem-se as exigências operacionais desse processo.

2.4 Processamento do Gás Natural

Assim como os demais combustíveis, o gás natural bruto deve ser submetido a processos de purificação para remover contaminantes presentes em sua composição. Desse modo, antes de ser distribuído e consumido, são removidos hidrocarbonetos condensáveis, água e gases ácidos para evitar processos corrosivos nos equipamentos utilizados nas etapas seguintes e garantir que sejam atingidas as especificações de qualidade desse produto. A Figura 2.7 ilustra as principais etapas existentes no processamento do gás natural.

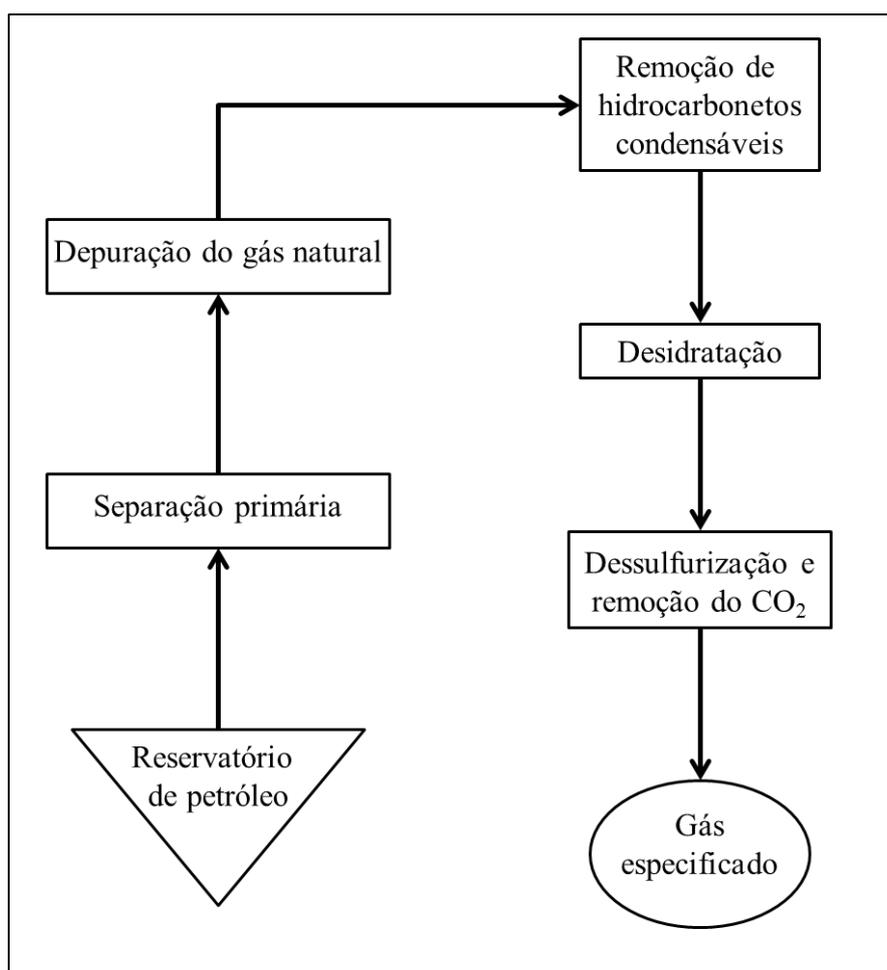


Figura 2.7 – Diagrama simplificado do processamento de gás natural.

2.4.1 Separação Primária

As correntes extraídas dos reservatórios de petróleo são formadas por uma mistura de hidrocarbonetos, água e areia. Como os produtos de interesse econômico para a indústria petroquímica são os hidrocarbonetos, os outros compostos devem ser removidos. Essa primeira etapa é denominada separação primária.

O processamento primário, geralmente, ocorre no próprio campo de produção e pode ser dividido em separação bifásica, em que é feita separação do óleo e do gás, separação trifásica, em que ocorre a separação entre óleo, gás e água e a separação quaternária, na qual se separa areia, óleo, gás e água (SANTOS, 2010). Nessa etapa, geralmente são utilizados separadores gravitacionais, em que a corrente de saída gasosa encontra-se na condição de vapor saturado (OLIVEIRA, 2010).

Além disso, nesse estágio também é feito o tratamento da água produzida, para que possa ocorrer o descarte, adequadamente, no meio ambiente ou então o reaproveitamento em outros processos produtivos (DA SILVA *et al.*, 2007).

2.4.2 Depuração do Gás Natural

Após a separação primária, as correntes de óleo e de gás são tratadas separadamente. Como o efluente gasoso de saída do processamento primário está na condição de vapor saturado, existem partículas de óleo e de água em sua composição, formando uma névoa (SANTOS, 2010).

A remoção da névoa existente na corrente gasosa ocorre na seção de aglutinação. Nesse processo, utilizam-se vasos de depuração, que consistem em equipamentos com meios porosos que favorecem a coalescência e a decantação das gotas de óleo (DA SILVA *et al.*, 2007).

O processo de separação ocorre pelo mecanismo denominado impacto inercial. Nesse fenômeno, as gotículas presentes na fase gasosa chocam-se nos suportes porosos dos vasos de depuração e ficam retidas. Com o acúmulo das partículas de névoa no suporte, ocorre o aumento dos seus volumes e elas coalescem (SANTOS, 2010).

2.4.2.1 Processos de Remoção de Hidrocarbonetos Condensáveis

Após a depuração do gás natural, os hidrocarbonetos pesados devem ser retirados para ajuste do índice de metano. Os principais processos utilizados são baseados na redução de temperatura, na absorção ou na adsorção.

Nos processos de resfriamento, a separação ocorre pela diferença das temperaturas de condensação dos gases. Os equipamentos utilizados para essa separação são compressores de gás, trocadores de calor, válvulas expansoras e vasos separadores de fases (BARBOSA, 2010). Caso a corrente de alimentação esteja suficientemente pressurizada para remoção dos hidrocarbonetos por resfriamento, os compressores podem ser eliminados (GOMES, 2007).

A remoção de hidrocarbonetos condensáveis via resfriamento ocorre pela passagem do gás natural por uma válvula expansora. Então, ocorre a redução da temperatura e da pressão da corrente, levando à condensação das substâncias mais pesadas. Assim, há formação de uma fase líquida, rica em hidrocarbonetos pesados, e de uma fase gasosa, com menor teor desses componentes (BARBOSA, 2010).

Na separação por absorção, o gás natural deve ser primeiramente resfriado e, então alimentado ao fundo da coluna absorvedora, em que um fluido absorvedor escoar em contracorrente. O produto de topo da corrente é formado pelo gás tratado, pobre em hidrocarbonetos condensáveis. A corrente de fundo da coluna é composta por uma mistura líquida de hidrocarbonetos pesados e condensado de gás natural (TROTTA, 2014).

Os adsorventes mais empregados para separar os hidrocarbonetos pesados do gás natural são o carvão ativado ou as peneiras moleculares. O sistema de adsorção é formado por compressores de gás, leitos de adsorção, vasos separadores e trocadores de calor. Após etapa de adsorção dos hidrocarbonetos condensáveis, é necessário que ocorra regeneração do leito adsorvente pelo aumento da temperatura e redução da pressão da coluna (GOMES, 2007).

2.4.2.2 Processos de Desidratação

No estado bruto, o gás natural encontra-se saturado de vapor de água. O teor de umidade nessa corrente é função da temperatura, da pressão e da quantidade de gases ácidos presentes (NÓBREGA, 2001).

É necessário que a água seja removida para evitar condensação nas tubulações, gerando perda de eficiência do processo, formação de hidratos e de meio ácido através da reação da água com os gases ácidos (NÓBREGA, 2001).

Os principais processos de remoção de água são a absorção e a adsorção. Na absorção utilizam-se solventes a base de glicol, devido à elevada solubilidade em água, baixa volatilidade, baixa viscosidade e grande capacidade higroscópica (SANT'ANNA,

2005). Já a adsorção ocorre, geralmente, em colunas empacotadas com sílica gel, alumina ativada ou zeólitas (NÓBREGA, 2001).

2.4.3 Dessulfurização e Remoção do CO₂

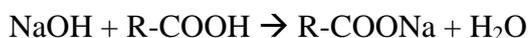
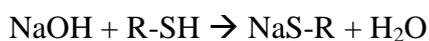
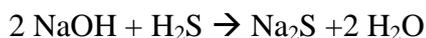
Os processos de remoção de gases ácidos visam retirar, principalmente, o CO₂ e o H₂S do gás natural. Esses gases ácidos, quando em presença da água, são altamente corrosivos. Por esse motivo, eles devem ser totalmente ou parcialmente retirados de modo a evitar danos aos equipamentos e, no caso do sulfeto de hidrogênio, para evitar riscos de intoxicação.

É notório que a escolha da tecnologia a ser utilizada no processamento depende de fatores como a concentração de impurezas presentes, o volume de efluente a ser tratado, a especificação a ser alcançada, a pressão e a temperatura do gás (DOS SANTOS, 2014).

2.4.3.1 Processos de Dessulfurização

Os métodos mais utilizados para remoção do gás sulfídrico são a lavagem cáustica e a absorção com solventes, como as aminas (CACHINA *et al.*, 2005).

O tratamento cáustico ou lavagem cáustica consiste em utilizar soluções aquosas de NaOH ou KOH com concentrações na faixa de 15 a 20%. Nesse processo, ocorrem reações entre os compostos de enxofre e a solução alcalina, formando sais solúveis na solução cáustica. Desse modo, os compostos sulfurados são eliminados da corrente gasosa (SOUZA, 2002). As reações químicas são mostradas a seguir:



A lavagem cáustica ocorre em três etapas: primeiramente o gás natural contendo os gases ácidos é injetado em um vaso contendo a solução alcalina. Em seguida, uma válvula misturadora promove a transferência de massa entre as duas fases. Finalmente, a mistura é encaminhada a um vaso decantador em que, devido à diferença de densidades, retira-se a fase gasosa no topo e no fundo, a solução cáustica saturada em H₂S. Esse processo possui como desvantagem o elevado consumo energético (SOUZA, 2002).

Na tecnologia de remoção de ácido sulfídrico por remoção com aminas, utilizam-se aminas (MEA, DEA ou TEA) que reagem seletivamente com os compostos sulfídricos presentes no gás natural. Esse processo também remove CO₂, caso ele esteja presente na corrente gasosa.

A absorção com aminas ocorre em colunas absorvedoras, nas quais a corrente de solvente entra no topo da coluna e a corrente gasosa, no fundo. Através do escoamento em contracorrente desses dois fluidos, ocorre a transferência dos gases ácidos para a solução alcalina. O gás purificado sai no topo da coluna e a solução de amina saturada é recolhida no fundo. Essa corrente é encaminhada a um trocador de calor e, em seguida, a uma coluna de destilação para regeneração da amina (JENSEN; WEBB, 1995).

2.4.3.2 Processos de Remoção de CO₂

Dentre as técnicas utilizadas para remoção de dióxido de carbono do gás natural, destacam-se os processos de absorção química e física, adsorção em sólidos, separação criogênica e permeação com membranas.

a) Processos de absorção

O processo de absorção é composto por duas etapas: absorção e regeneração do solvente. Ele pode ser classificado como absorção física, quando não há reação entre o componente que se deseja capturar e o absorvente, e como absorção química, quando ocorre a reação química.

a.1) Absorção física

Na absorção física, empregam-se solventes físicos nos quais o CO₂ é mais solúvel do que os demais componentes da mistura gasosa. A escolha do solvente depende das características da corrente, tais como pressão do sistema e concentração do CO₂ (KETZER *et al.*, 2012). Os processos são diferenciados de acordo com o solvente empregado, destacam-se o Selexol que utiliza o polietilenoglicol dimetil-éter (DMPEG) a condições operacionais de 3 MPa e, aproximadamente, 313 K e o Rectisol, o qual emprega o metanol à pressão de 8 MPa e a temperaturas de 213-263 K (SCHILDHAUER; BIOLLAZ, 2016).

O processo de separação, geralmente, inicia-se pela passagem da mistura gasosa de dióxido de carbono e metano por uma válvula de expansão antes de entrar na coluna absorvedora. O gás é alimentado no fundo da coluna e o solvente no topo. As correntes escoam em contracorrente e conforme o gás sobe pela coluna, ele torna-se pobre em

CO₂. O solvente rico em CO₂ deixa a coluna pelo fundo e segue para dois vasos *flash*, nos quais a pressão é progressivamente reduzida. Os vapores liberados no primeiro vaso *flash* são reciclados e misturados com a corrente de alimentação de gás natural. O vapor formado no segundo *flash* é composto principalmente por dióxido de carbono, o qual é armazenado ou conduzido para estações de recuperação avançada de óleo (EoR). Finalmente, o solvente regenerado é misturado com uma corrente de solvente fresco para ser reutilizado no processo (KESKES *et al.*, 2008). A Figura 2.8 ilustra o fluxograma da absorção física.

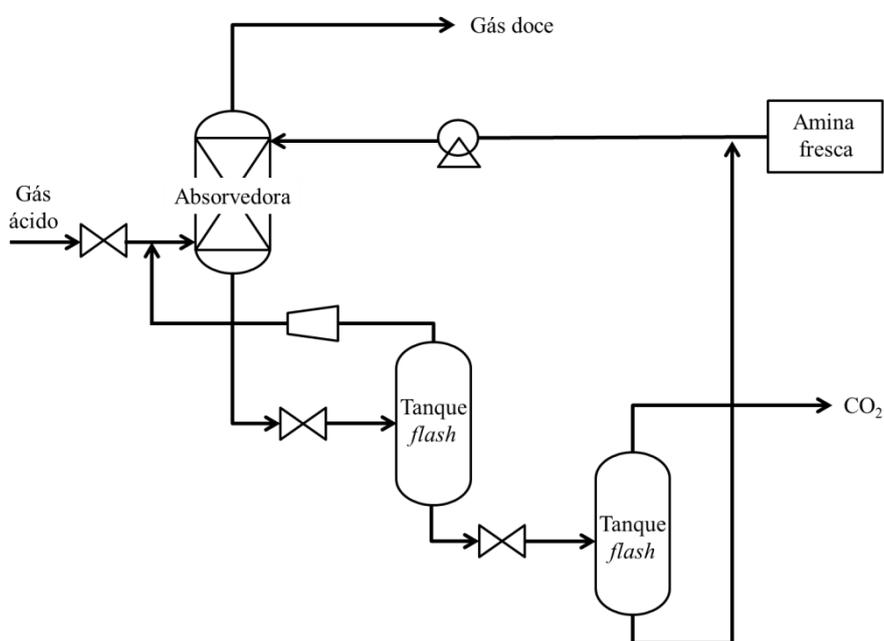


Figura 2.8 – Fluxograma da absorção do CO₂ do gás natural.

a.2) Absorção química

No que diz respeito à absorção química, utilizam-se, na maioria dos casos, as soluções aquosas de monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) ou trietanolamina (TEA) como solventes.

A captura de CO₂ do gás natural ocorre pela dissolução do dióxido de carbono na solução aquosa de amina, formando carbamatos. Essa reação é conduzida a baixas temperaturas (40-60°C) e à pressão atmosférica. A amina saturada em CO₂ é aquecida a temperaturas de 100-140°C, regenerando o solvente e formando uma corrente gasosa rica em CO₂ (SCHILDHAUER; BIOLLAZ, 2016).

A absorção química ocorre em colunas empacotadas, nas quais a corrente de gás natural rica em gases ácidos é alimentada no fundo da coluna absorvedora enquanto a

solução aquosa de amina entra no topo dessa coluna. Quando essas duas correntes entram em contato, os gases ácidos são absorvidos pela solução de amina gerando duas correntes como produto: gás pobre (com baixo teor de gases ácidos) no topo e amina rica (rica em gases ácidos) no fundo. O gás pobre com traços de CO₂ segue para as próximas etapas do processamento do gás natural e a amina rica segue para o processo de regeneração.

Dentre as vantagens do processo de absorção apontam-se a alta seletividade para o CO₂ e as baixas perdas no processo. Contudo, a necessidade de equipamentos volumosos, a possibilidade de formação de espuma, a inundação dos pratos das colunas, a formação de regiões de passagem preferencial, conhecida como efeito de canalização, e o elevado custo operacional configuram-se como algumas desvantagens desse processo. (MANSOURIZADEH; ISMAIL, 2009).

b) Processos de adsorção

Os processos de adsorção consistem em um fenômeno de superfície no qual uma mistura gasosa passa por um leito contendo material adsorvente que captura seletivamente componentes da corrente (NEVES; SCHVARTZMAN, 2005).

De acordo com a natureza da ligação entre as partículas capturadas e o adsorvente, a adsorção pode ser classificada como adsorção física ou adsorção química, também conhecida como quimissorção. Na adsorção química ocorre a formação de ligações covalentes entre o adsorvido e o adsorvente, enquanto na adsorção física ocorre a captura pela ligação de Van der Waals e pelas forças eletrostáticas. Devido à dificuldade de regeneração do adsorvente na quimissorção, essa tecnologia não possui ampla aplicação em processos industriais (SHIMEKIT; MUKHTAR, 2012).

Os materiais comumente utilizados na adsorção são titanossilicatos, carvão ativado, peneiras moleculares e zeólitas. Esses adsorventes atuam como peneiras moleculares, separando os componentes pela diferença de diâmetro molecular (CAVENATI, 2005).

A adsorção é tradicionalmente um processo descontínuo, em que se utilizam múltiplos leitos adsorventes. Enquanto um dos leitos atua no processo de adsorção, os demais estão em fase de regeneração (despressurização, dessorção e pressurização), sendo essas funções invertidas periodicamente. Como os adsorventes possuem limite de saturação, o processo de regeneração é fundamental para manutenção da eficiência do

processo (GRANDE; BLOM, 2012). A Figura 2.9 exibe o fluxograma para o processo de remoção de CO₂ do gás natural, via adsorção.

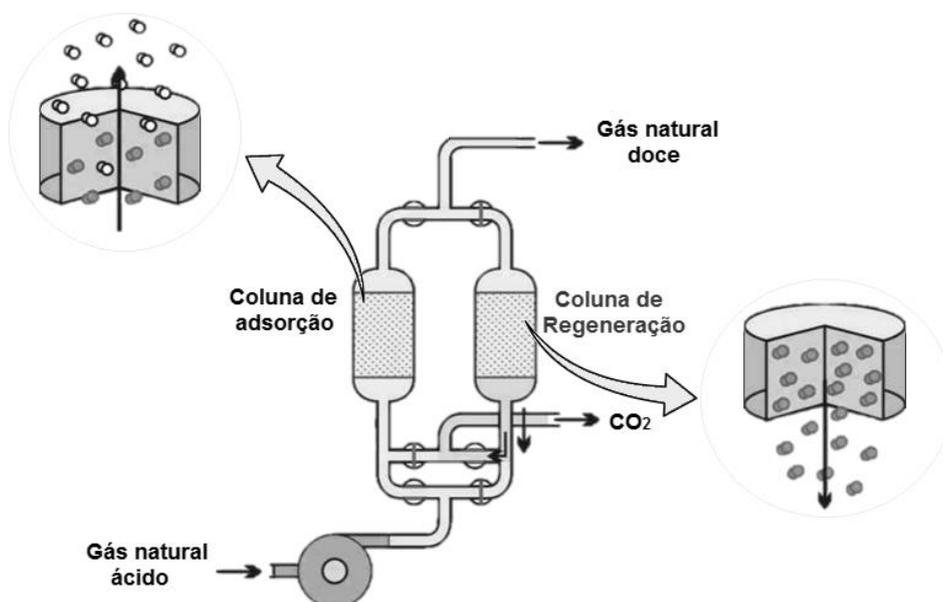


Figura 2.9 – Fluxograma do processo de adsorção do gás natural (adaptado de The Essential Chemical Industry, 2016).

c) Destilação criogênica

A destilação criogênica baseia-se nas diferentes temperaturas de condensação para separar o CO₂ dos demais componentes da corrente de gás natural bruto. Nesse processo, são utilizadas temperaturas criogênicas (-78°C) e pressão atmosférica para remover o dióxido de carbono como uma corrente líquida (SONGOLZADEH *et. al.*, 2014). Todavia, a presença de outros gases como H₂, N₂, O₂, ar e CH₄ podem diminuir a temperatura de liquefação do CO₂, tornando necessária a utilização de temperaturas de operação ainda mais baixas (XU *et al.*, 2014).

Essa tecnologia consiste em uma série de estágios de compressão, de resfriamento e de expansão. Conforme ocorre a redução da temperatura do sistema, os gases condensam-se separadamente e são removidos como uma fase líquida (SHIMEKIT; MUKHTAR, 2012).

As principais vantagens da destilação criogênica são a obtenção do dióxido de carbono como uma corrente líquida, o que facilita seu armazenamento e transporte e a dispensa do uso de solventes químicos ou físicos. Entretanto, esse processo possui alto custo energético e devido às condições operacionais, há possibilidade de formação de

sólidos de dióxido de carbono, os quais podem danificar os equipamentos empregados nas etapas subsequentes (SONGOLZADEH *et al.*, 2014).

d) Permeação por membranas

Os processos de separação por membranas tem despontado como uma alternativa aos métodos tradicionais de separação devido a sua simplicidade, economia de energia e elevada eficiência.

As membranas consistem em finos filmes que transportam seletivamente compostos de uma mistura. A separação é determinada pelas propriedades da membrana, como estrutura físico-química, e dos compostos permeantes, como tamanho e polaridade (SHIMEKIT; MUKHTAR, 2012).

Na permeação de gases, há formação de duas correntes, o permeado e o retentado ou concentrado. A primeira é formada pelo fluxo de componentes que interagem com a membrana e atravessam-na, já a segunda é formada pelos compostos retidos por esse filme.

Na separação de gases, esse processo é controlado pelo gradiente de pressão entre o permeado e o concentrado, ou seja, quanto maior a concentração de CO₂ na alimentação, maior será a força motriz do processo e, conseqüentemente, o desempenho da membrana tende a aumentar.

Dentre as desvantagens da permeação de gases, estão a necessidade de elevada pressão parcial do componente que se deseja remover e a exigência de alta seletividade da membrana para evitar perdas significativas.

Na separação de gases por membranas, também podem ser utilizados solventes, no processo denominado separação de gases por contactores de membranas. Nessa técnica, o dióxido de carbono difunde-se através dos poros da membrana e então é capturado pelo solvente. Nos contactores, as membranas não são responsáveis pela separação, atuam como uma barreira entre a fase líquida e a fase gasosa, aumentando a área de contato entre as duas fases. Os contactores são vantajosos quando a pressão parcial do componente que se deseja remover é baixa (SHIMEKIT; MUKHTAR, 2012).

Após a exposição dos diferentes processos de remoção de dióxido de carbono do gás natural, percebe-se que é possível utilizar os processos de absorção, a destilação criogênica, os métodos de adsorção ou a tecnologia de membranas. Contudo, devem ser consideradas as vantagens e desvantagens de cada um dos processos. No ambiente

offshore, no qual existem grandes restrições de espaço, a permeação de gases é a principal tecnologia empregada para remoção de CO₂ do gás natural, devido à compactação de seus módulos, ao baixo peso e a estabilidade físico-química das membranas.

2.5 Processos de Separação por Membranas

As membranas podem ser definidas como barreiras que separam dois meios e que permitem a passagem seletiva de um ou mais componentes presentes nessas fases.

Predominantemente, as membranas comerciais são compostas por materiais poliméricos e o processo no qual se aplica a membrana define sua morfologia. Sob essa ótica, as membranas são divididas em densas e porosas. Nas membranas porosas, o transporte é predominantemente advectivo, enquanto que nas densas, o transporte é dado pelo mecanismo de sorção-difusão (HABERT *et al.*, 2006).

Sob o ponto de vista estrutural, uma membrana pode apresentar variações desta morfologia ao longo de sua seção transversal. Quando isso ocorre, elas podem ser denominadas membranas anisotrópicas porosas ou anisotrópicas densas. Além disso, quando a seção transversal é formada por diferentes materiais, a membrana é dita composta, caso contrário, integral (HABERT *et al.*, 2006). A Figura 2.10 ilustra esquematicamente as classificações das membranas.

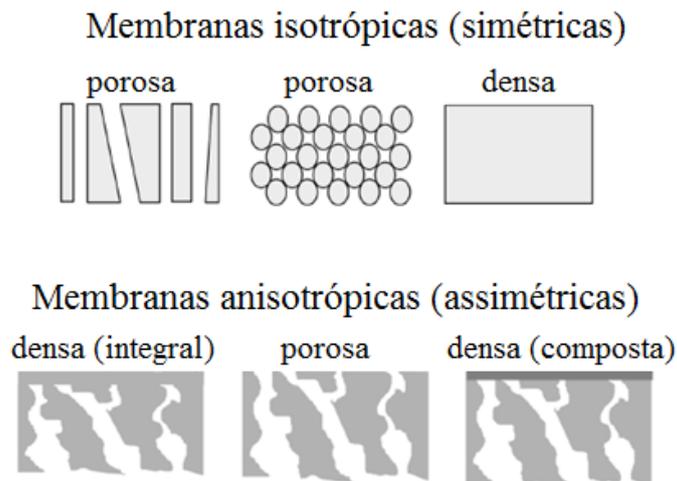


Figura 2.10 – Classificação das membranas de acordo com a morfologia da seção transversal (HABERT *et al.*, 2006).

Os processos de separação por membranas podem ser classificados de acordo com a sua força motriz, com o tamanho das partículas envolvidas na separação e com o

estado físico dos componentes que se deseja separar. Especificamente considerando a permeação de gases, a força motriz para o transporte das espécies é uma diferença de potencial químico, dada pela diferença de pressão parcial entre o concentrado e o permeado.

Adicionalmente, as membranas podem ser apresentadas de duas formas distintas: fibras ocas e planas, essas últimas usualmente acondicionadas em módulos em espiral. A escolha entre esses dois módulos dá-se pelo fluxo requerido no processo e pelos custos. Nos casos em que o fluxo de permeado é elevado, como na separação de CO₂ do gás natural, o emprego de fibras ocas pode ocasionar elevadas quedas de pressão no permeado. Além disso, um alto gradiente de pressão entre o concentrado e o permeado pode ocasionar compactação das fibras. Por isso, nesse processo, o emprego dos módulos em espiral é mais adequado (BAKER, 2004).

2.5.1 Transporte de Gases em Membranas Poliméricas Densas

A permeabilidade é definida como a capacidade de um gás permear através de uma membrana polimérica. Essa medida geralmente é expressa em Barrer, em que 1 barrer = 1 x 10⁻¹⁰ cm³(STP)cm/(cm² s cmHg). O coeficiente de permeabilidade pode ser expresso por:

$$Q = SD \quad \text{Equação 2.1}$$

Tal que S e D são os coeficientes de solubilidade e difusão, respectivamente, do gás na matriz polimérica.

A permeabilidade também pode ser calculada pela razão entre o produto do fluxo de permeado no estado estacionário (J) pela espessura da membrana (d_m) e o gradiente de potencial químico ($\Delta\mu$) ao longo da membrana, conforme mostrado na Equação 2.2.

$$Q = \frac{J d_m}{\Delta\mu} \quad \text{Equação 2.2}$$

É importante destacar que para membranas assimétricas, devido à dificuldade em medir-se a espessura da camada seletiva, utiliza-se o coeficiente de permeância, dado pela razão entre a permeabilidade e a espessura dessa camada. Nesse caso, a

permeância é expressa em GPU (*Gas Permeance Units*), em que $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ (STP)/(cm}^2 \text{ s cmHg)}$.

Usualmente, o coeficiente de permeabilidade de substâncias puras é considerado constante, dependente apenas do material da membrana e do componente permeante. Tal hipótese deve ser utilizada com cautela, visto que quando os compostos que permeiam são gases, a permeabilidade pode variar principalmente próxima às suas pressões de saturação (BAKER, 2004).

As condições de alimentação, como composição da mistura, pressão e temperatura, influenciam os valores desse coeficiente. Desse modo, a utilização de valores constantes de permeabilidade pode gerar erros na predição da eficiência da membrana e no dimensionamento de módulos e sistemas de permeação.

A presença de agentes plastificantes que interajam com a matriz polimérica também pode apresentar grande influência no comportamento da permeabilidade. Usualmente, define-se a plastificação como um fenômeno dependente de pressão, no qual determinadas espécies sorvem-se em um polímero, ocasionando o inchamento da matriz polimérica. Esse fenômeno é responsável por alterações mecânicas e térmicas, as quais promovem maior mobilidade segmental das cadeias poliméricas e redução na temperatura de transição vítrea (IMMERGUT; MARK, 1965; VISSER, 2006).

Para melhor entendimento desses efeitos, nos últimos anos, foram conduzidos estudos para caracterizar a influência da plastificação no comportamento da permeabilidade.

Dentre os modelos existentes na literatura para descrever a permeabilidade em membranas, destaca-se a teoria de dupla sorção. Nesses estudos, considera-se que a membrana polimérica é formada por dois meios distintos: um meio poroso, em escala molecular, uniformemente distribuído, no qual as moléculas são adsorvidas obedecendo a Isoterma de Langmuir, e por um meio denso, em que a dissolução das moléculas ocorre de acordo com a Lei de Henry. O modelo de dupla sorção utiliza o cálculo exibido na Equação 2.3 para calcular a concentração total, em $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3$ polímero, das substâncias permeantes em uma mistura de n componentes.

$$C = C_{Di} + C_{Hi} = \sum_{i=1}^n k_{Di} f_i + \frac{\sum_{i=1}^n C'_{Hi} b_i f_i}{1 + \sum_{i=1}^n b_i f_i} \quad \text{Equação 2.3}$$

Em que:

C_{Di} é a solubilidade de Henry, em $\frac{cm^3(STP)}{cm^3 \text{ polímero}}$;

C_{Hi} é a solubilidade de Langmuir, em $\frac{cm^3(STP)}{cm^3 \text{ polímero}}$;

k_{Di} é a constante de Henry, em $\frac{cm^3(STP)}{cm^3 \text{ polímero } kPa}$;

C'_{Hi} é o coeficiente de saturação das cavidades, em $\frac{cm^3(STP)}{cm^3 \text{ polímero}}$;

b é a razão entre as taxas de adsorção e dessorção nas cavidades, em kPa^{-1} ;

f é a fugacidade, em kPa .

DONOHUE *et al.* (1989) estudaram a influência da composição, da temperatura e da pressão na permeabilidade de CO₂ e de CH₄, puros e em mistura binária, para membranas poliméricas de acetato de celulose. Os autores propuseram uma modificação no modelo de dupla sorção, utilizando o coeficiente de atividade do polímero para calcular a solubilidade. Para tal propósito, foi aplicada expressão termodinâmica de Flory-Huggins. A utilização dessa teoria apresentou como vantagem menor número de parâmetros para caracterizar a solubilidade dos componentes que permeiam, quando comparado com a teoria de dupla sorção. Nesse artigo, os autores combinaram a teoria de Flory com a teoria de dupla sorção para calcular a permeabilidade a partir das Equações 2.4 e 2.5, exibidas abaixo.

$$J_i = -\frac{D_i \theta_i}{R_g T} \frac{d\mu_i}{dx_f} \quad \text{Equação 2.4}$$

$$Q_i = \frac{J_i}{p_{iF} - p_{iP}} \quad \text{Equação 2.5}$$

Em que J_i é o fluxo do componente i através da membrana, dado em $cm^3(STP)/(cm^2 \text{ s})$, Q_i é a permeabilidade, em $cm^3(STP)/(cm^2 \text{ s } kPa)$, D_i é a difusividade do gás em cm^2/s , θ_i é a fração volumétrica do componente i no polímero, R_g é a constante dos gases, dada em $cal/(mol \text{ K})$, T é a temperatura em K . A variável μ_i é o potencial químico, dado em cal/mol , calculado pela teoria de Flory e x_f é a fração molar.

As variáveis p_{iF} e p_{iP} correspondem às pressões parciais, em kPa, do componente i na alimentação e no permeado, respectivamente.

Os resultados de DONOHUE *et al.* (1989) mostraram que os valores obtidos a partir do modelo matemático são capazes de representar adequadamente os dados experimentais para concentrações e pressões moderadas (15 bar), em que não há expressivos efeitos de plastificação.

O trabalho de HOUDE *et al.* (1996) foi desenvolver um estudo para avaliar a influência da composição e da pressão de misturas de CO₂/CH₄ na permeabilidade de membranas densas de acetato de celulose. O modelo para cálculo da permeabilidade nessa pesquisa foi dado pela versão da teoria de imobilização parcial do modelo de dupla sorção. De acordo com a teoria da imobilização parcial, parte das moléculas adsorvidas na região de Langmuir é móvel (PETROPOLUS, 1970). Devido à escassez de dados experimentais de permeabilidade a elevadas pressões, os autores consideraram o coeficiente de difusividade constante. Tal hipótese mostrou-se inadequada para descrever o comportamento da permeabilidade do CO₂ puro ou a elevadas concentrações. Ao comparar os resultados obtidos experimentalmente com os dados obtidos pelo modelo matemático, os autores concluíram que a teoria da dupla sorção não possui boa representatividade quando a plastificação da membrana polimérica é significativa.

Na pesquisa de VISSER *et al.* (2005), os autores descreveram a influência de um componente inerte na plastificação. De acordo com os resultados expostos no artigo, o efeito da sorção competitiva é capaz de reduzir a plastificação. Contudo, o aumento da composição do inerte acarreta a redução da permeabilidade de CO₂, podendo trazer desvantagens para os processos de separação.

DONG *et al.* (2011) pesquisaram a relação entre a morfologia da membrana e a sorção do agente plastificante CO₂. No modelo apresentado, concluiu-se que a dilatação nos sítios de Henry contribui mais para o efeito da plastificação do que a dilatação nos sítios de Langmuir. Adicionalmente, também foram realizados testes de sorção que evidenciaram que os tratamentos térmicos são capazes de aumentar a pressão na qual a plastificação ocorre. A explicação para esse fato está na reorganização dos sítios de Henry e de Langmuir na estrutura do polímero.

AHMAD *et al.* (2015), através das teorias de dupla sorção e de imobilização total, desenvolveram um modelo para prever a pressão em que ocorre a plastificação em membranas poliméricas. A teoria de imobilização total baseia-se no fato de que as

moléculas de gás adsorvidas nas cavidades da matriz polimérica são completamente imóveis e não contribuem para a difusão e para permeação (URAGAMI, 2017). O modelo desenvolvido baseou-se no transporte do gás em três etapas: sorção-dissolução no lado da membrana que se encontra a elevadas pressões, difusão do gás através do meio poroso da membrana e dessorção no lado da membrana a baixa pressão. Os autores propuseram uma correlação entre os parâmetros de plastificação (constante de Henry – k_D e potencial de plastificação - β) e as propriedades do polímero e do composto penetrante. Os bons resultados do modelo desenvolvido mostraram a necessidade de se considerar tais propriedades no cálculo de parâmetros de plastificação.

SABERI *et al.* (2015) desenvolveram um modelo matemático para calcular a permeância de misturas gasosas em polímeros vítreos, baseando-se no modelo de dupla sorção para misturas gasosas e no modelo de sorção imobilizadora parcial. Os autores utilizaram dados experimentais para ajustar o modelo matemático e calcular os parâmetros da equação desenvolvida. A partir desse estudo, foi possível perceber que os parâmetros desse modelo são fortemente correlacionados com as condições de alimentação. Além disso, o modelo obtido previu satisfatoriamente o comportamento da permeância da mistura gasosa quando efeitos de plastificação estão presentes. As equações desenvolvidas para o cálculo da permeância de uma mistura binária de i e j são mostradas a seguir.

$$\mathbb{P}_i = \frac{D_{i0}/l}{\beta_i(f_{iF}-f_{iP})} \left\{ \exp \left[\beta_i \left(k_{Di} + \frac{F_i C'_{Hi} b_i}{1+b_i f_{iF}+b_j f_{jF}} \right) f_{iF} \right] - \exp \left[\beta_i \left(k_{Di} + \frac{F_i C'_{Hi} b_i}{1+b_i f_{iF}+b_j f_{jF}} \right) f_{iP} \right] \right\} \quad \text{Equação 2.6}$$

$$\mathbb{P}_j = \frac{D_{j0}/l}{\beta_j(f_{jF}-f_{jP})} \exp \left[\beta_j f_{jF} \left(k_{Dj} + \frac{F_j C'_{Hj} b_j}{1+b_i f_{iF}+b_j f_{jF}} \right) \right] \left\{ \left(k_{Dj} + \frac{F_j C'_{Hj} b_j}{1+b_i f_{iF}+b_j f_{jF}} \right) f_{jF} - \left(k_{Dj} + \frac{F_j C'_{Hj} b_j}{1+b_i f_{iF}+b_j f_{jF}} \right) f_{jP} \right\} \quad \text{Equação 2.7}$$

Em que os subíndices i e j correspondem aos componentes da mistura binária, os subíndices F e P correspondem à corrente de alimentação e de permeado, respectivamente. A variável F representa a fração de moléculas de gás adsorvidas na

região de Langmuir, β corresponde a variável empírica potencial de plastificação dependente da natureza do polímero e do material permeante, da temperatura e da espessura da camada seletiva. D_0/l é o coeficiente de difusão por espessura da membrana, para o gás puro dado em cm/s.

2.5.2 Modelos Matemáticos para Sistemas de Permeação

A permeação de gases pode ser conduzida em módulos com fibras ocas ou com membranas em espiral, sendo estes mais aplicados em escala industrial (GERALDES *et al.*, 2002).

Os módulos em espiral são formados por conjuntos de duas folhas retangulares de membranas unidas nas três extremidades formando envelopes. O lado que se encontra livre é conectado a um tubo coletor perfurado para onde o permeado escoar (KARABELAS *et al.*, 2015). As folhas de membrana são separadas por materiais espaçadores tanto no lado do permeado quanto no lado do concentrado. A função dos espaçadores, além de formar os canais de permeação, é aumentar a transferência de massa através da alteração nas condições de escoamento (GERALDES; *et al.*, 2002). O conjunto de envelopes de membranas e espaçadores é enrolado ao redor do tubo coletor de permeado. A Figura 2.11 ilustra esquematicamente um módulo de membranas em espiral.

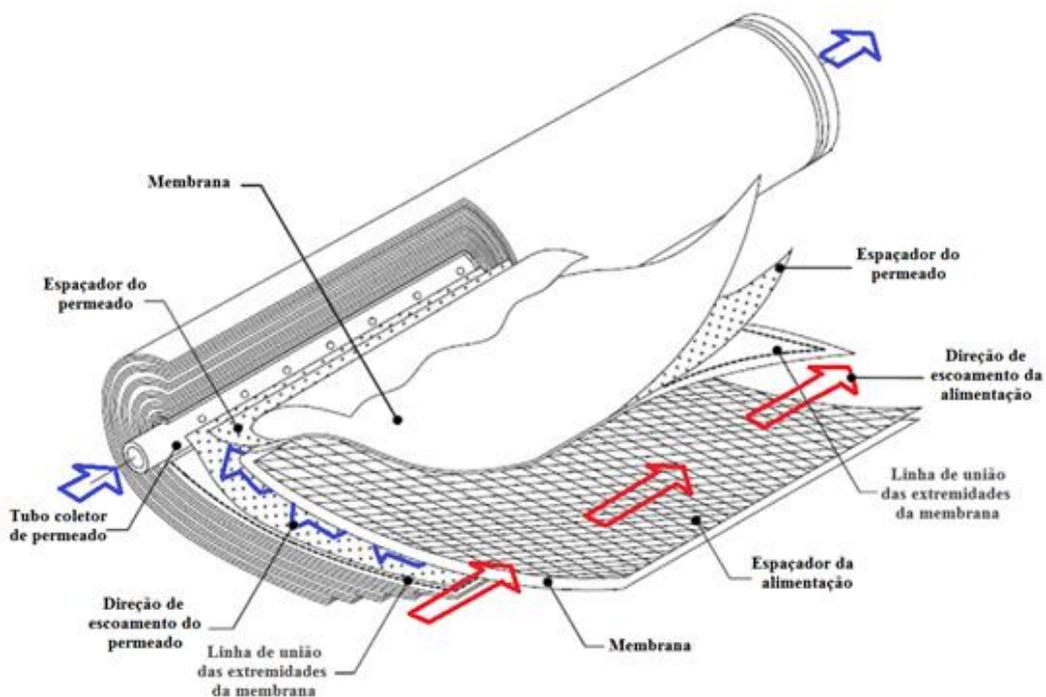


Figura 2.11 – Elementos e correntes de um módulo de membrana em espiral (adaptado de JOHNSON; BUSCH, 2010).

Na configuração em espiral, o permeado escoo perpendicularmente à alimentação, entre duas folhas de membranas adjacentes. A corrente de alimentação que não permeia é coletada ao fim do módulo, formando a corrente denominada concentrado ou retentado.

Devido à combinação de elevado fluxo e alta seletividade das membranas anisotrópicas, elas são frequentemente aplicadas em processos de permeação de gases. Entretanto, a presença do suporte poroso ocasiona um comportamento de permeação peculiar a essa morfologia.

Dentro dos poros do suporte da membrana, não ocorre mistura das diferentes concentrações das correntes locais de permeado. Assim, o suporte das membranas assimétricas provoca o surgimento de um fluxo cruzado, independente da direção do escoamento da vazão de concentrado e de permeado no *bulk*. Essa particularidade influencia no processo de separação, uma vez que a eficiência é dependente das condições do concentrado e do permeado (PAN, 1983).

Devido ao crescimento da aplicação da técnica de permeação de gases em processos industriais e aos aspectos singulares das membranas de morfologia assimétrica, ao longo das últimas décadas, diversos modelos foram desenvolvidos para prever adequadamente o comportamento desse método de separação.

Os modelos descritos na literatura podem ser divididos em modelos aproximados e modelos rigorosos. Na primeira categoria, são consideradas propriedades médias para o cálculo das configurações dos módulos membrana e hipóteses simplificadoras como mistura perfeita no permeado e na alimentação e queda de pressão desprezível no permeado. Por outro lado, os modelos rigorosos, geralmente, são estudados para prever a fluidodinâmica do sistema. Apesar de mais precisos, os modelos rigorosos resultam em sistemas de equações algébrico-diferenciais, o que pode tornar o cálculo computacionalmente custoso, principalmente na aplicação em problemas de otimização. Todavia, é necessário estudá-los para melhor entendimento do comportamento fluidodinâmico da permeação de gases e adoção de hipóteses adequadas.

Com o intuito de se obter um modelo capaz de descrever os processos de separação por membranas com acurácia, MARRIOTT *et al.* (2003a) desenvolveram um modelo matemático rigoroso para módulos em espiral e fibra oca a partir de balanços de massa, momento e energia. Diferentemente dos modelos existentes na literatura, os autores consideram as hipóteses de escoamento bidimensional, a dinâmica do sistema,

variações de temperatura e pressão, além de sistema multicomponente. Dessa maneira, o modelo proposto pode ser aplicado em diferentes processos de separação por membranas. Para os processos de permeação de gases, considerou-se sistema isotérmico e permeabilidade constante. O modelo consistiu em um sistema de equações algébrico-diferenciais parciais (PDAE), o qual foi resolvido através de métodos numéricos de discretização no espaço. Por fim, os autores comparam os resultados obtidos com trabalhos existentes na literatura, mostrando boa representatividade do modelo matemático proposto. Entretanto, ainda carecem estudos a respeito de mais aplicações desse modelo e da utilização em otimização e controle de processos.

Dentre os modelos rigorosos, destaca-se o trabalho de GILASSI *et al.* (2015), no qual foi estudada a separação de CO₂/CH₄ através de membranas poliméricas com configuração *dead-end*. Para o desenvolvimento de seu modelo, os autores utilizaram as equações de continuidade, de movimento e de transferência de massa. As principais hipóteses foram mistura binária, propriedades físicas constantes e permeabilidade descrita pelo modelo de sorção-difusão. O principal objetivo do modelo proposto por GILASSI *et al.* (2015) foi analisar as condições de deslizamento na superfície da membrana, seus efeitos no perfil de velocidade e na concentração do permeado. O modelo foi validado através da comparação de dados experimentais dos próprios autores, mostrando bons resultados para os processos de permeação nos quais a permeabilidade pode ser descrita pelo mecanismo de sorção-difusão.

O trabalho desenvolvido por PAN (1983) destaca-se dentre os modelos da literatura que descrevem a permeação de gases em membranas. O autor desenvolveu um modelo para prever a separação de gás em uma membrana assimétrica, tanto para a configuração em espiral quanto para em fibra oca. As principais hipóteses do modelo foram sistema multicomponente, queda de pressão no permeado descrita pela equação de Hagen-Poiseuille, suporte poroso não oferece resistência significativa à permeação e permeabilidade da membrana independente das condições operacionais.

O modelo de PAN (1983) é composto por equações diferenciais, que descrevem a queda de pressão através da membrana e o fluxo de permeação, e por equações algébricas de balanços de massa. O modelo foi adimensionado em função das variáveis de entrada e resolvido através de um procedimento iterativo, devido à menor complexidade, quando comparado com a solução através do Método da Tentativa e Erro. No procedimento iterativo adotado, as dimensões da membrana, as condições operacionais e de alimentação eram conhecidas, e a partir delas, as condições das

correntes de saída foram calculadas. Finalmente, esses valores foram comparados com dados de planta piloto mostrando boa representatibilidade.

QI e HENSON (1996) propuseram uma aproximação ao modelo matemático desenvolvido por PAN (1983). Por meio de simulações computacionais, os autores estudaram diferentes cenários de concentração de alimentação e de permeabilidade e observaram o comportamento da razão entre a vazão do permeado por unidade de comprimento da membrana e a vazão de alimentação por unidade de comprimento da membrana (u_r/u_f). Ao variar o valor do comprimento adimensional da membrana (h) na razão u_r/u_f , os autores concluíram que essa razão é pouco sensível a variações de h . Por esse motivo, no modelo formulado por QI e HENSON (1996) adotou-se como principal hipótese a independência de u_r/u_f em relação ao comprimento da membrana. A adoção dessa premissa possibilitou que as equações diferenciais do modelo original pudessem ser transformadas em equações algébricas, de mais simples resolução.

Em sistemas multicomponentes ou quando a permeabilidade é dependente da pressão e da composição, o Método da Tentativa e Erro (“*Shooting Method*”), usualmente aplicado para calcular as correntes do sistema de permeação, torna-se custoso. COKER *et al.* (1998) desenvolveram um modelo para separação de uma mistura multicomponente em fibras ocas, com diferentes padrões de escoamento para solução mais adequada desses sistemas. As principais hipóteses desse estudo foram queda de pressão no permeado descrita pela equação de Hagen-Poiseuille, sistema em estado estacionário e espessura uniforme da membrana. Os bons resultados, em relação aos dados experimentais, obtidos pelos autores evidenciaram que a aproximação da queda de pressão pela equação de Hagen-Poiseuille pode ser aplicada em sistemas de permeação de gases sem grandes desvios da realidade.

Motivados pelos bons resultados do trabalho de PAN (1983) e pela menor complexidade de resolução, quando comparado aos modelos rigorosos, diversos autores realizaram modificações nesse modelo para descrever diferentes processos de separação por membranas. KALDIS *et al.* (2000) aplicaram o modelo para estudar a recuperação de hidrogênio em refinarias utilizando fibras ocas. As equações diferenciais propostas por PAN (1983) foram resolvidas através da colocação ortogonal. Os resultados obtidos pela simulação mostraram boa concordância com dados experimentais.

DATTA e SEN (2006) acrescentaram ao modelo de PAN (1983) equações de conservação de momentum rigorosas para descrever a queda de pressão na alimentação

e no permeado. Considerou-se efeitos de mudança de velocidade do fluido causados pela permeação através da membrana e a perda de carga devido à estrutura interna da membrana. A adoção dessas hipóteses resultou em um sistema de equações algébrico-diferenciais implícitas, tornando a resolução do modelo mais custosa, sem um aumento considerável de acurácia do modelo. Assim, o emprego desse modelo para sistemas multiestágios não se mostrou vantajosa.

KUNDU *et al.* (2013) utilizaram técnicas numéricas que dispensaram estimativas iniciais para a pressão, vazão e concentração, como no modelo original de PAN (1983). As equações diferenciais ordinárias foram resolvidas pelo Método de Gear, que consiste em um algoritmo para resolução de equações algébrico-diferenciais simultaneamente. A principal vantagem dessa solução foi a rápida resolução do modelo com baixo esforço computacional.

Os resultados obtidos a partir da aproximação de QI e HENSON (1996) mostraram-se acurados para uma ampla faixa operacional, quando comparado ao modelo de PAN (1983). Dessa maneira, esse modelo torna-se bastante promissor para aplicação de simulação e otimização de configurações de módulos de membranas, devido a sua boa previsibilidade e baixo custo computacional para solução das equações do sistema.

2.5.3 Configurações de Sistemas de Permeação

Existem inúmeras configurações possíveis para sistemas de permeação. O arranjo em um único estágio sem reciclo é bastante empregado devido a sua simplicidade. Contudo, quanto maior a especificação de pureza da corrente a ser tratada, torna-se necessário realizar reciclos nas correntes do processo e adicionar novos estágios ao sistema.

Apesar de resultar em correntes mais puras, o maior número de módulos aumenta o custo global do processo. O consumo energético dos compressores para as correntes de reciclo, a maior área de membrana e os custos de armazenamento são apenas alguns fatores responsáveis pelo maior gasto de sistemas multiestágios. Adicionalmente, também é possível manipular as vazões e as pressões das correntes de alimentação para atingirem-se os valores de pureza estabelecidos nas normas regulatórias. A escolha dos valores ideais para essas variáveis é complexa e demanda técnicas de otimização.

LABABIDI *et al.* (1996) analisaram as configurações em sistemas de único módulo, de dois módulos e de coluna de membranas para separação de uma mistura binária de metano e de dióxido de carbono. A função objetivo considerou os custos de compressores necessários para o sistema, o custo da membrana e os custos operacionais. A otimização desses três tipos de arranjo mostrou que o sistema em dois estágios apresenta o menor custo de produção. Entretanto, a maior recuperação do produto desejado, o metano, foi obtida no sistema de coluna membranas. Os parâmetros que mais influenciaram a função objetivo foram a área da membrana e a pressão de operação. No modelo matemático de otimização, os autores consideraram mistura binária, sistema isotérmico e em estado estacionário, perfil de concentração linear para o concentrado e para o permeado, permeabilidade e pressão do permeado constantes e queda de pressão entre o concentrado e o permeado desprezível.

A otimização foi feita simultaneamente com a resolução das equações de balanço do modelo. O algoritmo GRG2, uma versão do método de Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), foi escolhido para otimizar o sistema. Os métodos BFGS e quasi-Newton também foram testados e apresentaram bons resultados.

As restrições de igualdade aplicadas foram referentes às vazões, às composições e à taxa de recuperação do metano. Já as variáveis de otimização foram a razão de reciclo, a área da membrana e a pressão de operação. Constatou-se que a minimização dos custos operacionais totais resulta da diminuição da área total de membrana requerida.

QI e HENSON (1998a) utilizaram o algoritmo GAMS/CONOPT, como método de programação não linear (NLP), para determinar as condições operacionais ótimas capazes de minimizar o custo anual do processo de tratamento de gás natural. A modelagem matemática baseou-se no modelo de PAN (1983). Os autores analisaram dois cenários: a utilização da corrente de permeado para recuperação de óleo avançada e o processamento do gás natural. Nos dois casos, a corrente de entrada era alimentada a elevadas pressões (2-7 MPa) e concentrações moderadas a elevadas de CO₂ (5-50%).

A configuração com dois módulos com reciclo do permeado e com três módulos com reciclo no concentrado foram as melhores para o processamento de gás natural. Já para EoR, o arranjo com três estágio com reciclo no permeado e/ou no concentrado foi considerada ótima.

Os resultados obtidos nesse último trabalho foram aplicados no artigo de QI e HENSON (1998b), no qual foi utilizada a Programação Não Linear Inteira Mista. O

emprego desse algoritmo permitiu a otimização tanto da configuração dos permeadores quanto das condições operacionais.

MARRIOTT e SØRENSEN (2003) otimizaram o arranjo de membranas utilizando um modelo matemático composto por balanços rigorosos de massa, energia e momento. Os pesquisadores adotaram a superestrutura para formular problemas de otimização, com o intuito de considerar todas as configurações possíveis de módulos de membrana.

Por considerar um grande número de possibilidades, a otimização via superestrutura deve ser formulada cuidadosamente de modo a evitar alto custo computacional. O problema foi solucionado através do Algoritmo Genético, no qual os genes correspondiam às variáveis de decisão. A utilização do modelo rigoroso de membranas tornou as simulações lentas, levando até 40 horas para simular casos multiestágios sem reciclo.

DATTA *et al.* (2006) utilizaram o método de otimização não linear BFGS (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno) para obter a configuração ótima de um sistema de separação de CO₂ do gás natural através de permeação de gases por membranas assimétricas. O modelo matemático empregado na otimização foi adaptado do modelo de PAN (1983). As variáveis de otimização foram o número de estágios, número de módulos em cada estágio e pressão de saída em cada um dos estágios. Os pesquisadores analisaram configurações com um, dois e três estágios com a existência ou não de correntes de reciclo.

Foi observado que o processo com um único estágio foi o mais caro devido à perda de metano na corrente de permeado. Adicionalmente, para correntes com concentrações superiores a 50% de CO₂ em volume, o arranjo com três estágios mostrou-se mais econômico. Para concentrações inferiores, o arranjo com dois ou três estágios apresentaram resultados semelhantes. Nesse caso, a corrente de reciclo foi o principal fator que alterou a função objetivo.

No estudo realizado por SCHOLZ *et al.* (2015), foi feita a otimização da configuração de módulos de membrana, de modo a obter-se a pressão de entrada e a área da membrana mais rentáveis ao processo. Após a obtenção da configuração ótima, os autores utilizaram diferentes valores de seletividade para avaliar o impacto desse parâmetro na separação. Por meio do estudo realizado, concluiu-se que para as membranas comerciais disponíveis o arranjo em três estágios e um compressor foi o mais lucrativo. Entretanto, quando se utilizou membranas com seletividade ótima, o

número ótimo de estágios de membranas foi reduzido para dois. O modelo matemático baseou-se em equações de conservação de massa, sistema isotérmico, permeabilidade constante, gás ideal e perdas de carga no escoamento desprezíveis.

Em sua pesquisa, OHS *et al.* (2016) utilizaram a Programação Não Linear Inteira Mista (MINLP) para determinar o arranjo operacional mais rentável. As variáveis de otimização escolhidas foram a área, as pressões de alimentação e do permeado e a razão de reciclo. Os principais fatores que influenciaram os custos do processo foram o consumo energético pelo compressor, o custo de substituição da membrana e as perdas de metano na corrente de permeado.

Por basear-se em um modelo matemático simplificado, o processo de separação não pôde ser descrito precisamente. Apesar disso, o desenvolvimento da otimização do sistema simplificado foi importante para analisar as possíveis configurações dos módulos e a influência das propriedades da membrana e da concentração da corrente de alimentação. Os autores constataram que a maior concentração de impurezas na alimentação possui pouca influência na área e no arranjo operacional. Assim, pequenos ajustes na planta são suficientes para manter a sua eficiência. Por outro lado, o material da membrana afetou bastante o desempenho do processo, tornando necessário maior razão de reciclo quanto menor a seletividade da membrana.

É importante ressaltar que os trabalhos expostos neste item consideraram a permeabilidade constante. Tal hipótese pode provocar desvios da realidade, ainda mais em estudos de caso nos quais a pressão do sistema é elevada, visto que o fenômeno da plastificação torna-se mais evidente nessas condições. Por esse motivo, a otimização considerando as variações da permeabilidade com as condições operacionais é importante para garantir que a solução encontrada não corresponda a uma condição subótima.

Esse fato pode ser constatado no trabalho desenvolvido por RAMASUBRAMANIAN *et al.* (2013), em que se avaliou o desempenho de um reator de membrana, para remoção de CO₂ do gás síntese. Nessa pesquisa, o autor e colaboradores analisaram a sensibilidade da área da membrana em relação a variações dos valores de permeância. Os resultados mostraram que o aumento da permeância leva a uma forte redução na área de permeação requerida. Como é possível visualizar na Figura 2.12, ao dobrar a permeância de 240 GPU para 480 GPU, o valor requerido da área de permeação é reduzido praticamente a metade de seu valor.

Desse modo, evidencia-se a importância em considerar a variação da permeância ao modelar e otimizar módulos de permeação de gases, visto que há uma elevada relação entre área e permeância. Além disso, como a permeância é alterada pelas condições da corrente de entrada, para obter-se valores adequados das áreas ótimas dos módulos de membrana, deve-se considerar a influência da corrente de alimentação na permeância.

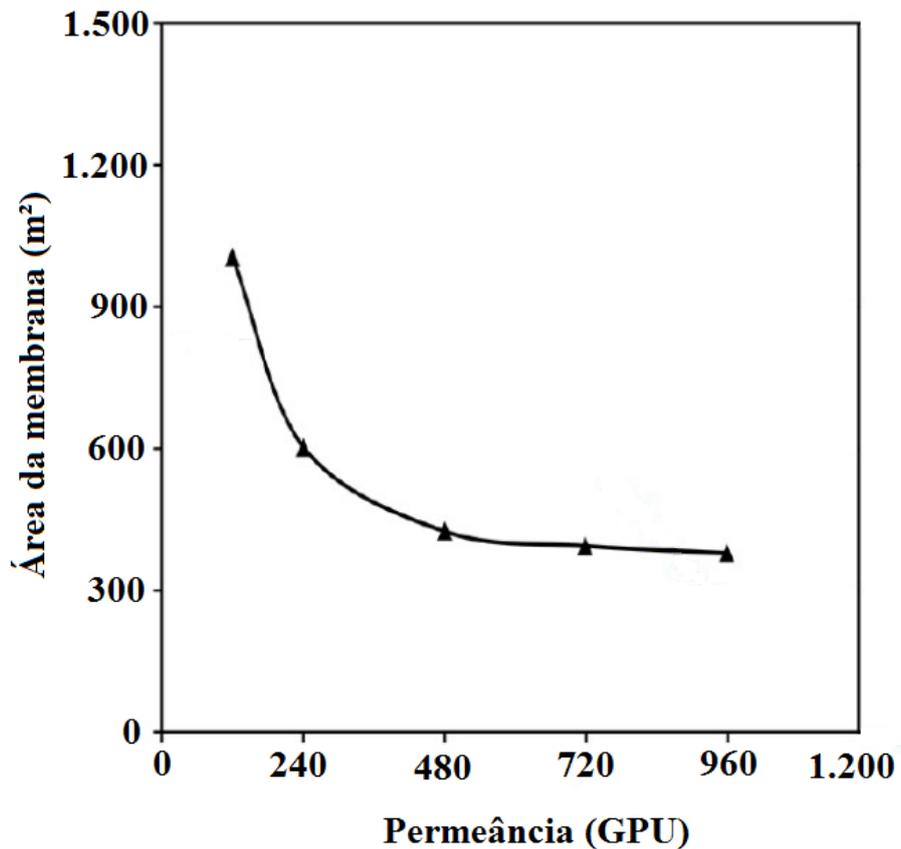


Figura 2.12 – Efeito da permeância na área da membrana (adaptado de RAMASUBRAMANIAN et al., 2013).

CAPÍTULO III

3. METODOLOGIA

Neste capítulo é descrito o procedimento experimental adotado, assim como os materiais e os equipamentos utilizados na permeação de gases para obtenção da função de permeância. Além disso, também são expostas as técnicas e as hipóteses envolvidas na modelagem matemática e na otimização do sistema em estudo.

3.1 Metodologia Experimental

Com o objetivo de avaliar o comportamento da permeabilidade em função da pressão e da composição, foram realizados testes com os componentes puros e em mistura.

3.1.1 Preparo das misturas gasosas

Os gases utilizados para a permeação dos componentes puros e para preparação das misturas utilizadas no sistema de permeação foram fornecidos pela *Linde Gases Brasil* com grau de pureza de 99,995% para o CH₄ e 99,99%, para o CO₂. Para preparar a mistura gasosa, utilizou-se o misturador de gases, ilustrado na Figura 3.1. Foram preparados dois cilindros de 10 L de volume, com composições molares de 50% e 70% de dióxido de carbono.

Nesse equipamento, conectado diretamente à linha central de abastecimento de gases, primeiramente injetou-se o CO₂ até a pressão parcial estabelecida para cada mistura, em seguida completou-se o cilindro com o metano até alcançar a pressão total requerida pelo experimento. É importante destacar a existência de uma válvula de retenção a qual impede que, em caso de o cilindro encontrar-se a uma pressão superior à pressão da linha, ocorra retorno da mistura do cilindro para a linha central. Assim, possíveis contaminações na linha de abastecimento central foram evitadas.



Figura 3.1 – Equipamento utilizado para preparar a mistura de gases.

Após a injeção dos dois gases, o cilindro utilizado para os testes foi agitado mecanicamente para que a mistura fosse homogeneizada e, por fim, retirou-se uma alíquota para medição da composição final em cromatógrafo gasoso, cujas especificações são dadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Configuração utilizada no cromatógrafo gasoso

Equipamento	MicroCG CP 4900 - Varian
Coluna	PoraPLOT Q 10m
Temperatura de forno	60° C
Duração da corrida	1 minuto
Gás de arraste	Hélio
Pressão do gás de arraste	100 kPa

O cálculo da composição foi feito a partir da relação entre a área do pico cromatográfico do componente i , exibido na leitura das alíquotas, e a área da curva cromatográfica de calibração desse componente, a qual foi obtida através da leitura de uma mistura com composição conhecida. O procedimento para obtenção da curva de calibração é exibido no Apêndice A.

A Equação 3.1 foi utilizada para calcular as composições das alíquotas de gás.

$$x_{i\,aliq} = \frac{x_{i\,cal} \%A_{i\,aliq}}{\%A_{i\,cal}} \quad \text{Equação 3.1}$$

em que $\%A_{i\,aliq}$ é a área do pico do componente i da alíquota de gás extraída da câmara de permeação, expressa em percentual da área total, $\%A_{i\,cal}$ é a área do pico do componente i na calibração do cromatógrafo, em percentual da área total, e $x_{i\,cal}$ é a composição obtida na calibração do cromatógrafo.

3.1.2 Ensaios de Permeação

Os testes de permeação com os gases puros e com as misturas de CO₂ e CH₄ foram conduzidos utilizando-se uma membrana comercial plana anisotrópica composta de acetato de celulose.

Nos experimentos de permeação de gases puros, iniciou-se com 1 bar de pressão de alimentação manométrica, acrescentando-se 1 bar a cada novo ensaio, até atingir-se a pressão de 7 bar. Nas permeações de misturas, as pressões manométricas de entrada foram 10, 15, 20, 25 e 30 bar. Em ambas as situações, a pressão inicial do permeado foi a atmosférica e a temperatura dos ensaios, aproximadamente 25 °C.

3.1.2.1 Gases Puros

Os testes de permeação para os gases puros foram conduzidos no sistema ilustrado na Figura 3.2.

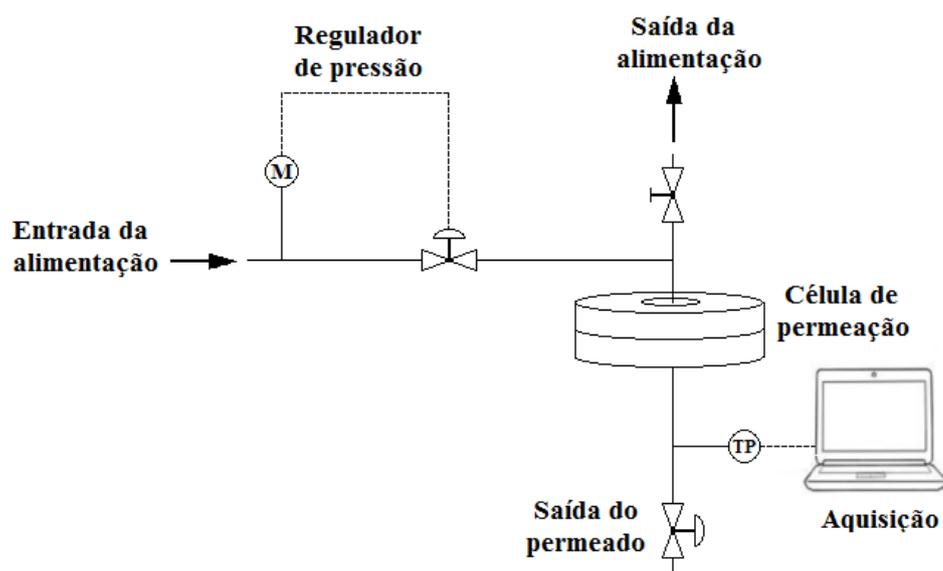


Figura 3.2 – Sistema de permeação utilizado para determinação de permeabilidade dos componentes puros (adaptado de AMARAL, 2014).

A célula de permeação foi alimentada com o gás selecionado (metano ou dióxido de carbono) até atingir-se a pressão fixada no regulador de pressão manual, mantendo-se as válvulas de saída do permeado e de alimentação fechadas. Em seguida, o transdutor de pressão (TP) foi conectado ao sistema para medir a pressão no lado permeado ao longo do tempo do ensaio. O volume da câmara de permeado utilizado para calcular a permeância era previamente conhecido. As equações para o cálculo da permeância são exibidas nas Equações 3.2 e 3.3.

$$\mathbb{P}_i = \frac{dp_i}{dt} \frac{V_S}{A \Delta p_i} \frac{T_{CNTP}}{P_{CNTP}} \quad \text{Equação 3.2}$$

$$\Delta p_i = p_{iF} - p_{iP} \quad \text{Equação 3.3}$$

Em que \mathbb{P}_i é a permeância dada em GPU, $\frac{dp_i}{dt}$ é a variação da pressão pelo tempo do componente i , obtida através da medida de pressão pelo transdutor de pressão, dada em cmHg s⁻¹, V_S é o volume da câmara de permeado em cm³, A é a área de permeação da membrana em cm², Δp_i é diferença de pressão transmembrana do componente i aplicado no ensaio de permeação, dado em cmHg, p_{iF} é a pressão do componente i na alimentação, em cmHg, p_{iP} é a pressão do componente i no permeado, em cmHg, T é a temperatura durante o experimento em K, T_{CNTP} e P_{CNTP} são, respectivamente, a temperatura e a pressão na CNTP.

O coeficiente $\frac{dp_i}{dt}$ foi calculado aproximando-se os valores de pressão do permeado pelo tempo por uma curva parabólica ($y = ax^2 + bx + c$), em que a variável x corresponde ao tempo do experimento (t) e a variável y , ao sinal obtido pelo transdutor de pressão, em cmHg. Essa curva foi derivada analiticamente, obtendo-se um valor de $\frac{dp_i}{dt}$ livre de ruídos experimentais.

3.1.2.2 Mistura de Gases

A determinação dos coeficientes de permeabilidade dos componentes presentes na mistura foi realizada no equipamento semiautomático exibido na Figura 3.3. O sistema mencionado é composto por uma célula de permeação, contendo a amostra de membrana polimérica, capaz de suportar elevadas pressões (até 250 bar), por controladores de vazão mássica conectados no lado da alimentação e por um transdutor

de pressão que, assim como na Seção 3.1.2.1, mede a pressão do permeado no decorrer do tempo do experimento.

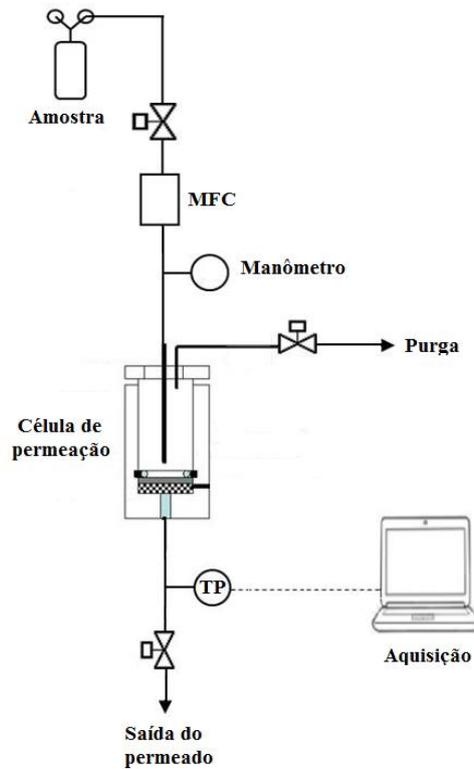


Figura 3.3 - Sistema de permeação de gases a elevadas pressões.

Na unidade utilizada, o cilindro contendo a mistura de gases foi conectado à alimentação do sistema. Fixou-se a vazão de entrada no controlador de vazão mássica (MFC) em 1.200 mL/min para que a pressão de operação fosse atingida, mantendo-se as válvulas de saída do permeado e de purga fechadas. A pressão do permeado, cuja variação era ocasionada pelo aumento da quantidade dos componentes permeantes, foi medida pelo transdutor de pressão acoplado à câmara de permeado.

Após a pressurização da célula, interrompeu-se a entrada da mistura gasosa, obtendo-se um sistema estagnado na câmara de alimentação. Após 5 minutos, a válvula de purga foi aberta rapidamente para que parte da mistura gasosa contida na câmara de alimentação fosse removida, e então alimentou-se novamente esse compartimento com mistura fresca, até que a célula estivesse pressurizada. Assim, evitou-se acúmulo do componente com menor permeabilidade no lado da alimentação e, como consequência, promoveu-se turbulência na câmara de alimentação, tornando a mistura mais homogênea e minimizando os efeitos da camada limite.

Para calcular a permeabilidade dos componentes, é necessário conhecer a composição das correntes do concentrado e do permeado. Dessa forma, foi necessário recolher alíquotas do gás no lado do permeado e no lado do concentrado. As amostras foram retiradas em seringas de três vias de 60 mL e, em seguida, foram injetadas em cromatógrafo gasoso. É importante destacar que antes de as alíquotas serem recolhidas, realizou-se vácuo nas conexões que estavam abertas para a atmosfera e na seringa. Assim, minimizou-se a presença dos gases que compõem o ar na leitura das curvas cromatográficas. As composições dos gases da corrente retida e do permeado foram calculadas utilizando-se a Equação 3.1 apresentada na Seção 3.1.1.

Finalmente, com as composições obtidas no cromatógrafo e com a variação da pressão do permeado com o tempo, calculou-se a permeância para o CH₄ e para o CO₂ através da Equação 3.2. O volume do sistema foi medido através do procedimento descrito no Apêndice A.

3.2 Função de permeância

Para obter-se a expressão de permeância, foram coletados dados experimentais de permeação, de acordo com o procedimento descrito na Seção 3.1 deste capítulo. Os experimentos foram reproduzidos em triplicata e variou-se a pressão manométrica de alimentação de 10 bar a 30 bar, para as misturas binárias de CO₂ e CH₄, contendo 50% e 70% de dióxido de carbono.

Os dados de permeação para os componentes puros foram coletados em células de baixa pressão, nas quais se variou a pressão de 1 bar até 7 bar, para os dois componentes.

Para cada um dos pontos experimentais obtidos, calculou-se a permeância da membrana de acetato de celulose de acordo com a Equação 3.2. Em seguida, os valores calculados foram organizados graficamente em função da fugacidade de CO₂. Desse modo, foi possível analisar a influência do agente plastificante no comportamento da permeância da membrana.

Para calcular a permeância do CO₂ e do CH₄, foram utilizadas as Equações 2.6 e 2.7, respectivamente. Durante a realização dos experimentos, a fugacidade da câmara de permeado pode ser considerada desprezível, em comparação à pressão da câmara de retido. Ao admitir essa hipótese, as Equações 2.6 e 2.7 podem ser reescritas como as Equações 3.4 e 3.5, exibidas a seguir:

$$\mathbb{P}_{CO_2} = \frac{D_{CO_2}^0/l}{\beta_{CO_2} f_{CO_2F}} \left\{ \exp \left[\beta_{CO_2} \left(k_{DCO_2} + \frac{F_{CO_2} C'_{HCO_2} b_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} f_{CO_2F} + b_{CH_4} f_{CH_4F}} \right) f_{CO_2F} \right] - 1 \right\} \quad \text{Equação 3.4}$$

$$\mathbb{P}_{CH_4} = \frac{D_{CH_4}^0}{l} \left\{ \exp \left[\beta_{CH_4} f_{CO_2F} \left(k_{DCO_2} + \frac{F_{CO_2} C'_{HCO_2} b_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} f_{CO_2F} + b_{CH_4} f_{CH_4F}} \right) \right] \left(k_{DCH_4} + \frac{F_{CH_4} C'_{HCH_4} b_{CH_4}}{1 + b_{CO_2} f_{CO_2F} + b_{CH_4} f_{CH_4F}} \right) \right\} \quad \text{Equação 3.5}$$

Os valores de permeância para o CO₂ e para o CH₄ encontrados por SABERI *et al.* (2016) foram consideravelmente maiores do que os obtidos nos ensaios de permeação deste trabalho. Como há uma forte relação entre os parâmetros de sorção e a permeabilidade, não se utilizou os parâmetros do Modelo de Dupla Sorção de SABERI *et al.* (2016).

Em sua pesquisa, STERN e DE MERINGO (1978) avaliaram a solubilidade do CO₂ em uma membrana de acetato de celulose, no intervalo de temperatura entre 0 e 60°C e a elevadas pressões (0 a 40 bar). Os resultados de solubilidade calculados foram validados por dados experimentais de outros trabalhos, mostrando bons resultados.

Os parâmetros de sorção do CH₄ foram extraídos de STERN e KULKARMI (1982), que mediram a solubilidade de CH₄ em uma membrana de acetato de celulose, no intervalo de temperatura de -10 a 30 °C e em pressões de 0 a 40 bar.

Pelos valores obtidos nessas pesquisas terem sido semelhantes a valores obtidos por outros pesquisadores e por terem sido obtidos em condições semelhantes às estudadas nesse trabalho, foram utilizados esses parâmetros para estimação dos parâmetros das Equações 3.3 e 3.4.

Os parâmetros de sorção (k_D , C'_H e b) utilizados nesse modelo foram extraídos da literatura e são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Parâmetros de sorção para CO₂ e CH₄ em acetato de celulose

Componente	k_D (cm ³ (STP)cm ⁻³ kPa ⁻¹)	C'_H (cm ³ (STP)cm ⁻³)	b (kPa ⁻¹)
CO ₂ ⁽¹⁾	$0,911 \times 10^{-2}$	26,81	$1,07 \times 10^{-3}$
CH ₄ ⁽²⁾	$0,24 \times 10^{-3}$	10,03	$0,52 \times 10^{-3}$

Fonte: (1) (STERN; DE MERINGO, 1978) e (2) (STERN; KULKARMI, 1982).

A partir desses valores e dos dados experimentais de permeância, a estimação dos parâmetros: β_i , F_i , e $\frac{D_{oi}}{l}$ foi realizada pelo do Método da Máxima Verossimilhança.

De acordo com SCHWAAB e PINTO (2007), a técnica de estimação de parâmetros permite relacionar as observações experimentais com a interpretação teórica do modelo estudado. Isto é, podem-se obter valores para parâmetros que não podem ser medidos diretamente, através da comparação de dados experimentais com um modelo matemático adequado. Para isso, faz-se uso de uma Função Objetivo, a qual avalia o quão próximo os valores previstos do modelo estão dos experimentais obtidos em mesmas condições.

Logo, o problema de estimação de parâmetros consiste em calcular o ponto ótimo no qual a distância entre os valores de resposta do modelo e os dados experimentais torna-se mínima.

O Método da Máxima Verossimilhança considera a variação dos erros experimentais em cada um dos pontos analisados. A consideração dessa hipótese é importante para o sistema em estudo, visto que foram utilizados dois sistemas de permeação distintos: alta e baixa pressão. Ademais, sabe-se que a acurácia dos manômetros é menor próximo ao zero do equipamento. Além da hipótese das distribuições de erros experimentais conhecidas, o Método da Máxima Verossimilhança supõe as hipóteses de modelo perfeito, de experimento bem feito e de ausência de erros significativos nas variáveis independentes (SCHWAAB; PINTO, 2007). Assim, a Função Objetivo é dada pela Equação 3.6.

$$F_{Obj} = \sum_{i=1}^{NE} \sum_{j=1}^{NY} \frac{(y_{ij}^e - y_{ij}^m)^2}{\sigma_{ij}^2} \quad \text{Equação 3.6}$$

Em que y_{ij}^e são os valores medidos experimentalmente para uma determinada variável, y_{ij}^m são os valores calculados pelo modelo matemático para a mesma variável medida experimentalmente e σ_{ij}^2 corresponde à variância dos erros em cada um dos pontos experimentais. NE e NY correspondem ao número de experimentos e ao número de variáveis dependentes, respectivamente.

A técnica numérica empregada para obtenção do ponto ótimo da Função Objetivo foi o Método do Ponto Interior.

3.2.1 Método do Ponto Interior

O método do Ponto Interior busca a solução ótima em pontos interiores da região viável, através de transformações projetivas. Nos algoritmos de pontos interiores, se $x > 0$ para o conjunto de soluções P , então o valor x é considerado uma solução factível (OLIVEIRA *et al.*, 2007; SOUSA, 2005).

A existência de um parâmetro de barreira ($\mu > 0$) permite que o problema de otimização seja resolvido como um problema de otimização sem restrição (ROBERE, 2012).

A estimação de parâmetros foi feita utilizando o *software* EMSO (*Environment for Modeling, Simulation and Optimization*, SOARES; SECCHI, 2003) em conjunto com o algoritmo de ponto interior IPOPT (WÄTCHER; BIEGLER, 2006). O modelo obtido através dessa otimização foi comparado com os dados experimentais para avaliar a qualidade do ajuste e, então foi utilizado no modelo matemático de permeação de gases, apresentado nos itens a seguir.

3.2.2 Cálculo da Fugacidade

Pelo fato de esse trabalho estudar a separação do gás natural a elevadas pressões e a temperatura ambiente, a Lei dos Gases Ideais, a qual prevê o comportamento de gases a baixas pressões e altas temperaturas, não é suficientemente acurada. Assim, para calcular a fugacidade dos pontos experimentais e aplicar nas Equações 3.4 e 3.5, utilizou-se a Equação de Estado de Peng-Robinson. Por oferecer bons resultados, essa equação é amplamente empregada na indústria do gás natural (KRAUSE, 2010).

Os cálculos bem como os parâmetros utilizados para o cálculo da fugacidade encontram-se no Apêndice B.

3.3 Modelagem do Sistema

As equações do modelo matemático consideradas no processo de separação de dióxido de carbono do metano por permeação de gases com membranas, utilizadas neste trabalho, baseiam-se no trabalho de QI e HENSON (1996). Em sua pesquisa, os autores modificaram o modelo de PAN (1983), considerando que a vazão molar do retido é constante na direção de escoamento do permeado. O modelo original de PAN (1983), formado por um sistema algébrico-diferencial e por condições de contorno mistas, torna-se bastante custoso computacionalmente, principalmente quando utilizado em sistemas de otimização. A partir da hipótese simplificadora adotada por QI e HENSON

(1996), o sistema foi reduzido a um sistema de equações algébricas, permitindo que o sistema fosse resolvido de forma mais eficiente.

As principais hipóteses aplicadas ao equacionamento do sistema em análise são:

- A alimentação do gás é composta por uma mistura binária de CO_2/CH_4 ;
- As vazões do permeado e da corrente retida são representadas pelo escoamento em fluxo cruzado;
- A queda de pressão no lado da alimentação é desprezível;
- A queda de pressão no lado permeado é descrita pela equação de Hagen-Poiseuille;
- A resistência do suporte poroso ao escoamento de gás é desprezível;
- Não há mistura de fluxos de diferentes composições no suporte poroso;
- O efeito da curvatura é desprezível, uma vez que a altura dos canais de permeação é muito menor do que o raio do módulo de membrana em espiral.

No estudo de QI e HENSON (1996) considerou-se que a permeabilidade da membrana independe da pressão e da composição. Todavia, esse parâmetro é fortemente influenciado pelas condições operacionais, afetando, conseqüentemente, a otimização do número de módulos de permeadores e o projeto da planta de processamento de gás natural. No presente trabalho, contudo, foi utilizada a equação de permeância desenvolvida na Seção 3.2 deste capítulo para retratar o sistema de separação de gases de forma mais acurada.

No entanto, para que a hipótese de permeabilidade variável pudesse ser adotada, foi necessário considerar a variação da composição do concentrado no módulo da membrana. Desse modo, foram admitidos pequenos elementos de área, mantendo o comprimento fixo e variando apenas a largura da membrana, dentro dos quais as condições de alimentação e a permeabilidade puderam ser consideradas constantes.

A Figura 3.4 ilustra as correntes de alimentação, de concentrado, de permeado e suas respectivas composições, em uma folha de membrana utilizada no módulo em configuração espiral.

$$\frac{dp^2}{dl} = \frac{-2 R_g T \mu V}{W d_m B} \quad \text{Equação 3.9}$$

Em que: R_g é a constante universal dos gases em $\text{m}^3 \text{ Pa/kg mol K}$, T é a temperatura do sistema em K, μ é a viscosidade em Pa s, V é a vazão do permeado em mol/s, W é a largura da folha de membrana (m), d_m é a espessura da membrana (m) e B é a permeabilidade do material espaçador dentro do módulo de membranas (m^2). O balanço de massa para dois componentes 1 e 2, através da membrana, é dado por:

$$\frac{d(Ux)}{dw} = -A \frac{Q_1}{d_m} (Px - py') \quad \text{Equação 3.10}$$

$$\frac{d[U(1-x)]}{dw} = -A \frac{Q_2}{d_m} (P(1-x) - p(1-y')) \quad \text{Equação 3.11}$$

Em que U é a vazão de gás, no lado do concentrado, por unidade de folha de membrana, em mol/s, A é a área de permeação, em m^2 , Q_1 é a permeabilidade do componente mais permeável, em mol/ m s Pa, Q_2 é a permeabilidade do componente menos permeável, em mol/ m s Pa, P é a pressão da corrente de alimentação, em Pa, p é a pressão da corrente de permeado, em Pa e w é a largura da membrana, medida a partir da entrada do módulo até o ponto de interesse.

A fração volumétrica do componente i deixando a superfície da membrana é igual à fração molar do mesmo componente, no fluxo de permeado através da membrana e é expressa por:

$$\frac{d(Ux_i)}{dU} = y_i' \quad \text{Equação 3.12}$$

O fluxo de dois componentes, na direção de escoamento do permeado, é dado por:

$$\frac{dV}{dl} = u_f - u_r \quad \text{Equação 3.13}$$

$$\frac{d(Vy)}{dl} = u_f x_f - u_r x_r \quad \text{Equação 3.14}$$

Em que u_f é a vazão de gás na alimentação, por unidade de comprimento da membrana, dada em mol/s m, u_r é a vazão de gás no concentrado, por unidade de comprimento da membrana, dada em mol/ s m e l é o comprimento da membrana, medido da extremidade fechada da membrana até o ponto de interesse.

Pela Equação 3.11, tem-se:

$$\frac{d(U - Ux)}{dw} = \frac{dU}{dw} - \frac{d(Ux)}{dw} \quad \text{Equação 3.15}$$

Reescrevendo a Equação 3.12 como $dU = \frac{d(Ux)}{y'}$ e substituindo na Equação 3.15, tem-se:

$$\frac{d(U - Ux)}{dw} = \frac{d(Ux)}{y' dw} - \frac{d(Ux)}{dw} = \left(\frac{1}{y'} - 1 \right) \frac{d(Ux)}{dw} \quad \text{Equação 3.16}$$

Com a Equação 3.16, as Equações 3.10 e 3.11 podem ser reescritas na formada Equação 3.17, que descreve a relação entre a fração molar local de CO₂ na alimentação (x) e a fração molar local de CO₂ no permeado (y'). A variável γ corresponde a razão de pressão, dada por $\frac{p}{p'}$.

$$\frac{y'}{1 - y'} = \frac{\alpha(x - \gamma y')}{1 - x - \gamma(1 - y')} \quad \text{Equação 3.17}$$

A Equação 3.17 também pode ser expressa por:

$$y' = \frac{1 + (\alpha - 1)(\gamma + x) - \sqrt{[1 + (\alpha - 1)(\gamma + x)]^2 - 4\gamma\alpha(\alpha - 1)}}{2\gamma(\alpha - 1)} \quad \text{Equação 3.18}$$

As Equações 3.10 e 3.11 são integradas na direção w , mantendo as pressões constantes. A solução é dada pela Equação 3.19:

$$2W \left(\frac{Q_2}{d} \right) \left(\frac{P}{u_f} \right) = \frac{1}{\alpha(1-\gamma)} \left\{ \alpha - (\alpha - 1)y'_f - [\alpha - (\alpha - 1)y'_r] \left(\frac{u_r}{u_f} \right) \right. \\ \left. (\alpha - 1) \int_{y'_f}^{y'_r} \left(\frac{u}{u_f} \right)_{\gamma} dy' \right\} \quad \text{Equação 3.19}$$

As Equações 3.9, 3.13 e 3.14 escritas na forma adimensional são dadas por:

$$\frac{d\gamma^2}{dh} = -C_{adim} \left(\frac{\mu}{\mu_b} \right) \theta \quad \text{Equação 3.20}$$

$$\frac{d(\theta y)}{dh} = x_f - x_r \left(\frac{u_r}{u_f} \right) \quad \text{Equação 3.21}$$

$$\frac{d\theta}{dh} = 1 - \frac{u_r}{u_f} \quad \text{Equação 3.22}$$

A Equação 3.23 apresenta a variação da pressão adimensional do permeado (γ^2) com relação ao comprimento adimensional da membrana (h).

$$\gamma^2 = \gamma_0^2 + \frac{1}{2} C_{adim} \left(1 - \frac{u_r}{u_f} \right) (1 - h^2) \quad \text{Equação 3.23}$$

Em que γ_0^2 é a razão entre a pressão do permeado e da alimentação na saída do módulo, u_r é a vazão de gás do concentrado por unidade de membrana (mol/ s m) e u_f é a vazão de gás da alimentação por unidade de membrana (mol/ s m).

C_{adim} é a constante de adimensionamento dada por:

$$C_{adim} = \frac{2 R_g T \mu_{mix} L U_f}{W d_m B P^2} = C'' \frac{U_f}{A P^2} \quad \text{Equação 3.24}$$

Em que: R_g é a constante universal dos gases ($\text{m}^3 \text{ Pa/kg mol K}$), T é a temperatura do sistema em K, μ_{mix} é a viscosidade da mistura gasosa (Pa s), L é o comprimento da folha de membrana (m), U_f é a vazão molar de gás de alimentação por folha de membrana dada em mol/s, W é a largura da folha de membrana (m), d_m é a espessura da membrana (m), B é a permeabilidade do material espaçador dentro do módulo de membranas (m^2), P é a pressão de alimentação do sistema em Pa, C'' é um parâmetro que depende das propriedades da membrana ($\text{MPa}^2 \text{ m}^2 \text{ s/mol}$) e A é a área da membrana (m^2).

O efeito da concentração molar local do permeado na saída do concentrado (y_r) na vazão de alimentação por unidade de membrana (u_r) é dado por:

$$\frac{u}{u_f} = \left(\frac{y'}{y'_f}\right)^a \left(\frac{1-y'}{1-y'_f}\right)^b \left(\frac{\alpha - (\alpha-1)y'}{\alpha - (\alpha-1)y'_f}\right) \quad \text{Equação 3.25}$$

Em que y'_f é a concentração molar local do permeado na região de entrada do retentado, $a = \frac{\gamma(\alpha-1)+1}{(\alpha-1)(1-\gamma)}$ e $b = \frac{\gamma(\alpha-1)-\alpha}{(\alpha-1)(1-\gamma)}$.

O fator de permeação adimensional é definidor por:

$$R = \frac{2WQ_2P}{d_m u_f} = \frac{2WLQ_2P}{d_m U_f} = \frac{2WL\mathbb{P}_2P}{U_f} = \frac{A\mathbb{P}_2P}{U_f} \quad \text{Equação 3.26}$$

Em que Q_2 é a permeabilidade do componente menos permeável (mol/m s Pa), d_m é a espessura da camada seletiva da membrana (m) e $\mathbb{P}_2 = \frac{Q_2}{d}$.

Por fim, a relação entre o fator de permeação adimensional e a concentração local do permeado é dada pela Equação 3.27.

$$R = \frac{1}{\alpha(1-\gamma)} \{ \alpha - (\alpha-1)y'_f - [\alpha - (\alpha-1)y'_r] \Phi(\gamma, y'_r) - (\alpha-1)I(\gamma, y'_r) \} \quad \text{Equação 3.27}$$

Em que:

$$I(\gamma, y'_r) \equiv \int_{y'_f}^{y'_r} \left(\frac{u_r}{u_f}\right)_{\gamma} = \int_{y'_f}^{y'_r} \Phi_{\gamma}(y') dy';$$

$$\frac{u_r}{u_f} = \Phi(\gamma, y'_r);$$

$$\phi(\gamma, y') \equiv \left(\frac{y'}{y'_f}\right)^a \left(\frac{1-y'}{1-y'_f}\right)^b \left(\frac{\alpha-(\alpha-1)y'}{\alpha-(\alpha-1)y'_f}\right);$$

A variável $\phi_\gamma(y')$ indica que a integração foi realizada a pressão constante e adotou-se que $\phi_\gamma(y'_f) = 1$. Assim como no artigo de QI e HENSON (1996), a integral apresentada na Equação 3.27 foi solucionada de forma aproximada utilizando o método da quadratura Gaussiana. A avaliação do número de pontos de quadratura necessários para garantir a acurácia do método é mostrada no Apêndice E. Vale ressaltar que QI e HENSON (1996) utilizaram apenas um ponto de quadratura. A mudança de variável realizada para aplicar o método de quadratura Gaussiana é apresentada a seguir:

$$\xi \equiv \frac{y' - y'_f}{y'_r - y'_f} \quad \text{Equação 3.28}$$

Então, a integral é dada por:

$$I(\gamma, y'_r) = (y'_r - y'_f) \int_0^1 \phi_\gamma(\xi) d\xi \cong (y'_r - y'_f) \sum_{j=1}^N \phi_\gamma(y'_j) w_j \quad \text{Equação 3.29}$$

Em que N é o número de pontos de quadratura, w_j são os pesos da quadratura, ξ_j são as abcissas da quadratura e $y'_j = y'_f + \xi_j(y'_r - y'_f)$. Para solução dessa integral, foram utilizados três pontos de quadratura.

As Equações 3.23 e 3.29 foram resolvidas simultaneamente através do algoritmo *fsolve* do *software* MATLAB 2014b e a Equação 3.16, nas condições da alimentação, foi rearranjada, conforme exibido abaixo:

$$y_f = \frac{1+(\alpha-1)(\gamma+x_f) - \sqrt{[1+(\alpha-1)(\gamma+x_f)]^2 - 4\gamma\alpha(\alpha-1)x_f}}{2\gamma(\alpha-1)} \quad \text{Equação 3.30}$$

A concentração local do resíduo na saída (x_r) também foi calculada pela Equação 3.16, através do valor obtido para y_r . Essa equação nesse caso das condições na saída, torna-se:

$$x_r = \frac{1 + \gamma(\alpha - 1)(1 - y_r')}{y_r' + \alpha(1 - y_r')} y_r' \quad \text{Equação 3.31}$$

A vazão adimensional de saída do permeado é dada pela Equação 3.32.

$$\theta_0 = 1 - \int_0^1 \frac{u_r}{u_f} dh \cong 1 - \sum_{i=1}^M \frac{u_r(h_i)}{u_f} w_i \quad \text{Equação 3.32}$$

A integral da Equação 3.32 também foi solucionada de forma aproximada utilizando o método da quadratura Gaussiana. Nesse caso, M é o número de pontos de quadratura utilizados para resolver essa integral (M = 5).

A composição de saída do permeado é dada por:

$$y_0 = \int_0^1 y_a' dh \cong \sum_{i=1}^M y_a'(h_i) w_i \quad \text{Equação 3.33}$$

Em que y_a' é a concentração molar média na largura da membrana, para um elemento diferencial de membrana e é dado por:

$$y_a' = \frac{x_f - x_r \frac{u_r}{u_f}}{1 - \frac{u_r}{u_f}} \quad \text{Equação 3.34}$$

A vazão adimensional da corrente de concentrado (η_0) e a sua concentração (x_0) são dadas por:

$$\eta_0 = 1 - \theta_0 \quad \text{Equação 3.35}$$

$$x_0 = \frac{x_f - \theta_0 y_0}{1 - \theta_0} \quad \text{Equação 3.36}$$

As composições e as vazões do concentrado e do permeado foram utilizadas para determinar a configuração ótima dos módulos de membrana.

O modelo, implementado em MATLAB, foi comparado com os dados obtidos por QI e HENSON (1996). Além disso, foi analisado o efeito da composição de alimentação (x_f), da pressão de saída do permeado (γ_0) e da seletividade (α) na composição e na vazão de saída do concentrado. As primeiras análises foram feitas considerando permeabilidade constante para verificar a qualidade da implementação do modelo. Os parâmetros utilizados nos estudos de caso de QI e HENSON (1996) são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Valores dos parâmetros para o estudo de caso de QI e HENSON (1996)

Parâmetro	Valor
x_f	0,2
γ_0	0,05
α	20
C	0,1
R	0,1

Em seguida, foram feitas simulações considerando a permeabilidade como uma função da composição local do concentrado e da pressão de alimentação. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles obtidos a partir de valores médios de permeabilidade. Na segunda fase da simulação, os valores de permeabilidade utilizados foram os maiores valores obtidos experimentalmente e correspondem a 2,41 GPU para o metano e 52,80 GPU para o dióxido de carbono. Os valores dos demais parâmetros empregados são expostos na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Valores dos parâmetros para a comparação dos modelos com permeabilidade constante e variável

Parâmetro	Valor
x_f	0,45
γ_0	0,03
α	21,91

3.4 Otimização de módulos de membrana em espiral

Usualmente, não é possível atingir as especificações desejadas para o produto com apenas um módulo de membrana. Por esse motivo, costuma-se usar um conjunto de módulos, também denominados estágios, em série ou em paralelo. Nessas configurações, o permeado ou o concentrado podem ser utilizados como corrente de alimentação do próximo módulo. Além disso, podem existir correntes de reciclo para aumentar a eficiência do sistema. Desse modo, a otimização é necessária para determinar a área ótima em cada um dos permeadores e a configuração mais lucrativa.

Neste trabalho, foi utilizada a programação não linear proposta por QI e HENSON (1998a) para separação do dióxido de carbono do metano, por permeação de gases. O método numérico aplicado para solução do problema de otimização foi o Método do Ponto Interior, apresentado na Seção 3.2.1 deste capítulo.

O objetivo da otimização proposta foi reduzir o custo anual do processamento de gás natural sujeito às condições operacionais, aos balanços de massa para cada um dos misturadores e divisores de correntes, às restrições de não negatividade e às equações do modelo de cada módulo de membrana. Tanto as restrições operacionais quanto as restrições de não negatividade limitaram a região de busca utilizado no processo de otimização do Método do Ponto Interior.

As restrições operacionais aplicadas foram:

$$x_{0p} \leq 0,02 \quad \text{Restrição I}$$

$$p_{0,n} \geq 0,105 \text{ MPa} \quad \text{Restrição II}$$

A primeira restrição refere-se à composição do concentrado na saída do permeador que fornecerá o gás natural como produto. Apesar de a Resolução ANP nº 16/08 especificar a composição máxima de CO₂ no gás natural como 3%, países como Canadá e Estados Unidos especificam que a concentração de dióxido de carbono no gás natural não ultrapasse 2% molar (TransCanada, 2016). Assim, neste trabalho foi adotada a especificação mais rigorosa.

Já a segunda restrição diz respeito à pressão de saída do permeado em cada um dos módulos. De modo a evitar que a planta trabalhe com pressões negativas a pressão na qual a corrente de permeado deve ser recolhida não deve ser inferior a 0,105 MPa.

Além das restrições operacionais, foram adotadas restrições de não negatividade, conforme exposto a seguir:

$$U_{0,n}, U_{f,n}, V_{0,n}, p_{0,n}, A_n, R_n, C_n \geq 0$$

$$0 \leq x_{f,n}, x_{0,n}, y_{0,n}, y'_{f,n}, y'_{r,n}, y'_{j,n}, x'_{r,n} \leq 1$$

$$0 \leq \theta_{0,n}, \gamma_{0,n}, \gamma_n, \phi_{r,n}, \phi_{j,n} \leq 1$$

$$n = 1,2,3; e j = 1,2,3.$$

Para fins de comparação, o modelo de separação exposto na Seção 3.3 deste capítulo, utilizando a hipótese de permeabilidade constante foi denominado Modelo Original, já o modelo que considera as variações da permeabilidade foi denominado de Modelo Modificado.

Os trabalhos de LABABIDI *et al.* (1996), SCHOLZ *et al.* (2015) e OHS *et al.*, (2016) mostraram que o fator que mais influencia no custo da planta é a área, por esse motivo, neste trabalho essa variável foi utilizada como variável de otimização.

A função objetivo correspondente ao custo da planta e os parâmetros operacionais e econômicos, exceto os valores de permeância, seletividade e composição de alimentação, foram retirados de QI e HENSON (1998a), baseada nos trabalhos de SPILLMAN *et al.* (1988), BABCOCK *et al.* (1988), LEE e FELDKIRCHNER (1993) e LEE *et al.* (1995). A Tabela 3.5 exibe os valores utilizados.

Tabela 3.5 – Parâmetros utilizados nos problemas de otimização

Parâmetros operacionais e econômicos			
Condições Operacionais	Capacidade de processamento de gás natural	$U_{f,0}$	10 mol/s
	Tempo de trabalho	t_{wk}	300 dias/ano
	Temperatura	T	40° C
	Pressão do permeado no produto	p_0	0,105 MPa
	Composição de alimentação	$x_{f,0}$	0,45
Requisitos Operacionais	Composição de saída do concentrado	x_0	$\leq 0,02$ molar
	Pressão de saída do permeado no estágio n	$p_{0,n}$	$\geq 0,105$ MPa
	Permeância do CO ₂	P_1	52,80 GPU
	Permeância do CH ₄	P_2	2,41 GPU

continua

	Seletividade	α	21,91
	Parâmetro de pressão	C''	9,32 MPa ² m ² s/mol
	Armazenamento da membrana	f_{mh}	200 \$/m ² membrana
Investimento	Potência dos compressores	f_{cp}	1000 \$/kW
	Eficiência dos compressores	η_{cp}	70%
	Capital de giro	f_{wk}	10% do investimento fixo
	Custo do capital	f_{cc}	27% ao ano
	Substituição da membrana	f_{mr}	90 \$/m ²
Despesas Operacionais	Tempo de duração da membrana	t_m	3 anos
	Custos de manutenção	f_{mt}	5% do investimento fixo
	Valor de venda do gás bruto	f_{hv}	43 MJ/m ³

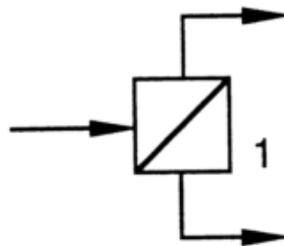
De acordo com a revisão da literatura, para o processamento de gás natural, geralmente são utilizadas configurações com dois e três estágios. Neste trabalho, foram analisadas sete estruturas propostas por QI e HENSON (1998a). Elas são ilustradas juntamente com a formulação da Função Objetivo para cada um dos casos.

A Função Objetivo representa o custo anual do processo e é dada por:

$$F_{obj} = \frac{[f_{cc}(1 + f_{wk})F_{fc} + F_{mr} + f_{mt}F_{fc} + F_{ut} + F_{pl}]}{U_{f,0}t_{wk}} \quad \text{Equação 3.37}$$

As variáveis da Equação 3.37 são mostradas para cada um dos casos estudados a seguir.

- Configuração A (único estágio):



$$F_{fc} = f_{mh}A_1$$

Investimento Fixo

$$F_{mr} = \frac{f_{mr}}{t_m}A_1$$

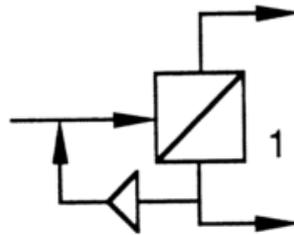
Custo de Substituição da Membrana

$$F_{pl} = f_{sg}t_{wk} \frac{V_{0,1}(1 - y_{01})}{(1 - x_{01})}$$

Custo da perda de gás

Como na Configuração A não existe compressor, o Custo de Utilidades (F_{ut}) é zero.

- Configuração B (único estágio com reciclo):



$$F_{fc} = f_{mh}A_1 + \frac{f_{cp}W_{cp}}{\eta_{cp}}$$

Investimento Fixo

$$F_{mr} = \frac{f_{mr}}{t_m}A_1$$

Custo de Substituição da Membrana

$$F_{pl} = f_{sg}t_{wk} \frac{V_{0,1}(1 - y_{01})}{(1 - x_{01})}$$

Custo da Perda de Gás

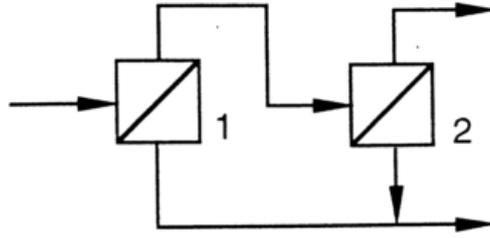
$$F_{ut} = \frac{f_{sg}t_{wk}W_{cp}}{f_{hv}\eta_{cp}}$$

Custo de Utilidades

$$W_{cp} = R_gTV_{0,1} \ln\left(\frac{P}{p_{01}}\right)$$

Potência do Compressor

- Configuração C (dois estágios):



$$F_{fc} = f_{mh}(A_1 + A_2)$$

Investimento Fixo

$$F_{mr} = \frac{f_{mr}}{t_m}(A_1 + A_2)$$

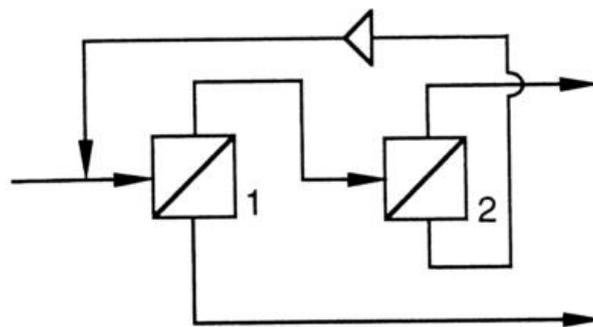
Custo de Substituição da Membrana

$$F_{pl} = f_{sg}t_{wk} \frac{V_{0,1}(1 - y_{01}) + V_{0,2}(1 - y_{02})}{(1 - x_{02})}$$

Custo da perda de gás

Como na Configuração C não existe compressor, o Custo de Utilidades (F_{ut}) é zero.

- Configuração D (dois estágios com reciclo no permeado):



$$F_{fc} = f_{mh}(A_1 + A_2) + \frac{f_{cp}W_{cp}}{\eta_{cp}}$$

Investimento Fixo

$$F_{mr} = \frac{f_{mr}}{t_m}(A_1 + A_2)$$

Custo de Substituição da Membrana

$$F_{pl} = f_{sg} t_{wk} \frac{V_{0,1}(1 - y_{01}) + V_{0,2}(1 - y_{02})}{(1 - x_{02})}$$

Custo da perda de gás

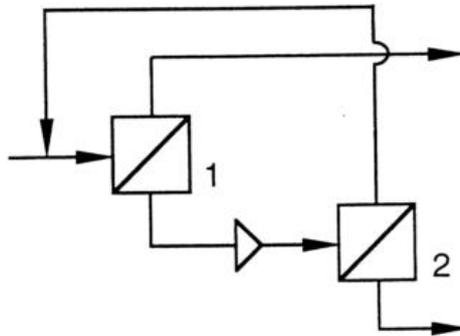
$$F_{ut} = \frac{f_{sg} t_{wk} W_{cp}}{f_{hv} \eta_{cp}}$$

Custo de Utilidades

$$W_{cp} = R_g T V_{0,2} \ln \left(\frac{P}{p_{02}} \right)$$

Potência do Compressor

- Configuração E (dois estágios com reciclo no retido):



$$F_{fc} = f_{mh} (A_1 + A_2) + \frac{f_{cp} W_{cp}}{\eta_{cp}}$$

Investimento Fixo

$$F_{mr} = \frac{f_{mr}}{t_m} (A_1 + A_2)$$

Custo de Substituição da Membrana

$$F_{pl} = f_{sg} t_{wk} \frac{V_{0,2}(1 - y_{02})}{(1 - x_{02})}$$

Custo da perda de gás

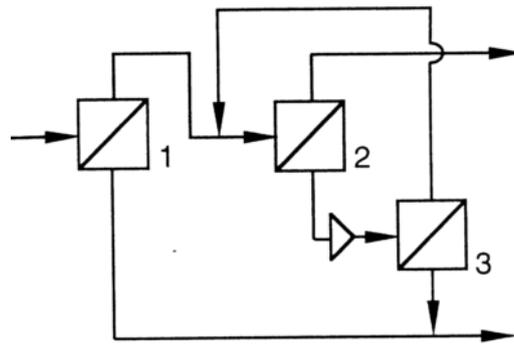
$$F_{ut} = \frac{f_{sg} t_{wk} W_{cp}}{f_{hv} \eta_{cp}}$$

Custo de Utilidades

$$W_{cp} = R_g T V_{0,1} \ln \left(\frac{P}{p_{01}} \right)$$

Potência do Compressor

- Configuração F (três estágios com reciclo no retido):



$$F_{fc} = f_{mh}(A_1 + A_2 + A_3) + \frac{f_{cp}W_{cp}}{\eta_{cp}}$$

Investimento Fixo

$$F_{mr} = \frac{f_{mr}}{t_m}(A_1 + A_2 + A_3)$$

Custo de Substituição da Membrana

$$F_{pl} = f_{sg}t_{wk} \frac{V_{0,1}(1 - y_{01}) + V_{0,3}(1 - y_{03})}{(1 - x_{02})}$$

Custo da perda de gás

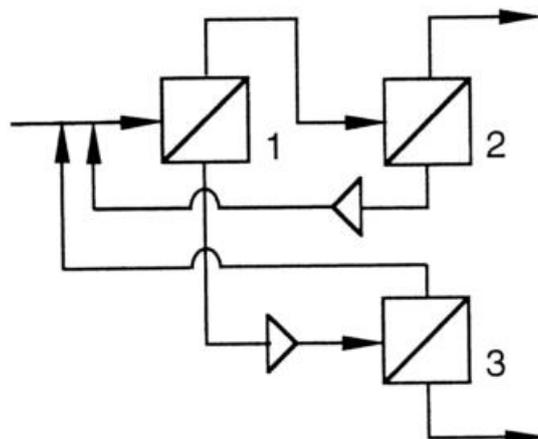
$$F_{ut} = \frac{f_{sg}t_{wk}W_{cp}}{f_{hv}\eta_{cp}}$$

Custo de Utilidades

$$W_{cp} = R_gTV_{0,2}\ln\left(\frac{P}{p_{02}}\right)$$

Potência do Compressor

- Configuração G (três estágios com reciclo no permeado e no retido):



$$F_{fc} = f_{mh}(A_1 + A_2 + A_3) + \frac{f_{cp}W_{cp}}{\eta_{cp}}$$

Investimento Fixo

$$F_{mr} = \frac{f_{mr}}{t_m}(A_1 + A_2 + A_3)$$

Custo de Substituição da Membrana

$$F_{pl} = f_{sg}t_{wk} \frac{V_{0,3}(1 - y_{03})}{(1 - x_{02})}$$

Custo da perda de gás

$$F_{ut} = \frac{f_{sg}t_{wk}W_{cp}}{f_{hv}\eta_{cp}}$$

Custo de Utilidades

$$W_{cp} = R_g T \left[V_{0,1} \ln \left(\frac{P}{p_{01}} \right) + V_{0,2} \ln \left(\frac{P}{p_{02}} \right) \right]$$

Potência do Compressor

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos pelos experimentos de permeação de gases, bem como o ajuste à função de permeância. Além disso, o comportamento das variáveis de processo do Modelo Modificado implementado são comparadas com o Modelo Original.

4.1 Resultados Experimentais

4.1.1 Ensaio de Permeação

Os experimentos de permeação de gases, feitos em triplicatas para cada uma das diferentes condições experimentais, geraram curvas de aumento de pressão do permeado em função do tempo. A partir da Equação 3.2, exposta no Capítulo III deste trabalho, foram obtidas curvas de permeância em função da diferença de pressão transmembrana aplicada.

A Figura 4.1 apresenta o comportamento da permeância do CH₄ puro em função da diferença de pressão transmembrana aplicada no ensaio de permeação. Pode-se observar que o aumento da força motriz não alterou de forma significativa os valores de permeância, confirmando que não ocorre o inchamento do polímero por esse gás, desse modo o metano não é um agente plastificante para a membrana de acetato de celulose. Além disso, nota-se que os valores de permeância foram baixos, inferiores a 1 GPU, pelo fato de a membrana utilizada não ser seletiva ao CH₄.

Ademais, verifica-se que em pressões mais baixas (100 kPa e 200 kPa) os desvios padrões experimentais, calculados entre os pontos obtidos sob as mesmas condições experimentais, foram mais significativos do que em pressões maiores. Tal fato pode ser justificado pela menor acurácia da válvula controladora de pressão para pressões menores.

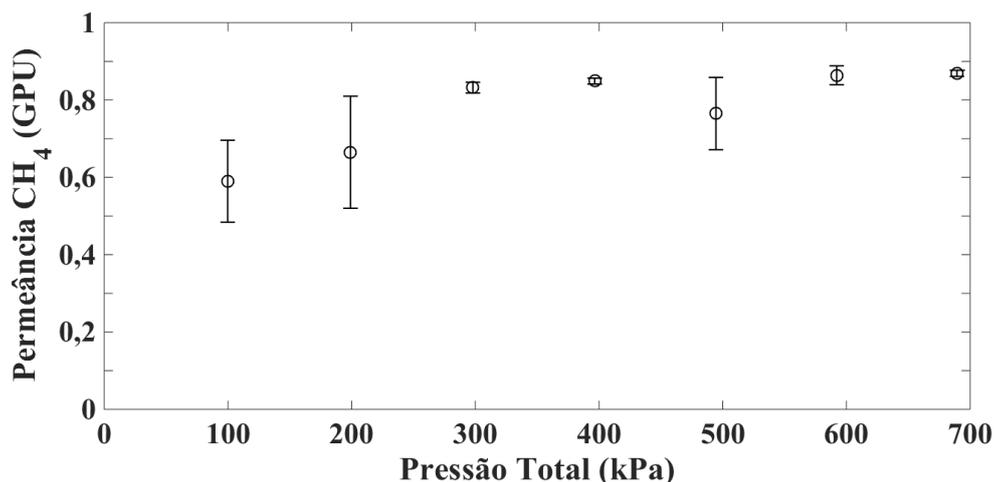


Figura 4.1 - Permeância do CH₄ puro para membrana de acetato de celulose.

A seguir, estudou-se o efeito da mistura de dióxido de carbono e metano nos valores de permeância desse último componente. Na Figura 4.2 é possível constatar que uma tendência de aumento da permeância do CH₄, a partir da 1.200 kPa de fugacidade de CO₂. Esse efeito é explicado pelo fenômeno da plastificação da membrana pelo CO₂, no qual ocorre alteração da estrutura química da membrana, aumentando a mobilidade segmental da cadeia polimérica e o volume livre no polímero. Assim a capacidade adsortiva torna-se maior e os valores de permeância do metano aumentam.

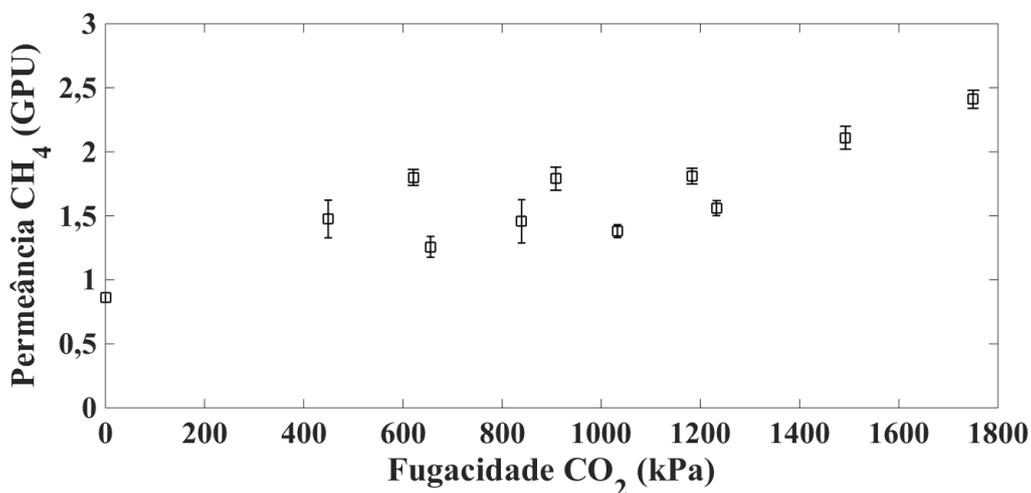


Figura 4.2 - Análise do efeito da fugacidade do CO₂ na permeância de CH₄.

Nas Figuras 4.3 e 4.4 são mostradas a permeância do CO₂ puro e os efeitos da presença de um componente menos permeável, o metano, na permeância.

Comparativamente com a permeância de CH₄, os valores de permeância do CO₂ mostraram-se bastante superiores. Desse modo, confirma-se que a membrana é seletiva

ao CO₂ e é adequada para aplicação na separação da mistura binária estudada neste trabalho.

As curvas ilustradas nas Figuras 4.3 e 4.4 também exibem o comportamento crescente da permeância do CO₂ com a pressão. Diferentemente das membranas isotrópicas, nas quais as curvas de permeabilidade em função da pressão passam por um mínimo, as membranas assimétricas possuem como característica o comportamento assintótico crescente quando ocorre a plastificação (ADEWOLE *et al.*, 2015; SABERI *et al.*, 2016; VISSER *et al.*, 2005). Adicionalmente, a plastificação é um efeito dependente da pressão, tornando-se mais expressivo com o aumento da pressão.

Na Figura 4.3 são apresentados os valores de permeância, em função da pressão total da alimentação, obtidos pelos ensaios de permeação com CO₂ puro.

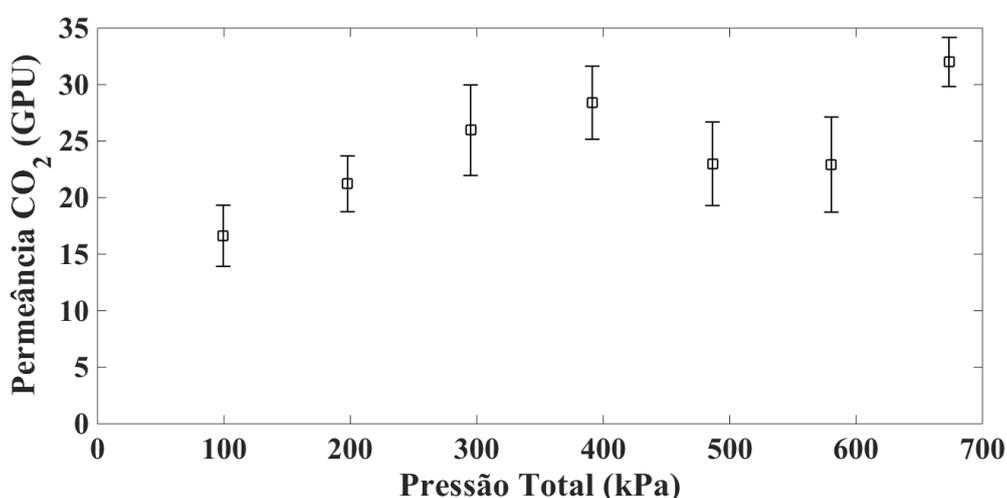


Figura 4.3 - Permeância do CO₂ puro para membrana de acetato de celulose.

Na Figura 4.4, ilustram-se os valores de permeância, em função da fugacidade, para os experimentos puros, juntamente com os resultados de permeância obtidos nas permeações das misturas. Verifica-se que para os ensaios com o gás puro, a permeância é mais sensível a alterações na fugacidade de CO₂. Nos experimentos com as misturas gasosas, nota-se que o crescimento da permeância em função da fugacidade é menor, a devido à sorção competitiva. Adicionalmente, a redução da força motriz, causada pela menor fração molar de CO₂ na mistura, também diminuiu a sua permeância (ETTOUNEY *et al.*, 1995).

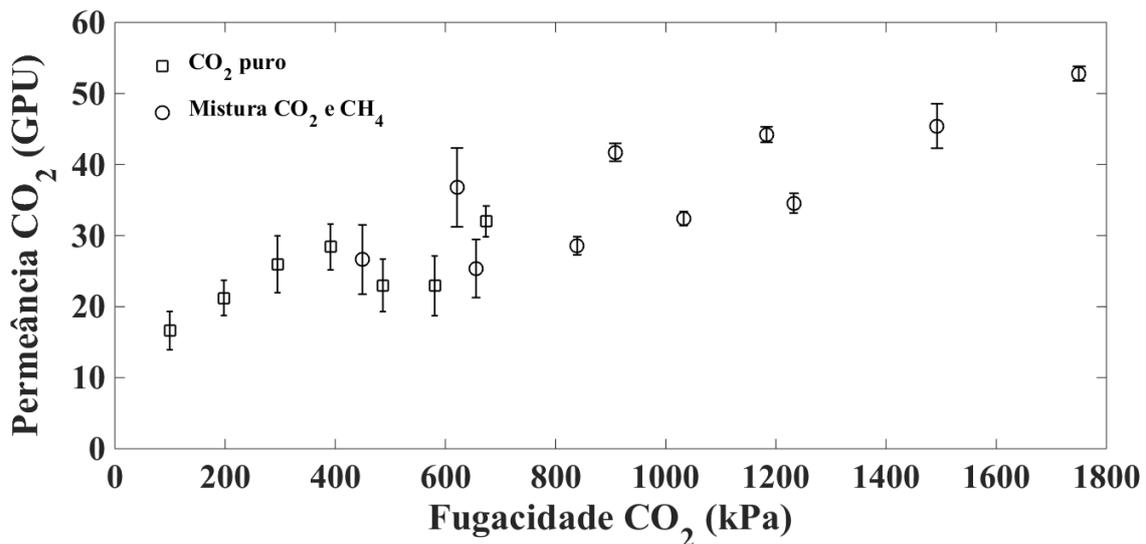


Figura 4.4 - Análise do efeito de mistura na permeância de CO₂.

Além de reduzir a força motriz do dióxido de carbono, o metano também diminui o coeficiente de solubilidade do CO₂ na matriz polimérica, tendo como consequência a menor sorção do CO₂ no polímero. Assim, a sorção competitiva também é responsável pela ligeira redução do efeito de plastificação na membrana (VISSER *et al.*, 2005).

Apesar de a sorção competitiva reduzir o coeficiente de solubilidade, percebe-se que a permeância aumenta com a pressão. Esse aumento é motivado pela plastificação, em que ocorre o aumento do coeficiente de difusividade. Como exposto no Capítulo II, a permeância é dependente tanto da solubilidade quanto da difusividade. Dessa maneira, o aumento do coeficiente de difusividade supera a diminuição do coeficiente de solubilidade, fazendo com que o efeito global da pressão na permeância seja de aumento (SABERI *et al.*, 2016).

A seletividade é definida como a razão entre as permeâncias do CO₂ e do CH₄. SABERI *et al.* (2016) reportou o aumento da seletividade de misturas concentradas em CO₂ com o aumento da fugacidade. Na Figura 4.5, exibe-se a variação da seletividade em função da fugacidade de CO₂, para os experimentos de permeação com as misturas gasosas. O valor de seletividade equivalente ao ponto de fugacidade zero ($f_{CO_2} = 0$), corresponde à média dos valores calculados para a seletividade ideal. Observa-se que nos experimentos realizados com as misturas houve um ligeiro aumento na seletividade, confirmando a mesma tendência. Com o aumento da fugacidade, o polímero torna-se mais inchado pelo dióxido de carbono, então há aumento da permeância do CO₂ e do

CH₄. Pode-se perceber, porém, que o acréscimo de permeabilidade é maior para o dióxido de carbono, justificando o aumento da seletividade com a fugacidade.

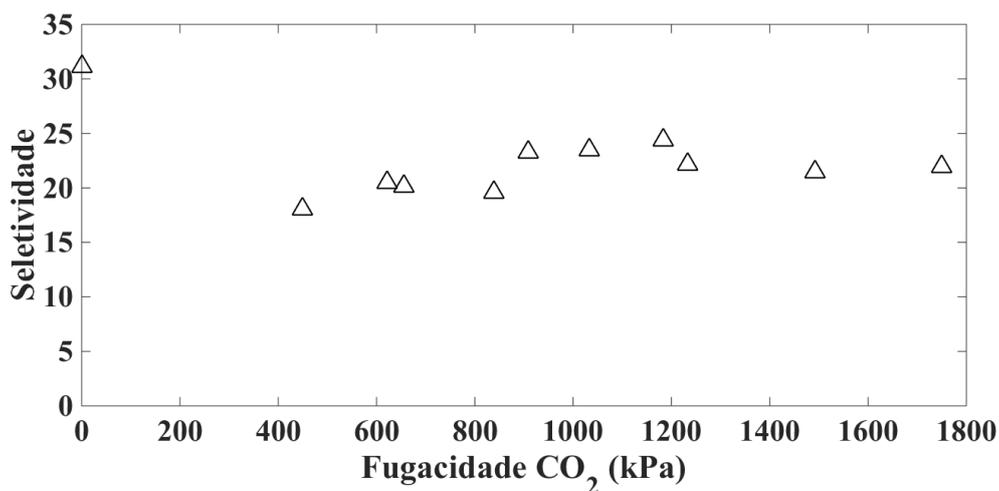


Figura 4.5 – Influência da pressão e da composição na seletividade.

A seletividade ideal é dada pela razão entre as permeabilidades dos componentes puros. Observa-se na Figura 4.6 um ligeiro aumento da seletividade ideal com a pressão. Como na permeação do gás CO₂ puro ocorre o aumento da permeância pela plastificação e a permeância do CH₄ puro mantém-se praticamente constante, esse aumento de seletividade é justificado. Os maiores valores de seletividade ideal, quando comparada à seletividade de mistura, também foram reportados no trabalho de CERVEIRA (2016).

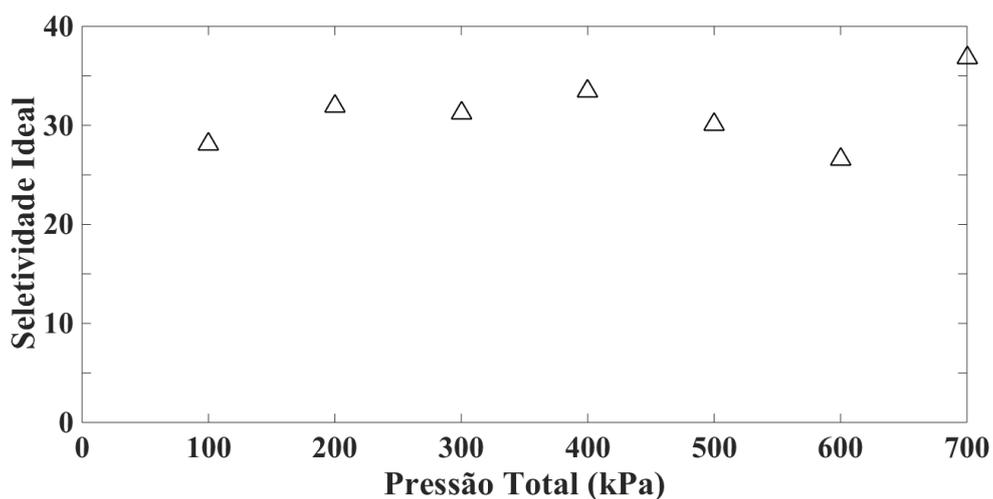


Figura 4.6 - Variação da seletividade ideal em função da pressão de alimentação.

A partir da análise das Figuras 4.1 a 4.6 observa-se que o comportamento da seletividade e da permeância são influenciados pela mistura. A presença de um agente plastificante na mistura gasosa aumenta os coeficientes de permeabilidade dos dois

componentes. Por outro lado, a existência de outras substâncias na corrente de alimentação pode ocasionar a redução da permeabilidade devido à sorção competitiva. Dessa forma, a obtenção de uma equação de permeabilidade que considere a influência dos efeitos gerados por diferentes condições operacionais é de vital importância para evitar desvios da realidade.

Os desvios experimentais calculados foram inferiores a 20% e tem-se como principal fonte de erro a diferença de espessura da camada seletiva nas amostras de membrana utilizadas.

4.2 Calibração da Equação de Permeabilidade

A calibração das equações de permeância foi realizada pelo ajuste de dados experimentais de permeação, exibidos na Seção 4.1, ao modelo matemático proposto por SABERI *et al.* (2015).

Uma vez que os dados foram obtidos a partir da permeação em uma membrana assimétrica, os parâmetros foram estimados por unidade de espessura da camada seletiva. Por esse motivo, são apresentados os valores de $D_{0,i}/l$.

Para obtenção de boas estimativas iniciais, fez-se a otimização global por meio do algoritmo de Enxame de Partículas (PSO) (EBERHART; KENNEDY, 1995). Os resultados são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Estimativas iniciais obtidas pelo PSO

	β_i	F_i	$D_{0,i}/l$
CO₂	0,111	0,267	0,001
CH₄	0,058	0,0001	0,003

A etapa subsequente consistiu em estimar os parâmetros da Equação 3.4 para a função de permeabilidade de CO₂. A otimização local foi feita pelo algoritmo do Ponto Interior (IPOPT) utilizando as estimativas iniciais exibidas na Tabela 4.1. Os valores obtidos por essa estimação, bem como os intervalos de confiança e a significância dos parâmetros (teste t com 95% de confiabilidade) são apresentados na Tabela 4.2. Na Tabela 4.3 são reportados os resultados do ajuste, ou seja, o valor ótimo da função objetivo, o coeficiente de determinação do modelo e sua significância (teste F com 95% de confiabilidade).

Tabela 4.2 – Estimação de três parâmetros para a equação de permeância do CO₂ pelo algoritmo IPOPT (Estimação 1 para o CO₂)

	β_{CO_2}	F_{CO_2}	$D_{0,CO_2/l}$
CO₂	0,1104±0,0220	0,2667±0,6973	1,021×10 ⁻³ ±1,262×10 ⁻³
Significância	1	0,5743	0,8952

Tabela 4.3 – Resultados do ajuste para estimação de três parâmetros da equação de permeância do CO₂ (Equação 3.3)

F_{Obj}	R²	Significância
3,06	0,7095	0,9530

Os dados exibidos nas Tabelas 4.2 e 4.3 mostram que o ajuste dos dados experimentais ao modelo matemático não foi satisfatório, pois tanto o coeficiente de determinação (R²) foi baixo, quanto os valores dos intervalos de confiança para os parâmetros foram altos. Além disso, o parâmetro F_{CO₂} mostrou-se pouco significativo para o modelo. Assim, realizou-se nova estimativa, fixando-se o valor de F_{CO₂} no resultado obtido pela Estimação 1 para o CO₂.

Percebe-se pelas Tabelas 4.4 e 4.5 que os parâmetros estimados foram mais significativos do que na Estimação 1 para o CO₂. Além disso, seus intervalos de confiança foram menores. O valor da função objetivo minimizada foi idêntico ao obtido na estimação de três parâmetros e o R² foi ligeiramente superior, demonstrando que os dados ajustaram-se melhor ao modelo.

Tabela 4.4 - Estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO₂ pelo algoritmo IPOPT (Estimação 2 para o CO₂)

	β_{CO_2}	F_{CO_2}	$D_{0,CO_2/l}$
CO₂	0,1107±0,0209	0,2667	1,020×10 ⁻³ ±1,741×10 ⁻⁴
Significância	1	-	1

Tabela 4.5 - Resultados do ajuste para estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO₂ (Equação 3.3)

F_{Obj}	R²	Significância
3,06	0,7288	0,8827

Verificou-se ainda a influência da parcela referente à sorção parcial imobilizadora anulando-se o parâmetro F_{CO_2} e estimando os restantes. Apesar de ter se obtido elevada significância paramétrica e maior valor de R^2 , o valor da função objetivo foi maior do que nos casos anteriores de estimação. Assim, nesse cenário apresentado nas Tabelas 4.6 e 4.7, o modelo proposto teve um ajuste pior aos dados experimentais.

Tabela 4.6 - Estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO_2 pelo algoritmo IPOPT ($F_{CO_2}=0$) (Estimação 3 para o CO_2)

	β_{CO_2}	F_{CO_2}	$D_{0,CO_2/l}$
CO₂	0,116±0,0262	0	$1,846 \times 10^{-3} \pm 3,011 \times 10^{-4}$
Significância	1	-	1

Tabela 4.7 - Resultados do ajuste para Estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CO_2 ($F_{CO_2}=0$) (Equação 3.3)

F_{Obj}	R²	Significância
5,63	0,7293	0,8822

Concluiu-se que os valores mais adequados para os parâmetros da equação de permeância foram obtidos na Estimação 2 para o CO_2 . Na Tabela 4.8 comparam-se os valores presentes na literatura com os encontrados neste trabalho dentro do intervalo de confiança.

Tabela 4.8 – Comparação dos parâmetros do CO_2 estimados para membrana assimétrica de acetato de celulose com valores da literatura

	β_{CO_2}	F_{CO_2}	$D_{0,CO_2/l}$
Este trabalho	0,0898–0,1316	0,2667	$0,846 \times 10^{-3} - 1,194 \times 10^{-3}$
SABERI <i>et al.</i> (2016)	0,036–0,086	0,028–0,06	$2,931 \times 10^{-3} - 2,540 \times 10^{-2}$

O valor encontrado para o parâmetro $D_{0,i}/l$ foi próximo ao limite inferior dos valores da literatura. Por outro lado, o valor calculado para o parâmetro β_{CO_2} ficou próximo ao limite superior dos valores da literatura. Já o valor do parâmetro F_{CO_2} ficou longe do intervalo encontrado por SABERI *et al.* (2016), contudo, esse parâmetro apresentou efeito negligenciável no modelo utilizado.

De acordo com SABERI *et al.* (2016), os parâmetros estimados são fortemente dependentes da composição da corrente de alimentação. A maior fração de CH_4 na

mistura leva à redução do coeficiente de plastificação, β_{CO_2} , devido à sorção competitiva. Além disso, quanto menor o valor de $D_{0,i}/l$ mais intensos são os efeitos de plastificação.

A redução da solubilidade de CO_2 na permeação de gases, devido à presença de um segundo componente, também foi retratada no trabalho de SCHOLETS *et al.* (2011). Nas cavidades da matriz polimérica, os poros que antes eram ocupados somente por CO_2 , passam a ser ocupados também pelo CH_4 . Assim, a solubilidade do CO_2 na membrana diminui e, conseqüentemente, a permeância e a plastificação também.

Por fim, o parâmetro F_{CO_2} é inversamente proporcional à composição de CH_4 na alimentação, visto que há redução do coeficiente de difusividade devido à ocupação dos sítios de Langmuir pelas moléculas de CH_4 e pela redução da plastificação, que diminui a mobilidade da cadeia de polímeros.

Os maiores valores de β_{CO_2} e menores de $D_{0,\text{CO}_2}/l$ obtidos neste trabalho indicam que a membrana foi mais afetada pelo inchamento do que a comparação da literatura. O valor superior de F_{CO_2} corrobora essa hipótese, pois os efeitos de sorção competitiva foram menores e suprimiram menos a plastificação.

Destaca-se que os desvios entre esses valores também podem ser justificados pela utilização de dados da literatura para os parâmetros de sorção (k_D , C'_H , b). Apesar de eles terem sido reportados para a mesma temperatura em que os experimentos de permeação foram realizados, as condições de pressão não foram semelhantes.

Segundo KLOPFER e FLACONNÈCHE (2001), o aumento de pressão sobre a membrana pode causar compactação das cadeias poliméricas. Desse modo, os mecanismos de sorção e difusão são afetados pela pressão. Além disso, devido à presença do dióxido de carbono e a conseqüente plastificação da membrana, o volume livre das cadeias de polímero pode ser aumentado. Assim, os parâmetros de sorção podem sofrer variações de acordo com a concentração do agente de plastificação e a pressão do concentrado. Ademais, os efeitos de mistura também podem ser responsáveis por alguns desvios nos valores dos parâmetros de sorção.

Após a estimação dos parâmetros da equação de permeância do CO_2 , foi realizado o mesmo procedimento para o CH_4 . Os resultados da estimação dos três parâmetros da Equação 3.4 e a qualidade do ajuste são apresentados nas Tabelas 4.9 e 4.10.

As matrizes de covariância e de correlação para todas as estimações encontram-se no Apêndice D.

Tabela 4.9 - Estimaco de três parâmetros para a equaco de permeância do CH₄ pelo algoritmo IPOPT (Estimaco 1 para o CH₄)

	β_{CH_4}	F_{CH_4}	$D_{0,CH_4/l}$
CH₄	0,0540±0,0541	9,702×10 ⁻³ ±0,150	2,604×10 ⁻³ ±4,861×10 ⁻³
Significância	0,9498	0,1143	0,7382

Tabela 4.10 – Resultados para o ajuste de três parâmetros da equaco de permeância do CH₄ (Equaco 3.4)

F_{Obj}	R²	Significância
6,77	0,7268	0,9377

Do mesmo modo que na estimaco de parâmetros para o CO₂, o fator de imobilizaco mostrou-se pouco significativo para o CH₄. Então, repetiu-se a estimaco fixando-se esse valor e estimando os restantes, cujos resultados são apresentados nas Tabelas 4.11 e 4.12.

Tabela 4.11 - Estimaco de dois parâmetros para a equaco de permeância do CH₄ pelo algoritmo IPOPT (Estimaco 2 para o CH₄)

	β_{CH_4}	F_{CH_4}	$D_{0,CH_4/l}$
CH₄	0,0541±0,0200	0,001	2,617×10 ⁻³ ±7,454×10 ⁻⁴
Significância	1	-	1

Tabela 4.12 - Resultados para o ajuste de dois parâmetros da equaco de permeância do CH₄ (Equaco 3.4)

F_{Obj}	R²	Significância
5,77	0,7431	0,8752

Verifica-se que na Estimaco 2 para o CH₄ não houve somente o aumento da significância dos parâmetros, mas também reduco da funço objetivo e aumento do coeficiente de determinaco, indicando que este ajuste foi melhor do que a Estimaco 1 para o CH₄.

Avaliou-se também a importância da parcela referente à teoria da imobilizaco parcial para a equaco do CH₄ (Estimaco 3 para o CH₄). Igualmente a estimaco

referente ao CO₂, os melhores resultados foram obtidos na Estimação 2 para o CH₄. Nas Tabelas 4.13 e 4.14 são encontrados os valores da última estimação para o CH₄.

Tabela 4.13 - Estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CH₄ pelo algoritmo IPOPT (F_{CH4}=0) (Estimação 3 para o CH₄)

	β_{CH_4}	F _{CH4}	D _{0,CH4/l}
CH₄	0,0541±0,020	0	2,617·10 ⁻³ ±7,464×10 ⁻⁴
Significância	1	-	1

Tabela 4.14 - Resultados para o ajuste de dois parâmetros da equação de permeância do CH₄ (F_{CH4}=0) (Equação 3.4)

F _{Obj}	R ²	Significância
5,79	0,7430	0,8751

Percebe-se ainda que os desvios para a estimação dos parâmetros do metano apresentaram desvios maiores do que para o dióxido de carbono. Como foi necessário especificar o valor de F_{CO2} para realizar essa etapa da estimação, além dos erros relacionados às constantes de sorção, adicionou-se o erro referente à estimação dos parâmetros de CO₂. A comparação dos valores da literatura com os resultados obtidos neste trabalho dentro do intervalo de confiança são mostrados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15 – Comparação dos parâmetros do CH₄ estimados para membrana assimétrica de acetato de celulose com valores da literatura

	β_{CH_4}	F _{CH4}	D _{0,CH4/l}
Este trabalho	0,0341–0,0741	0,001	1,872×10 ⁻³ –3,362×10 ⁻³
SABERI <i>et al.</i> (2016)	0,036–0,043	0,13–0,24	4,369×10 ⁻⁴ –7,152×10 ⁻⁴

Percebe-se que o valor de F_{CH4} obtido pela estimação foi substancialmente menor do que o intervalo de valores da literatura, indicando menor ocupação dos sítios do polímero pelo CH₄ e confirmando os resultados obtidos para a equação de permeância de CO₂. Além disso, os valores mais elevados do coeficiente de plastificação e, principalmente, do coeficiente de difusividade validam a hipótese de que nos experimentos realizados a membrana foi bastante plastificada.

Por fim, os parâmetros estimados foram inseridos nas Equações 3.4 e 3.5 para simulação do comportamento da permeância do CO₂ e comparação com os dados experimentais. Observa-se, na Figura 4.7, que os valores simulados representam o comportamento dessa variável satisfatoriamente. Repara-se também que os maiores desvios experimentais ocorrem para pressões baixas de CO₂, devido à menor quantidade de dados experimentais.

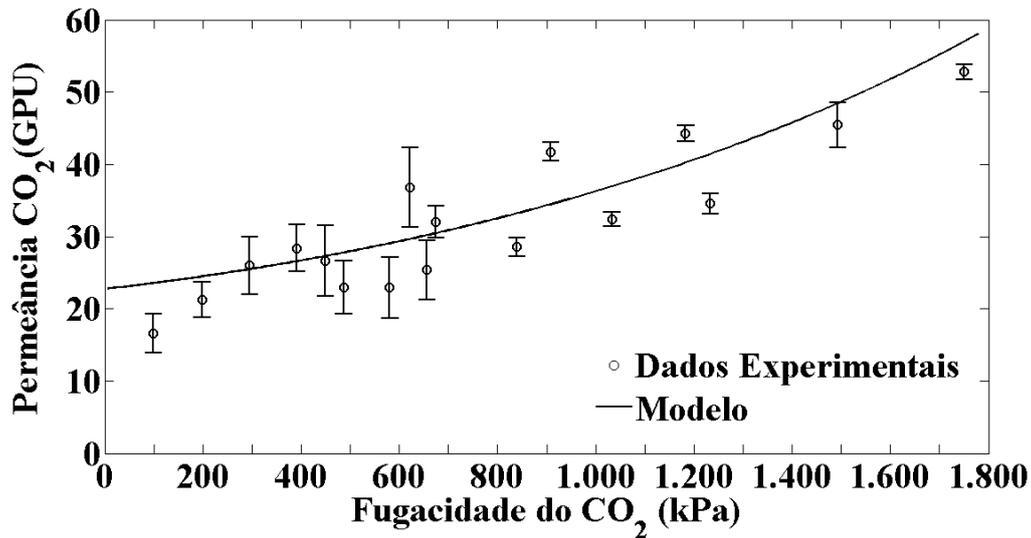


Figura 4.7 - Comparação da permeância do CO₂ obtida experimentalmente e prevista pelo modelo.

A Figura 4.8 ilustra os valores obtidos experimentalmente e os valores previstos pelo modelo para a permeância do metano em uma membrana assimétrica de acetato de celulose. A curva obtida descreve adequadamente a tendência da permeância com o aumento da fugacidade de CO₂, o modelo também exibiu valores próximos aos experimentais.

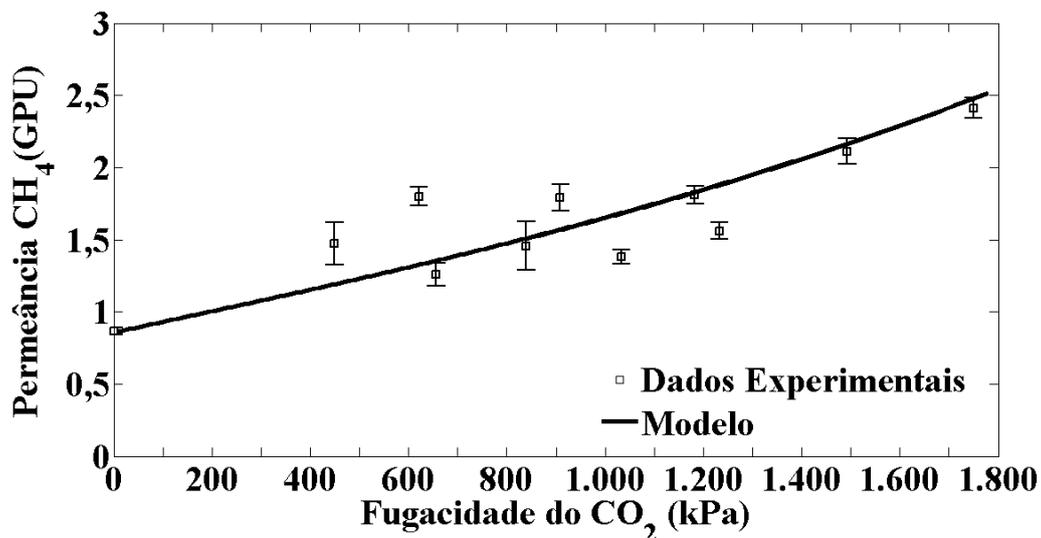


Figura 4.8 - Comparação da permeância do CH₄ obtida experimentalmente e prevista pelo modelo.

Por fim, a Figura 4.9 fornece os valores da seletividade do modelo e os valores de seletividade obtidos nos experimentos. Identifica-se um ténue declive na curva de seletividade em função da fugacidade no ponto inicial da curva, o qual corresponde à seletividade ideal. Conforme reportado por CERVEIRA (2016), a seletividade ideal tende a ser maior do que a seletividade na mistura, assim, o pequeno declínio da curva era esperado.

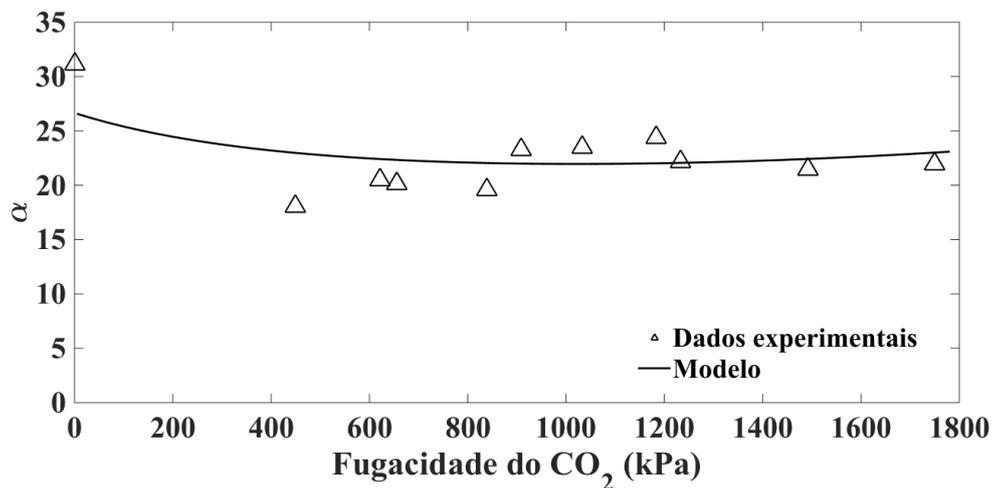


Figura 4.9 - Comparação da seletividade obtida experimentalmente e prevista pelo modelo.

4.3 Modelagem e Simulação do Sistema

Para validar a implementação, neste trabalho, do modelo matemático de QI *et al.* (1998), primeiramente reproduziu-se o modelo e, então comparou-se os valores obtidos

na simulação com os resultados encontrados pelos autores. Nessa fase, simulou-se o modelo com os dados expostos na Tabela 3.4.

Essa etapa foi fundamental para que os valores encontrados para o modelo modificado com a função de permeabilidade pudessem ser considerados confiáveis. Outrossim, no artigo estudado, as integrais foram resolvidas de forma aproximada através da quadratura numérica Gaussiana. Contudo, não foram informados os valores dos expoentes (α e β) utilizados na função peso do polinômio de Jacobi.

As Figuras 4.10 – 4.12 ilustram a pressão do permeado, a vazão do permeado e a concentração local do resíduo em função do comprimento adimensional da membrana. Foram analisados três cenários distintos de fatores de permeação, R , para cada uma das variáveis mencionadas.

A Figura 4.10 indica que quanto maior o fator de permeação, maior será a pressão do permeado. Tal observação justifica-se pelo maior fluxo transmembrana ocasionado pela maior permeabilidade.

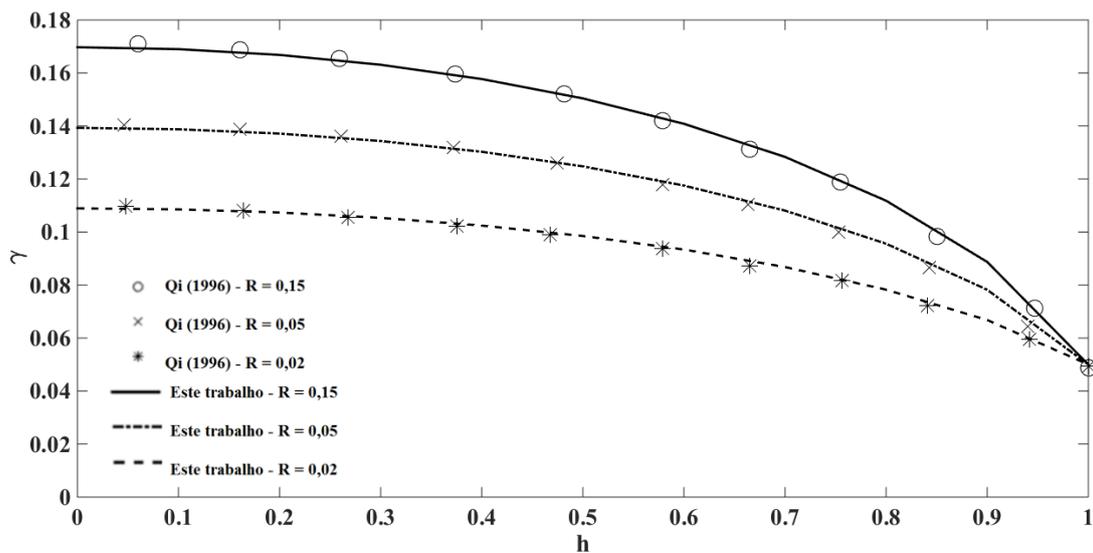


Figura 4.10 – Variação da pressão do permeado em função do comprimento e do fator de permeação.

O fator de permeação é diretamente proporcional ao fluxo de componentes que atravessam a membrana. Por esse motivo, o aumento do valor de permeabilidade tem como consequência o aumento da vazão de permeado, conforme pode ser visto na Figura 4.11.

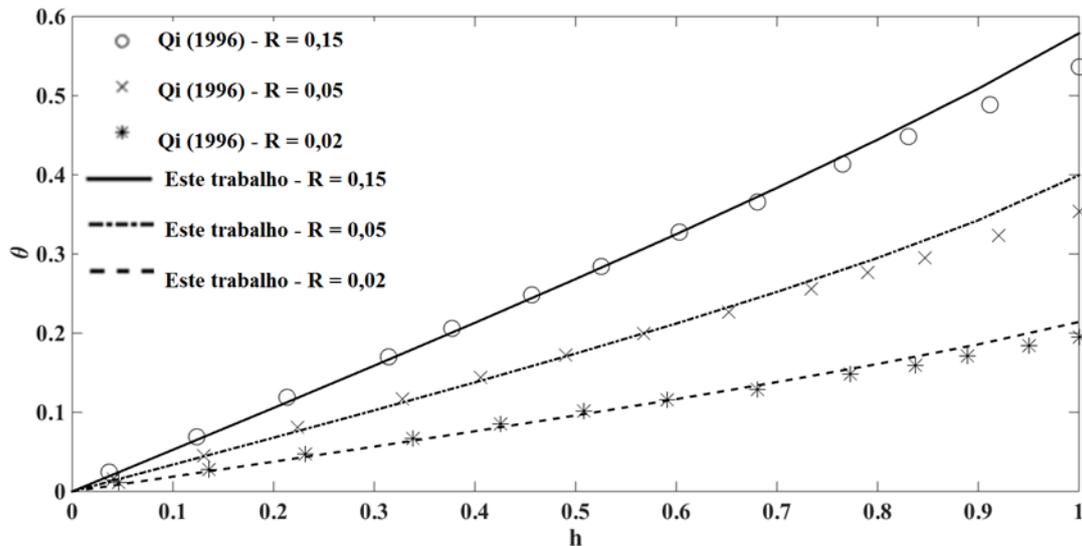


Figura 4.11 – Vazão do permeado em função do comprimento da membrana e do fator de permeação.

A Figura 4.12 exibe o comportamento da composição local do concentrado em função do comprimento da membrana. Constata-se que diferentemente da pressão do permeado, a composição é pouco sensível a variações no fluxo de permeado, dado que a variação do fator de permeação altera pouco essa composição. Além disso, x_r mostrou-se uma função praticamente linear do comprimento adimensional. Finalmente, percebe-se que quanto maior a permeabilidade, a corrente do concentrado torna-se menos rica em CO_2 , visto que o fluxo desse componente através da membrana aumenta com a permeabilidade.

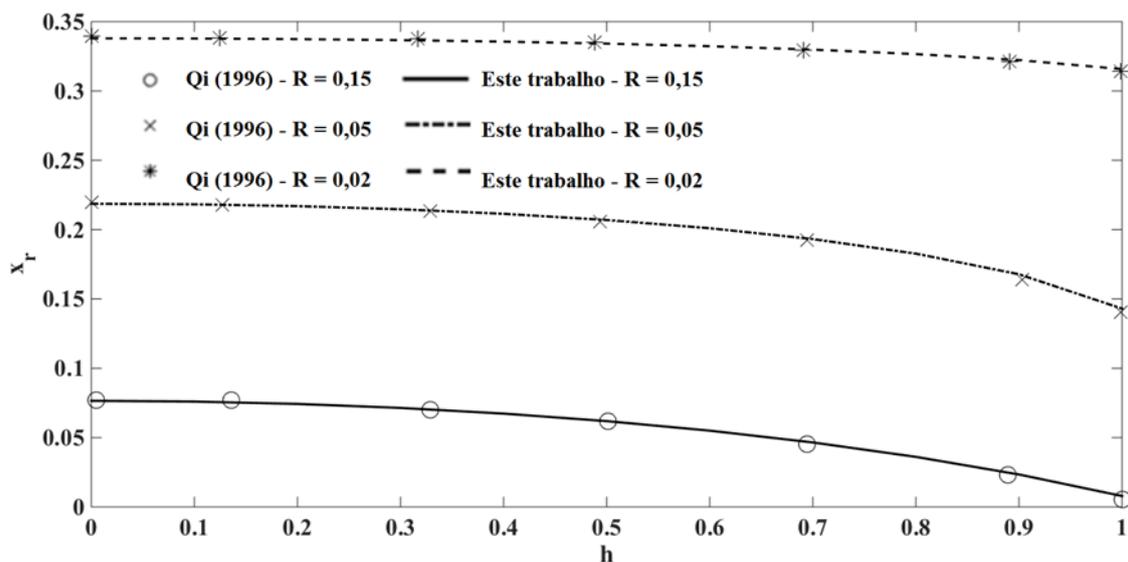


Figura 4.12 – Composição local do concentrado em função do comprimento da membrana e do fator de permeação.

As Figuras 4.13 – 4.18 expõem o comportamento das variáveis operacionais: vazão de saída do permeado e composição de saída do resíduo em função do fator de permeabilidade, para diferentes cenários de composição de alimentação, pressão de saída do permeado e seletividade.

A Figura 4.13 mostra que tanto a composição de alimentação quanto o fator de permeabilidade contribuem para o aumento do fluxo de saída do permeado. No que diz respeito à composição de alimentação, quanto mais concentrada em CO_2 for a corrente de alimentação, maior será a força motriz entre a alimentação e o permeado, consequentemente maior será o fluxo desse componente através da membrana. O maior fator de permeabilidade está relacionado à morfologia da membrana, que permite que o uma maior quantidade de matéria do CO_2 atravesse a membrana. Assim, para uma mesma composição de alimentação, quanto maior o fator de permeabilidade, maior será a vazão de permeado.

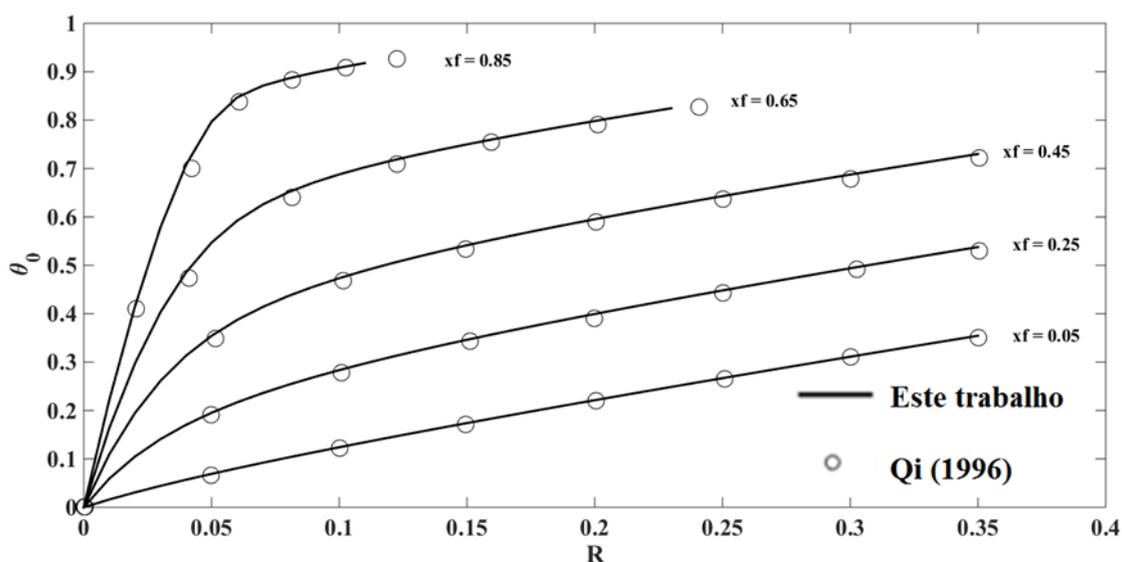


Figura 4.13 – Efeito da composição de alimentação e do fator de permeação na vazão de saída do permeado.

O aumento da pressão de saída do permeado reduz a força motriz para o processo de separação com membranas, desse modo, observa-se que o aumento da vazão de permeado é inversamente proporcional ao aumento da pressão de saída do permeado. O resultado do efeito de diferentes valores de pressão de saída do permeado na vazão de saída do permeado é apresentado na Figura 4.14.

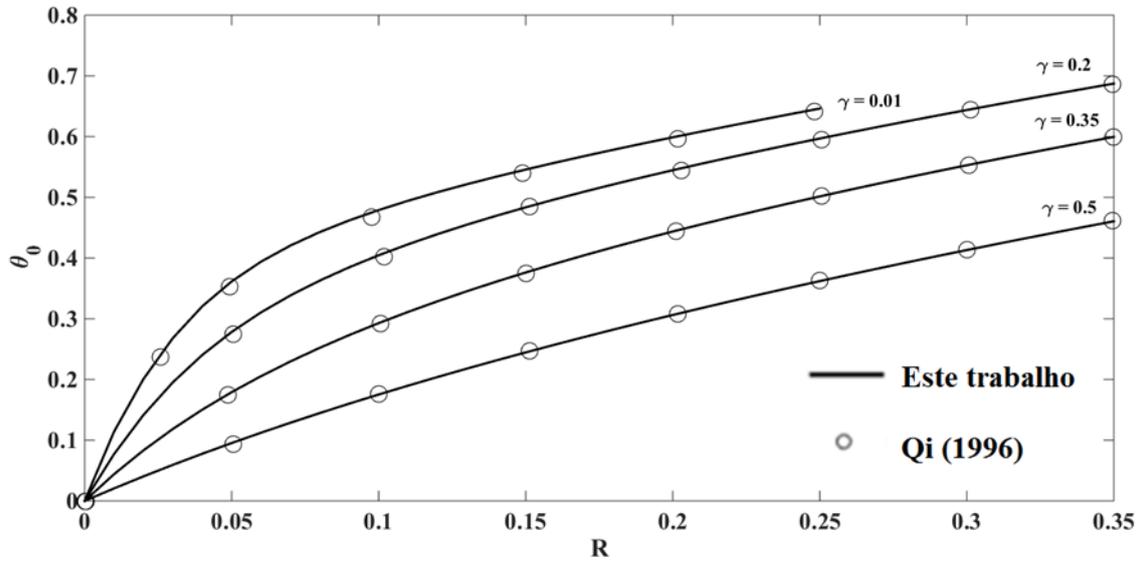


Figura 4.14 – Efeito da pressão de saída do permeado e do fator de permeação na vazão de saída do permeado.

O fator de permeação é descrito em função da permeabilidade de metano. Então para um mesmo valor do fator de permeação, o aumento da seletividade implica em maiores valores de permeabilidade do dióxido de carbono. Desse modo, quanto maior a seletividade, maior será a vazão de saída do permeado já que haverá mais passagem de CO_2 através da membrana. O comportamento da vazão adimensional do permeado em função do fator de permeação e da seletividade é mostrado na Figura 4.15.

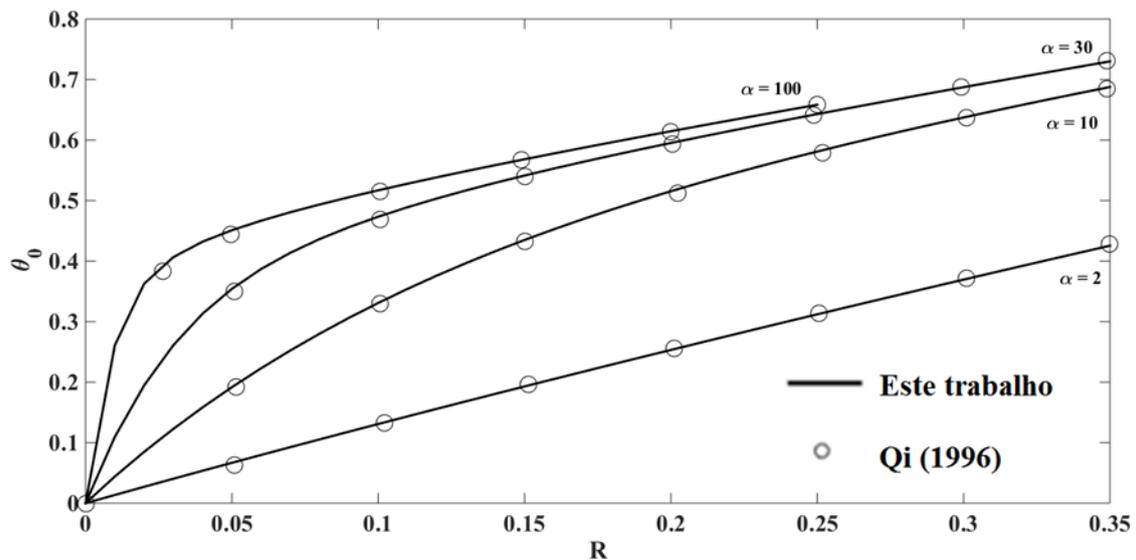


Figura 4.15 – Efeito da seletividade e do fator de permeação na vazão de saída do permeado.

A entrada de correntes mais ricas em CO₂ nos módulos de membranas implica em composições de CO₂ na saída do concentrado mais elevadas, para um mesmo fator de permeabilidade. Dado que a separação de gases por membranas é influenciada pela área de permeação, quanto maior a concentração de impurezas na alimentação, maior será a área requerida. Contudo, conforme mostrado no Capítulo III, o fator de permeância é definido por: $R = \frac{AP_2P}{U_f}$. Então, no estudo conduzido em que os valores de permeância, de vazão de alimentação e de pressão de entrada são mantidos constantes, ao se fixar R, a área, A, torna-se invariável também.

Por esse motivo, na Figura 4.16 observa-se que para que as correntes mais concentradas em dióxido de carbono atinjam a mesma composição de correntes com menores valores de x_f, são necessárias maiores áreas e, conseqüentemente, maiores valores de R.

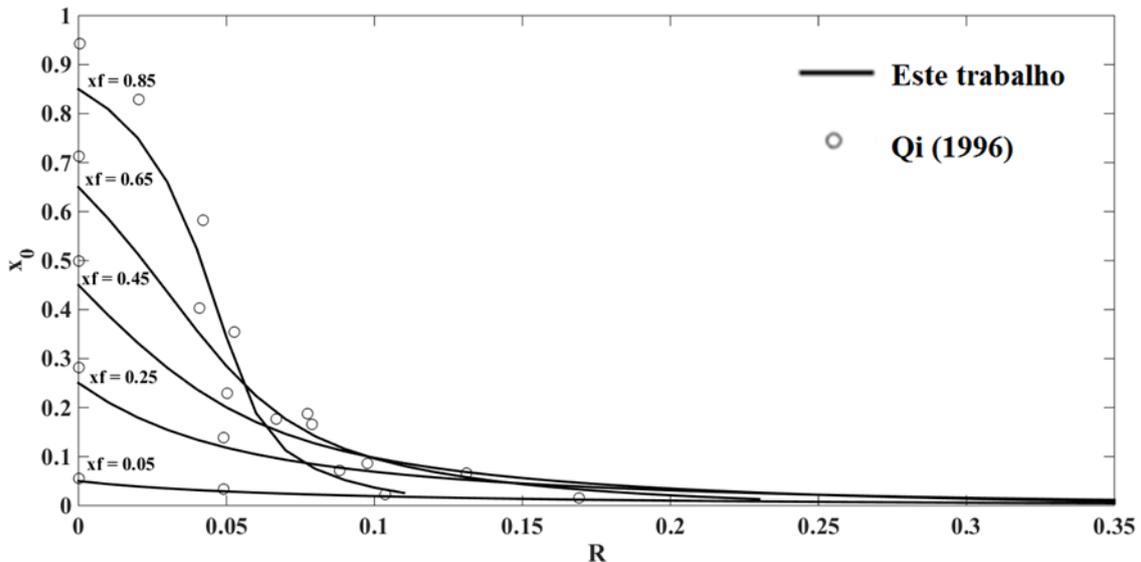


Figura 4.16 – Efeito da composição de alimentação e do fator de permeação na composição de saída do concentrado.

Devido à redução da força motriz causada pelo aumento da pressão no permeado, o grau de separação torna-se menor e, como resultado, a pureza do concentrado também diminui. Assim, comparando dois valores distintos de γ , para que ao final do módulo sejam obtidos os mesmos valores de composição no retido, é necessário que sejam utilizados maiores valores de R para a condição com menor força motriz, ou seja, maior valor de γ . O efeito da pressão do permeado sobre a composição do retido é mostrado na Figura 4.17.

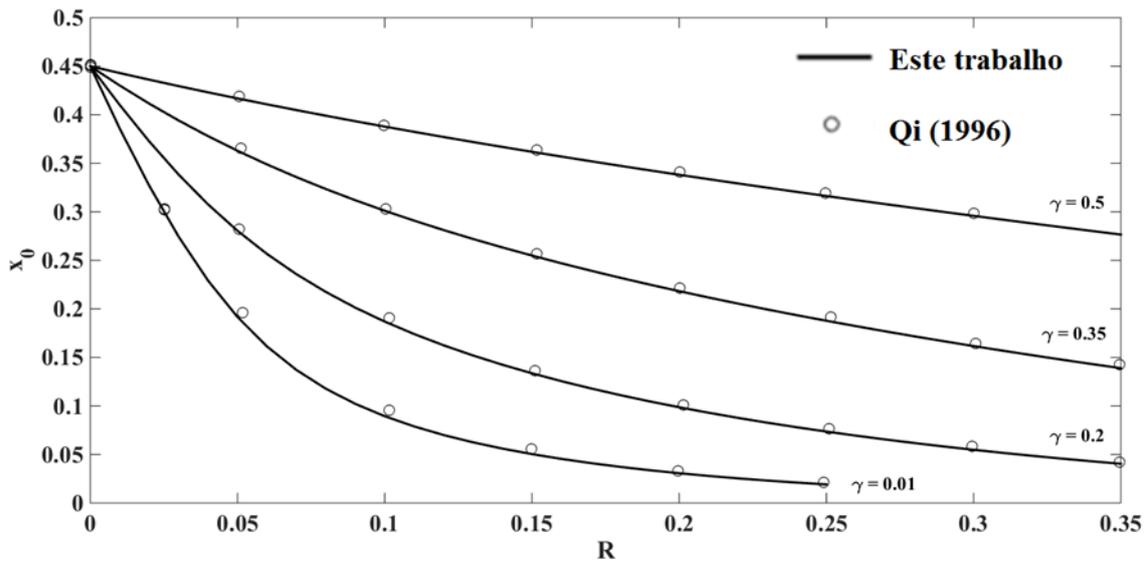


Figura 4.17 – Efeito da pressão do permeado e do fator de permeação na composição do concentrado.

A Figura 4.18 mostra que para valores elevados de seletividade ($\alpha = 100$), a composição de saída do concentrado cai rapidamente. Por outro lado, para valores baixos ($\alpha = 2$) a composição de saída torna-se uma função praticamente linear do fator de permeabilidade. Desse modo, nota-se que mesmo com o aumento do fator de separação, para valores baixos de seletividade, não é possível atingir bons resultados para o processo de separação de gases. Assim, destaca-se a importância da escolha do material da membrana.

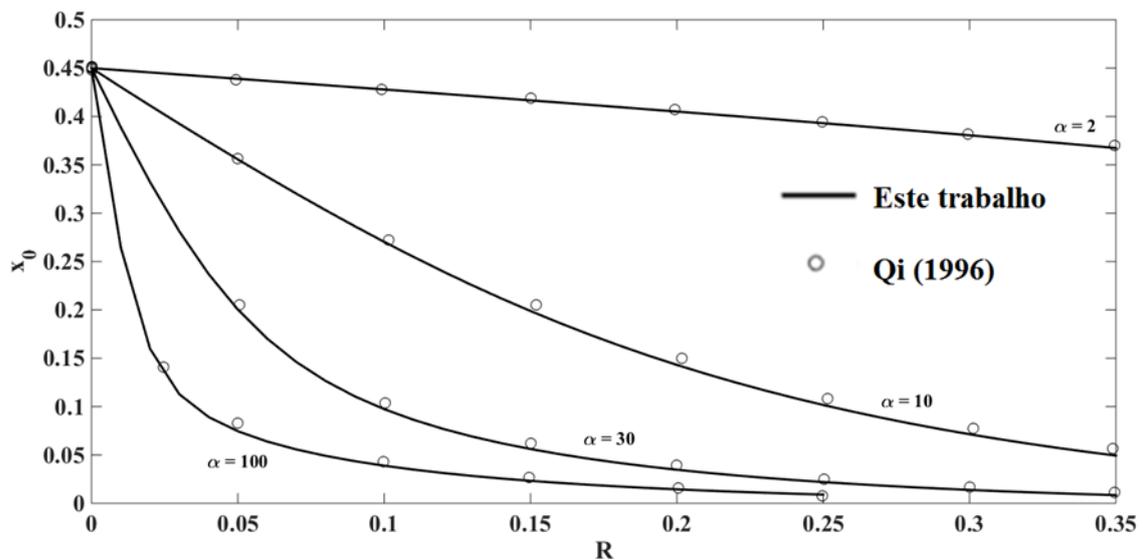


Figura 4.18 – Efeito da seletividade e do fator de permeação na composição de saída do concentrado.

4.3.1 Comparação de um Módulo com Permeabilidade Constante e Variável

Após a implementação satisfatória do modelo matemático de QI e HENSON (1996), foram utilizados os valores do estudo de caso deste trabalho, apresentados na Tabela 3.6, para verificar os efeitos da função de permeabilidade nas variáveis operacionais. Posteriormente, os resultados obtidos (Modelo Modificado) foram comparados com o Modelo Original de QI e Henson (1996).

Nas Figuras 4.19 e 4.20 são apresentados o comportamento da permeância do metano e do dióxido de carbono, respectivamente, ao longo da área de permeação em um módulo de membrana. Percebe-se que nos dois casos, ocorre redução da permeância conforme a mistura gasosa escoar pelo módulo. Essa tendência é explicada pela redução da pressão parcial dos componentes ao longo do módulo de permeação, visto que com a passagem de matéria através da membrana, a composição do concentrado diminui.

Além disso, nota-se que a permeância do CO_2 reduz mais drasticamente do que a permeância do CH_4 . Como a membrana é seletiva ao dióxido de carbono, seu fluxo através da membrana é maior. Logo, a pressão parcial do CO_2 no lado do concentrado decai mais acentuadamente do que a do CH_4 .

Esses resultados também foram observados na pesquisa de LI *et al.* (1990). Os autores reportaram que há uma dependência linear entre a permeabilidade e a pressão, ou seja, um aumento na pressão de alimentação resulta em aumento de permeabilidade. Do mesmo modo, a redução da pressão parcial dos gases na alimentação, causada pela passagem dos componentes através da membrana, leva a redução das permeabilidades ao longo da área de permeação.

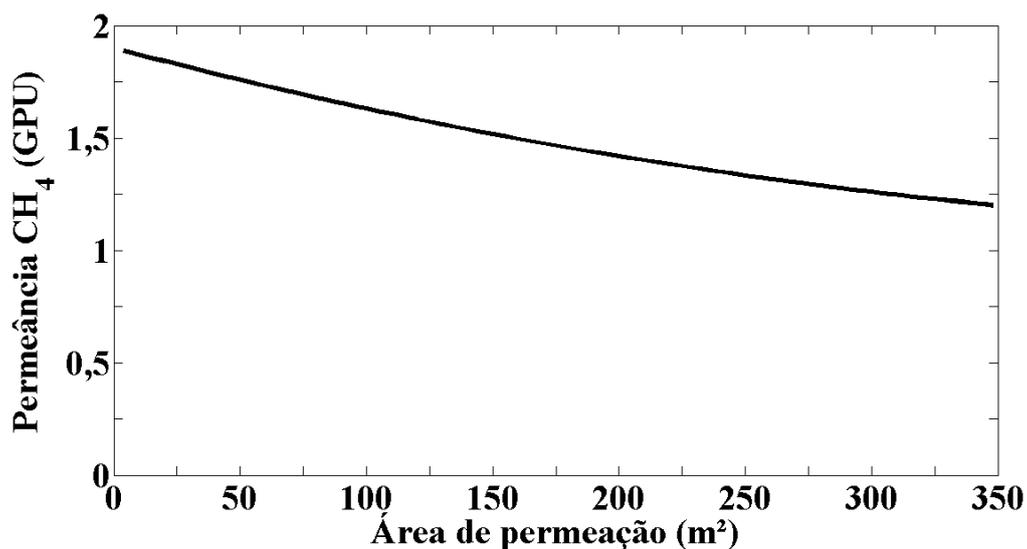


Figura 4.19 - Comportamento da permeância do metano ao longo da área de permeação.

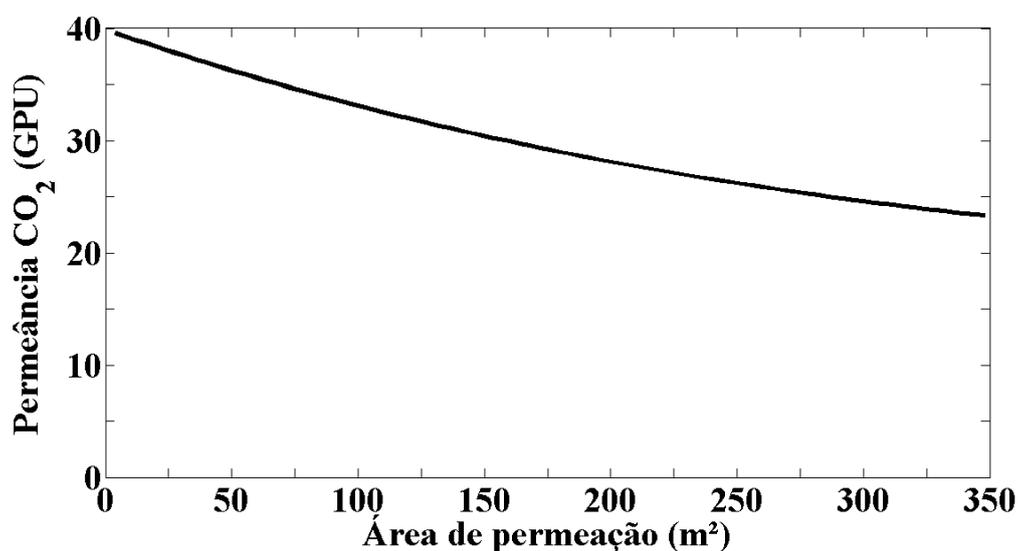


Figura 4.20 - Comportamento da permeância do dióxido de carbono ao longo da área de permeação.

Nas Figuras 4.21 – 4.26 são apresentadas as comparações do modelo desenvolvido neste trabalho com o Modelo Original de QI e Henson (1996).

O fator de enriquecimento é definido como a razão entre composição da espécie mais permeável (CO₂) no permeado e sua fração na alimentação. A Figura 4.21 mostra que os valores preditos pelo Modelo Modificado para esse fator são semelhantes aos valores do Modelo Original para pequenas áreas (até 100 m²). Contudo, quando a área de permeação aumenta, é possível perceber que as curvas distanciam-se e o fator de separação para o Modelo Original torna-se maior.

Dado que o fator de permeação é diretamente proporcional à área e à permeabilidade, conforme se mostrou na Equação 3.25, aumentando a área e fixando-se os demais fatores, haverá aumento desse fator. Como maiores valores do fator de permeação implicam em maiores fluxos, no Modelo Original de QI e HENSON (1996), haverá contínuo aumento da composição de CO₂ no permeado.

No Modelo Modificado, entretanto, o aumento da área é acompanhado por redução das permeabilidades. Desse modo, esse parâmetro atenua o crescimento do fator de permeação e, conseqüentemente, o aumento do fator de enriquecimento em relação à área é menor.

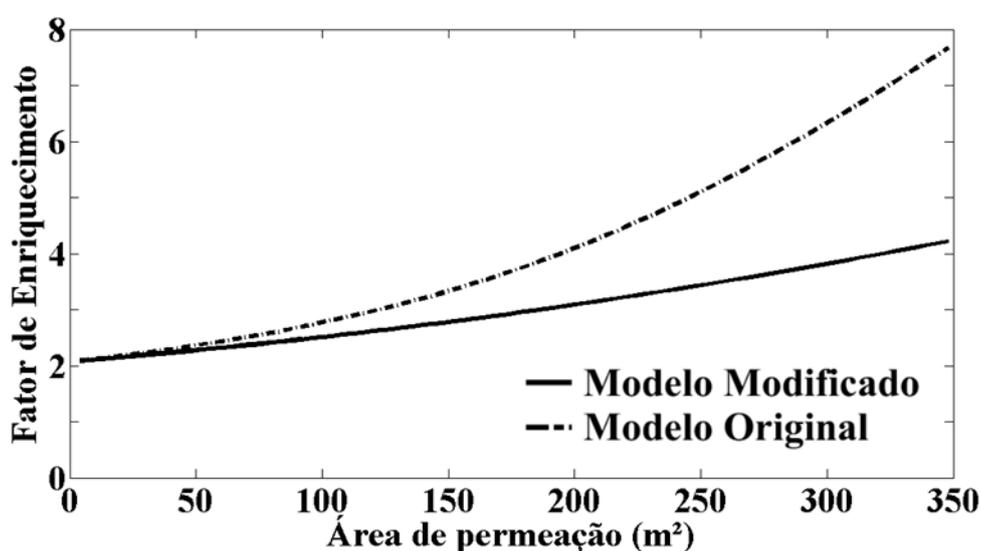


Figura 4.21 – Comportamento do fator de enriquecimento ao longo da área de permeação.

O fator de separação ou seletividade, definido pela razão das permeabilidades dos componentes, mostrou-se constante ao longo de toda área de permeação no Modelo Original. O comportamento linear da seletividade era esperado, visto que se adotou como hipótese permeabilidade constante ao longo do módulo de permeação.

No Modelo Modificado, contudo percebe-se uma leve redução do fator de separação. Isso pode ser relacionado à diminuição com taxas diferentes das permeâncias, reportadas nas Figuras 4.19 e 4.20. Conforme exposto, a permeância do CO₂ reduz mais bruscamente do que a permeância do CH₄, justificando a redução do fator de separação.

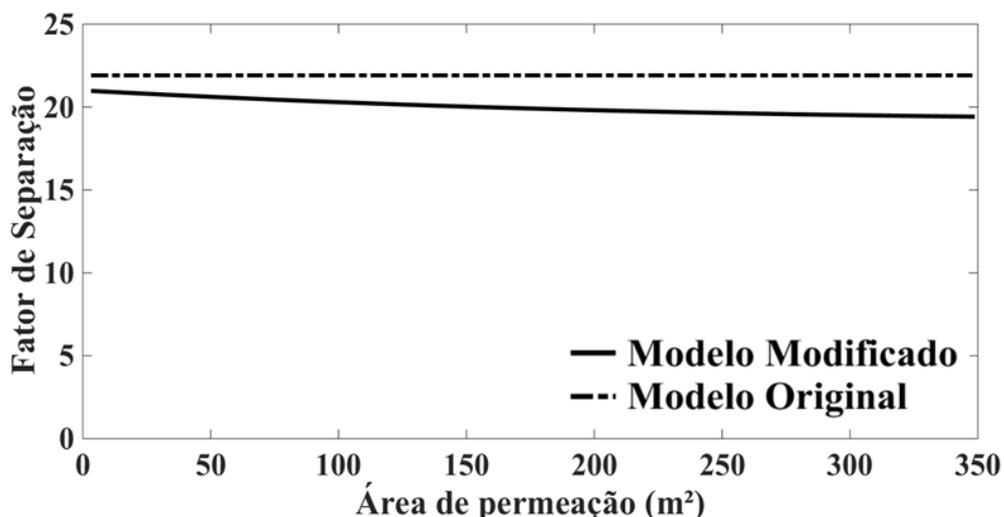


Figura 4.22 - Comportamento do fator de separação ao longo da área de permeação.

Segundo as Figuras 4.23 e 4.24, as vazões de permeado e de concentrado previstas pelo Modelo Modificado diferem do Modelo Original. Nesse último, são esperados menores valores para U_0 e, por conseguinte, maiores valores para V_0 .

Essa constatação é explicada pelos maiores valores de permeabilidade no Modelo Original. Como pode ser observado na Figura 4.7, os valores de permeância do CO_2 estiveram no intervalo de 20-60 GPU. Entretanto, para o Modelo Original foi adotada permeância constante e igual a 52,80 GPU. Visto que a permeabilidade está diretamente relacionada ao fluxo de componentes que atravessam a membrana (SONG *et al.*, 2008), o Modelo Original prevê que o fluxo transmembrana é maior do que no Modelo Modificado. Por isso, há maior variação da vazão de concentrado no modelo de QI e HENSON (1996).

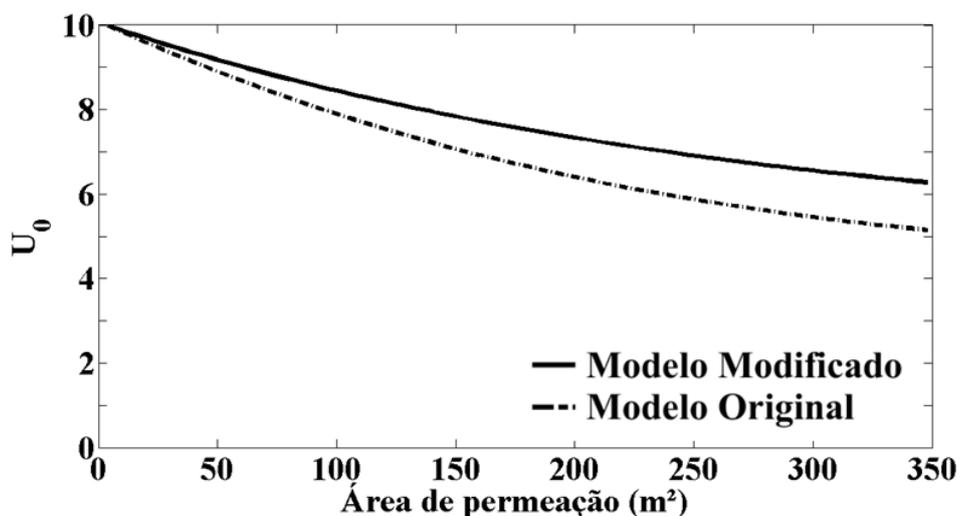


Figura 4.23 – Comparação da vazão do concentrado entre o Modelo Modificado e o Modelo Original.

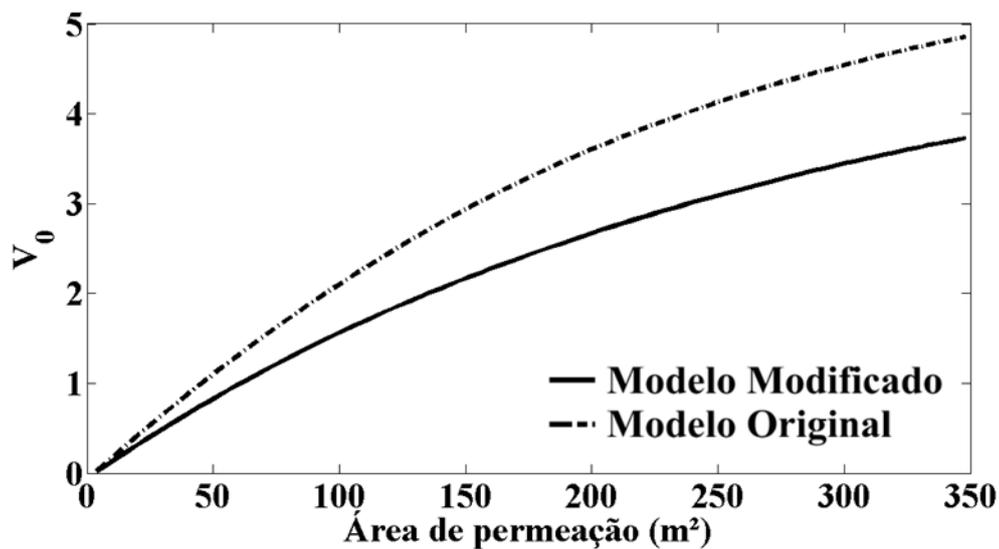


Figura 4.24 - Comparação da vazão do permeado entre o Modelo Modificado e o Modelo Original.

A variação nas composições do concentrado e do permeado ao longo da área de permeação são mostradas nas Figuras 4.25 e 4.26. É evidente que, do mesmo modo que foram encontradas divergências para as vazões, também houve diferenças nas composições.

Os maiores valores de permeância no Modelo Original implicaram em maior fluxo de CO_2 do lado da alimentação para o permeado e assim, o retido tornou-se menos concentrado nesse gás, conforme se visualiza na Figura 4.26.

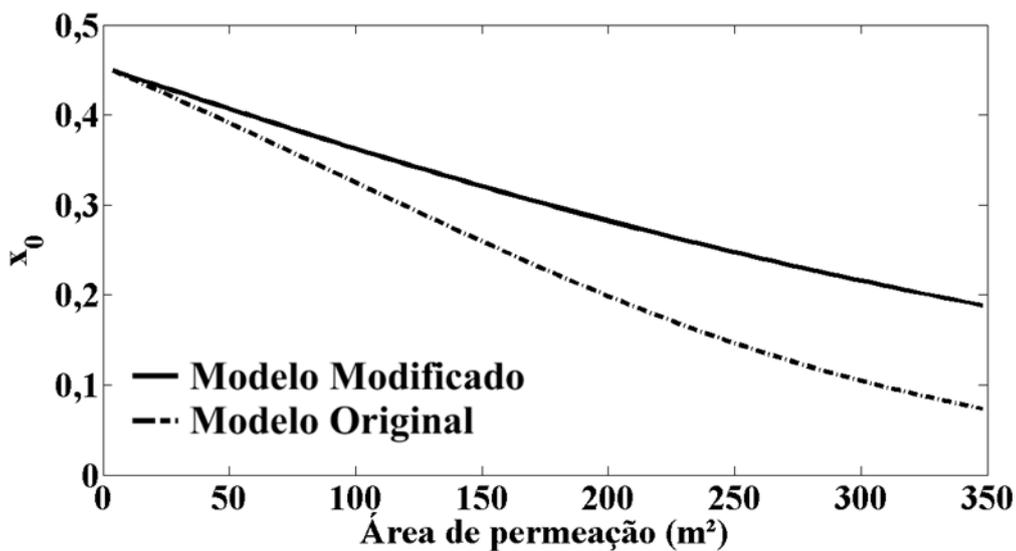


Figura 4.25 - Comparação da composição do concentrado para o Modelo Modificado e o para Modelo Original.

O perfil de composição do permeado no Modelo Modificado apresenta uma pequena queda. Todavia, há um decréscimo mais acentuado na composição do permeado do Modelo Original. Ao longo da área de permeação, há redução da composição do CO₂ no concentrado, como pode ser visto na Figura 4.26. Desse modo, a mistura vai tornando-se mais concentrada em metano e, por conseguinte, a força motriz para o metano aumenta. Então, fluxo de metano através da membrana aumenta e a composição do permeado reduz mais acentuadamente ao longo da área do módulo no Modelo Original.

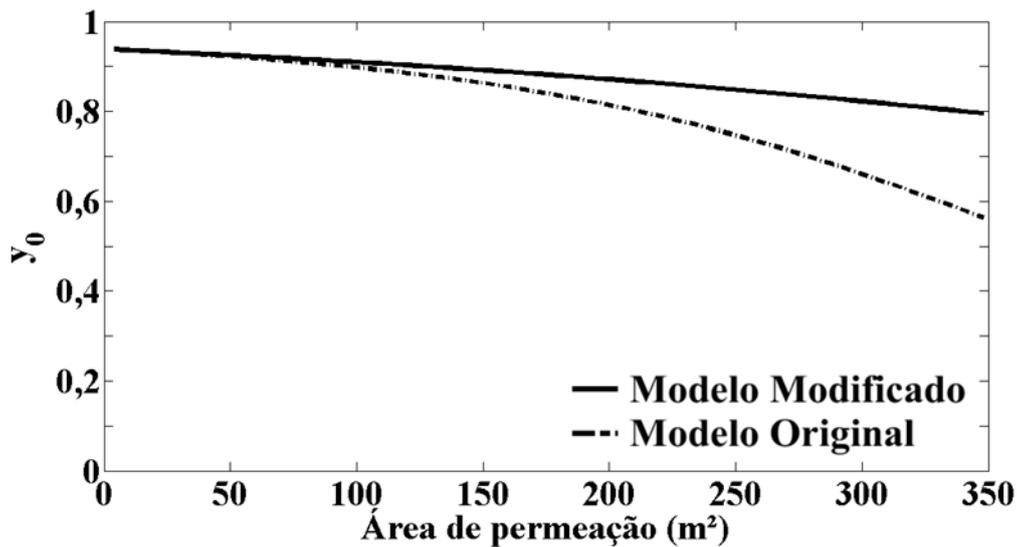


Figura 4.26 - Comparação da composição do permeado para o Modelo Modificado e o para Modelo Original.

No Modelo Modificado considerou-se o efeito da redução da composição ao longo da área de permeação. Então, houve redução dos valores das funções de permeância de acordo com exibido nas Figuras 4.19 e 4.20. Conforme discutido anteriormente, a permeabilidade relaciona-se diretamente ao fluxo transmembrana. Como consequência de menores fluxos de permeado, torna-se necessário aumentar a área de permeação para que toda a quantidade de CO₂ possa ser removida.

Esse fato também foi reportado por SONG *et al.* (2008). Através da redução da pressão parcial do permeado - que permitiu aumento da força motriz e, conseqüentemente o seu fluxo - foi possível utilizar menor área de permeação para alcançar-se a mesma pureza antes de a modificação na pressão parcial ocorrer.

É importante destacar que ao considerar o Modelo Modificado no projeto de permeadores de gás, os custos serão maiores devido à maior área requerida para atingir-se o grau de pureza especificado pelas agências reguladoras.

Tomando como exemplo um cenário em que se deseja atingir a composição de CO₂ para o retido, no primeiro módulo de 20%, seriam necessários 200 m² de membrana para o Modelo Original, enquanto no Modelo Modificado seriam requeridos aproximadamente 350 m².

4.4 Otimização das Configurações de Módulos de Membrana

Da mesma maneira que para a etapa de simulação, primeiramente reproduziu-se o modelo de QI e HENSON (1996), antes de aplicar o Modelo Modificado na otimização. Os resultados foram comparados, visto que foram utilizados *softwares* e algoritmos de otimização diferentes. Esse passo inicial foi importante para eliminar a possibilidade de divergências dos valores calculados com aqueles encontrados na literatura devido ao método numérico empregado.

A Tabela 4.16 apresenta a otimização das áreas dos módulos das sete configurações ilustradas na Seção 3.4. Em todos os casos, foram consideradas as condições operacionais exibidas na Tabela 3.4. Além disso, aplicou-se como restrições a composição final do produto ($x_{op} \leq 0,02$) e a pressão na qual o permeado é recolhido ($p_{0,n} \geq 0,105$ MPa). Ademais, nessa tabela também são expostas as composições e vazões das correntes de retido e permeado, bem como o valor da Função Objetivo dada pela Equação 3.37.

Tabela 4.16 – Condições ótimas para o processamento do gás natural (Modelo Original)

			Área (m ²)	F _{Obj} ×10 ⁹ (\$/km ³)	U _r (mol/s)	x _r	x ₀	y ₀	V ₀ (mol/s)	U ₀ (mol/s)	P ₀ (MPa)
Configuração A	Este trabalho	Módulo 1	344,29	11,4	10,00	0,2	0,02	0,5406	3,46	6,54	0,105
	QI e HENSON (1998a)	Módulo 1	352,75	11,9	10,00	0,2	0,02	0,5353	3,49	6,51	0,105
Configuração B	Este trabalho	Módulo 1	344,29	12,5	10,00	0,2	0,02	0,5406	3,46	6,54	0,105
	QI e HENSON (1998a)	Módulo 1	352,75	11,9	10,00	0,2	0,02	0,5353	3,49	6,51	0,105
Configuração C	Este trabalho	Módulo 1	139,24	11,2	10,00	0,2	0,0843	0,6842	1,93	8,07	0,105
		Módulo 2	199,24		8,07	0,0843	0,02	0,366	1,50	6,57	0,105
	QI e HENSON (1998a)	Módulo 1	142,15	11,7	10,00	0,2000	0,2	0,6769	1,93	8,07	0,105
		Módulo 2	205,40		8,07	0,0850	0,085	0,3619	1,53	6,53	0,105
Configuração D	Este trabalho	Módulo 1	218,46	13,5	11,00	0,2098	0,0586	0,6532	2,80	8,20	0,105
		Módulo 2	143,55		7,46	0,0586	0,02	0,3082	1,00	6,46	0,105
	QI e HENSON (1998a)	Módulo 1	231,54	11,3	11,08	0,2096	0,0567	0,644	2,88	8,20	0,105
		Módulo 2	157,96		8,20	0,0567	0,02	0,2984	1,08	7,12	0,105
Configuração E	Este trabalho	Módulo 1	398,69	21	11,71	0,1966	0,02	0,5366	4,00	7,71	0,105
		Módulo 2	54,08		3,42	0,5366	0,1769	0,8954	1,71	1,71	0,105
	QI e HENSON (1998a)	Módulo 1	424,3	12,7	12,09	0,1954	0,02	0,53	4,16	7,93	0,105
		Módulo 2	67,81		4,16	0,5300	0,1735	0,8907	2,07	2,09	0,105
Configuração F	Este trabalho	Módulo 1	175,76	14,5	10,00	0,2000	0,0699	0,7564	3,80	6,20	0,105
		Módulo 2	178,7		8,46	0,0662	0,02	0,3266	1,27	7,18	0,105
		Módulo 3	25,64		1,17	0,3266	0,0701	0,7543	0,44	0,73	0,105
	QI e HENSON (1998a)	Módulo 1	180,89	11,2	10,00	0,2000	0,0659	0,6511	2,29	7,71	0,105
		Módulo 2	184,97		8,52	0,0660	0,02	0,3209	1,30	7,22	0,105
		Módulo 3	29,84		1,30	0,3209	0,0678	0,7437	0,49	0,82	0,105
Configuração G	Este trabalho	Módulo 1	303,14	19,5	11,78	0,2002	0,0372	0,5975	3,43	8,35	0,105
		Módulo 2	82,51		7,09	0,0372	0,02	0,249	0,53	6,56	0,105
		Módulo 3	47,47		2,91	0,5975	0,1807	0,9108	1,66	1,25	0,105
	QI e HENSON (1998a)	Módulo 1	320,16	12,6	12,1	0,1959	0,0367	0,586	3,51	8,59	0,105
		Módulo 2	101,15		8,59	0,0367	0,02	0,2429	0,65	7,95	0,105
		Módulo 3	64,3		3,51	0,586	0,1465	0,8973	2,05	1,45	0,105

Pela Tabela 4.16, conclui-se que as melhores configurações obtidas por QI e HENSON (1998a) foram as configurações D (dois estágios e dois passos) e F (três estágios com reciclo no retido). Como nesses arranjos há passos, as perdas de metano são minimizadas e o processamento torna-se menos custoso. Ainda que nessas configurações tenham sido necessários compressores para as correntes de permeado e maior área de permeação, a recuperação de metano mostrou-se capaz de tornar essas configurações mais econômicas.

As configurações E (dois estágios com reciclo no retido) e G (três estágios com reciclo no permeado e no retido) foram as mais custosas dentre todos os arranjos analisados. Pode-se atribuir esse maior custo à menor composição da corrente de alimentação, pois nesses casos a corrente de retido foi levada a estágios anteriores de módulos de permeação. Desse modo, a corrente de entrada do módulo para o qual essa corrente foi conduzida fica menos concentrada em CO₂. Assim, há redução da força motriz e exige-se maior área de permeação para atingirem-se as demandas desse processo de separação. Nota-se que nas configurações E e G, a presença de reciclo para a corrente retida levou a valores de área mais elevados para os módulos iniciais. Essas constatações corroboram com o trabalho de SONG *et al.* (2008) no qual os autores encontraram as maiores áreas de permeação nas situações em que a alimentação era menos concentrada em CO₂.

BHIDE e STERN (1993) também estudaram configurações similares para remoção de CO₂ do gás natural e encontraram o arranjo G como ótimo. DATTA e SEN (2006) desenvolveram trabalho semelhante aos discutidos, porém encontraram as configurações D, E e G como ótimas, sendo o preço do gás capaz de influenciar na escolha do melhor arranjo.

Neste trabalho, ao reproduzir o artigo de QI e HENSON (1998a), as configurações A e C, que não possuem compressores, foram as mais rentáveis. Devido à divergência com a literatura, procedeu-se a análise da ordem de grandeza dos termos da Função Objetivo (Equação 3.37). Os termos relativos ao tamanho da área da membrana empregada (f_{mh} , f_{mr} e f_{hv}) e o termo referente ao consumo energético do compressor (f_{cp}) mostraram-se mais de 10¹⁰ vezes maiores do que o termo relativo à perda de metano (f_{sg}). Comparativamente com artigos que fazem a avaliação econômica do processamento de metano, o valor adotado por QI e HENSON (1998a) foi substancialmente baixo. Enquanto esses autores utilizaram valor de 35 \$/km³ para a perda de metano, outros trabalhos que fazem a avaliação econômica do processamento

de metano, empregam valores de 0,3 \$/m³ (OHS *et al.*, 2016) e 0,2 euros/m³ (SCHOLZ *et al.*, 2015). Ainda, devido à maior ordem de grandeza de f_{cp} dentre os parâmetros, a existência do compressor no arranjo é a constante econômica com maior influência no cálculo do arranjo ótimo de módulos de sistema de permeação estudado. Outra possível fonte de divergência dos resultados foi o baixo valor de perda de metano adotado por QI e HENSON (1998a).

A etapa subsequente consistiu em utilizar os valores das Tabelas 3.4 e 3.5 no Modelo Original (proposto por QI e HENSON, 1998a) e no Modelo Modificado (consideração dos efeitos da variação da permeabilidade no módulo de membrana).

A Tabela 4.16 exhibe os valores obtidos na otimização dos Modelos Original e Modificado. Os arranjos ótimos para os dois modelos foram A e C, devido à ausência de compressores nessas configurações. Comparativamente com a Tabela 4.15, as áreas ótimas encontradas foram consideravelmente maiores, visto que a corrente de alimentação utilizada era mais concentrada em CO₂. Outro fator responsável pelo aumento da área foram os valores de permeância. Como nota-se na Tabela 4.17, o artigo de QI e HENSON (1998a) utiliza valores de permeabilidade bastante superiores ao adotados neste trabalho.

Tabela 4.17 – Parâmetros utilizados na reprodução do artigo

Parâmetros Operacionais	
$x_{f,0}$	0,2
\mathbb{P}_1	4,4 GPU
\mathbb{P}_2	88 GPU

Como já foi exposto nas seções anteriores, o aumento da permeabilidade gera maior fluxo através da membrana, requisitando-se menor área para o processo de separação. Justificando a diferença dos resultados calculados para as áreas nas Tabelas 4.16 e 4.18.

Tabela 4.18 – Comparação dos resultados de otimização a partir do Modelo Modificado e Modelo Original

			Área (m ²)	F _{Obj} ×10 ⁹ (\$/km ³)	U _{f,n} (mol/s)	x _f	x ₀	y ₀	V ₀ (mol/s)	U ₀ (mol/s)
Configuração A	Modelo Modificado	Módulo 1	1.085,2	35,8	10	0,45	0,02	0,7896	5,59	4,41
	Modelo Original	Módulo 1	562,9	18,6	10	0,45	0,02	0,7688	5,74	4,26
Configuração B	Modelo Modificado	Módulo 1	1.025,1	38,3	10	0,45	0,02	0,8090	5,98	4,02
	Modelo Original	Módulo 1	578,98	20,67	10	0,45	0,02	0,7150	4,92	5,08
Configuração C	Modelo Modificado	Módulo 1	499,07	36,1	10	0,45	0,1229	0,8691	4,38	5,62
		Módulo 2	592,18		5,62	0,1229	0,0198	0,4990	1,21	4,41
	Modelo Original	Módulo 1	224,68	18,2	10	0,45	0,1761	0,8872	3,85	6,15
		Módulo 2	324,68		6,15	0,1761	0,02	0,5460	1,83	4,32
Configuração D	Modelo Modificado	Módulo 1	774,84	40,7	10,62	0,4457	0,0615	0,8352	5,27	5,35
		Módulo 2	389,90		5,35	0,0615	0,0198	0,3772	0,62	4,72
	Modelo Original	Módulo 1	391,25	20,42	10,80	0,4468	0,0753	0,8385	5,23	5,57
		Módulo 2	188,82		5,57	0,0753	0,02	0,3779	0,86	4,71
Configuração E	Modelo Modificado	Módulo 1	1266	70,2	11,3010	0,4125	0,02	0,7684	5,92	5,36
		Módulo 2	210		5,92	0,7684	0,1243	0,95	4,62	1,30
	Modelo Original	Módulo 1	643,25	35,73	11,25	0,4123	0,02	0,7470	6,07	5,18
		Módulo 2	158,78		5,40	0,7471	0,1104	0,9392	4,15	1,25
Configuração F	Modelo Modificado	Módulo 1	584,17	43,4	10	0,45	0,0945	0,8566	4,66	5,34
		Módulo 2	552,8		5,88	0,0942	0,0199	0,4492	1,02	4,86
		Módulo 3	63,74		1,02	0,4492	0,0910	0,8546	0,48	0,54
	Modelo Original	Módulo 1	278,79	22,79	10	0,45	0,0485	0,8247	5,43	4,57
		Módulo 2	290,32		6,25	0,1207	0,02	0,4661	1,41	4,84
		Módulo 3	54,43		1,28	0,4661	0,0498	0,8244	0,69	0,59
Configuração G	Modelo Modificado	Módulo 1	509,98	71,7	12,5	0,4519	0,1595	0,8823	5,06	7,44
		Módulo 2	846,94		7,44	0,1595	0,02	0,5524	1,95	5,49
		Módulo 3	120		5,06	0,8823	0,1306	0,9740	4,51	0,55
	Modelo Original	Módulo 1	279,98	31,84	12,09	0,4519	0,17	0,8858	4,76	7,33
		Módulo 2	316,98		7,33	0,17	0,02	0,5382	2,12	5,21
		Módulo 3	104,98		4,76	0,8858	0,0543	0,9624	4,36	0,40

Os valores das áreas encontradas para os Modelos Original e Modificado foram acentuadamente diferentes. O decréscimo da pressão parcial causado pelo fluxo de componentes pela membrana reduz a permeabilidade do CO₂. Além disso, a menor presença desse componente, ao longo do módulo, torna os efeitos de plastificação pouco expressivos. Ademais, somam-se a esses dois fatores, o aumento da composição de metano na corrente de alimentação, também ocasionando a redução da permeabilidade devido à sorção competitiva.

Destaca-se também que com a variação da composição do retido, ao fim do módulo a mistura gasosa está pobre em dióxido de carbono. Assim, conforme a pressão parcial de CO₂ na alimentação decai maior torna-se a área requerida para tratar a mesma vazão do elemento de área antecedente.

Dessa maneira, demonstra-se a importância de se considerar os efeitos da plastificação, de sorção competitiva e da composição de alimentação nos valores de permeância nas aplicações industriais. Caso contrário, podem-se projetar módulos com erros de configuração, comprometendo a eficiência do processo de separação (LI *et al.*, 1990).

No estudo conduzido por ADEWOLE *et al.* (2015), constatou-se que as condições ótimas de remoção de CO₂ do metano ocorrem em pressões próximas à pressão de plastificação. Assim, confirma-se a necessidade de se empregar valores adequados de permeabilidade para que o comportamento das variáveis de processo possa ser representado adequadamente.

CAPÍTULO V

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

Tendo em vista a necessidade de novos processos capazes de remover, de forma eficiente, os grandes percentuais de dióxido de carbono do metano no ambiente *offshore*, foi desenvolvido um algoritmo de otimização capaz de fornecer a área ótima para a configuração de módulos de permeação.

O presente trabalho se destaca por considerar os efeitos da plastificação e da sorção competitiva na modelagem e otimização do processo de separação de gases com membranas. Além disso, os desvios da idealidade da mistura gasosa foram considerados utilizando-se, para cálculo do fluxo, a fugacidade ao invés da pressão parcial. Desse modo, a abordagem da separação foi tratada de forma mais rigorosa, permitindo a obtenção de valores mais próximos à realidade.

Nos experimentos de permeação de gases, o aumento da fugacidade do CO₂ na mistura acarretou em maiores valores de permeância tanto para o CO₂ quanto para o CH₄, devido à plastificação e ao aumento da força motriz. Diferentemente do que foram reportados na literatura, os valores de seletividade mantiveram-se praticamente constantes para as misturas, indicando que a sorção competitiva foi capaz de reduzir ligeiramente a plastificação.

A calibração da equação de permeabilidade permitiu verificar a influência da composição de entrada nos valores de permeância. Para o sistema analisado, os parâmetros que indicam a plastificação da membrana (β_{CO_2} e $D_{0,\text{CO}_2}/l$) foram diferentes daqueles reportados na literatura. Conclui-se que essa diferença ocorreu pelo fato de a membrana utilizada na parte experimental deste trabalho ter sido mais afetada pela plastificação do que a comparação com os artigos. Os baixos valores de F_{CO_2} confirmaram essa hipótese. Destaca-se que, além de dependerem da espessura da membrana polimérica, os parâmetros estimados mostraram-se altamente

correlacionados. Desse modo, é necessário que sejam desenvolvidos outros modelos que descrevam o mecanismo de transporte através da membrana polimérica.

A implementação da função de permeância no modelo matemático de separação por permeação de gases desenvolvido por PAN (1983) e simplificado por QI e HENSON (1996) permitiu discutir a diferença do comportamento das variáveis operacionais (vazão e composição) ao longo da área de permeação. Constatou-se que ao se considerar a permeabilidade variável, para um mesmo valor de área de permeação, são obtidos maiores valores para a composição do retido, do permeado e para vazão do retido, mas a vazão de permeado para essa análise foi menor. Também se analisou o efeito do aumento da área de permeação nos fatores de permeabilidade. Percebeu-se que esses fatores decaem com o aumento da área, indicando a redução da pressão parcial e, conseqüentemente, da força motriz ao longo da área.

A otimização via Programação Não Linear demonstrou que a adoção da função de permeabilidade no modelo de separação com membranas exigiu áreas consideravelmente maiores do que no processo que considera permeabilidade constante. Uma vez que os valores médios de permeabilidade foram superiores aos encontrados no modelo com a função de permeabilidade, o fluxo transmembrana para o Modelo Modificado foi menor e fez-se necessário aumentar a área do módulo para atingir a especificação do produto. Além disso, constatou-se que os fatores que mais influenciaram a função objetivo estudada foram a área de permeação e o uso de compressores nos arranjos.

5.2 Sugestões para Trabalhos Futuro

Aos próximos trabalhos que visem completar o presente estudo, são feitas as seguintes sugestões:

- Aprimoramento no modelo de permeabilidade, de modo que os parâmetros a serem estimados possuam menor nível de correlação;
- Validação do modelo de permeabilidade a partir da coleta de dados experimentais em plantas piloto ou unidades industriais;
- Extrapolar os modelos de permeabilidade e de separação para misturas multicomponentes;
- Considerar o sistema como não isotérmico para avaliação de eventuais perturbações causadas pela temperatura;

- Realizar a otimização dos parâmetros operacionais, como a pressão de entrada nos módulos de membrana;
- Realizar a otimização via Programação Linear Inteira Mista de modo a obter-se diretamente a melhor configuração e as áreas de permeação adequadas.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEWOLE, J. K., AHMAD, A. L., SULTAN, A. S., et al., "Model-based analysis of polymeric membranes performance in high pressure CO₂ removal from natural gas." *Journal of Polymer Research*, v. 22, n. 3, p. 1–10, 2015.

AHMAD, A. L., ADEWOLE, J. K., LEO, C. P., et al., "Prediction of Plasticization Pressure of Polymeric Membranes for CO₂ Removal from Natural Gas." *Journal of Membrane Science*, v. 480, p. 39-46, 2015.

AMARAL, R. A., 2014, Dessulfurização de combustíveis por pervaporação usando membranas anisotrópicas compostas de (poli)uretano. Tese* de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ANEEL, Atlas de energia elétrica do Brasil. 3 ed., Capítulo 6, Brasília, Aneel, 2008.

BAKER, R. W., LOKHANDWALA, K., "Natural Gas Processing with Membranes : An Overview." *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 47, p. 2109–2121, 2008.

BABCOCK, R. E., SPILLMAN, R. W., GODDIN, C. S., et al., "Natural gas cleanup: a comparison of membrane and amine treatment processes." *Energy Prog.*, v. 8, p. 135-142, 1988.

BARBOSA, M. C., 2010, Produção de LGN a Partir de Correntes de CO₂ para Recuperação Avançada de Petróleo. Tese* de M.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

BEGAZO, C. D. T., 2008, Avaliação de um Ciclo de Liquefação Usando a Tecnologia de Refrigerante Misto para Plantas de Pequena Escala de GNL. Tese* de M.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo/USP, São Paulo, SP, Brasil.

BERTO, A. S., MENDES, B. L., NOGUEIRA, M. B. "As complexidades da exploração do pré-sal no que se refere à inovação na indústria em engenharia e novos materiais , mão de obra e aspectos econômicos e geopolíticos." *Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense*, v.2, n. 1, p. 41–47, 2012.

BP p.l.c., BP Energy Outlook, London, United Kingdom, 2016.

BHIDE, B.D., STERN, S.A., "Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions." *Journal of Membrane Science*, v. 81, p. 209, 1993.

CACHINA, G. H. A. B., SILVEIRA, V. R., SILVA, G. R. O., et al., "Uso de Sistema de Adsorção para H₂S do Gás Natural Usando Paligorsquita Intercalada com

Zinco.” In: 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Brasil, Outubro 2005.

CASTANEDA, C. J. "Historical Overview of the Natural Gas Industry." Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, p. 1–11, 2014.

CAVALCANTI, F. M., 2015, Modelagem Termodinâmica para Estudo do Comportamento de Sistemas no Pré-Sal. Monografia de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química/UFPE, Recife, PE, Brasil.

CAVENATI, S., Separação de misturas CH₄/CO₂/N₂ por Processos Adsorptivos. Tese* de D.Sc., Faculdade de Engenharia/Universidade do Porto, Porto, Portugal.

CERVEIRA, G. S., Remoção de CO₂ do biogás por permeação em membranas. Tese* de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

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

CORNOT-GANDOLPHE, S., APPERT, O., DICKEL, R., CHABRELIE, M. R., ROJEY, A., "The challenges of further cost reductions for new supply options (Pipeline, LNG, GTL)." 22nd World Gas Conference. Tokyo, 1-17 June 2003.

CORRELJÉ, A. F., "Markets for Natural Gas." *Encyclopedia of Energy*, v. 3, p. 799–808, 2004.

COYLE, D., VEGA, F., DURR, C., "Natural gas specification challenges in the LNG industry." In: 15th International Conference and Exhibition on Liquefied Natural Gas, Barcelona, Espanha, Abril 2007.

DA SILVA, A. L. F., FILHO, J. E. S., RAMALHO, J. B. V., et al., "Tratamento e Processamento do Gás Natural." In: KUNERT, R. (ed.), *Processamento Primário de Petróleo.*, Capítulo 4, Rio de Janeiro, Universidade Petrobras Escola de Ciências e Tecnologia E&P, 2007.

DA SILVA, H. T. F. O Polígono do Pré-Sal: O reservatório, as potencialidades e a atuação da pré-sal petróleo S. A. (PPSA). Disponível em <http://www.presalpetroleo.gov.br/ppsa/conteudo/2016%2009%2026_FIEB_O_Pol%C3%ADgono_do_pr%C3%A9-sal_Hercules.pdf> Acesso em: 27 nov. 2016.

DARMAN, N. H., HARUM, A. "Technical Challenges and Solutions on Natural Gas Development in Malaysia." *The petroleum Policy and Management (PPM) Project 4th Workshop of the China – Sichuan Basin Case Study*, Beijing, China, Junho 2006

DATTA, A. K., SEN, P. K., "Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas." *Journal of Membrane Science*, v. 283, p. 291–300, 2006.

DONG, G., LI, H., CHEN, V., "Plasticization mechanisms and effects of thermal annealing of Matrimid hollow fiber membranes for CO₂ removal." *Journal of Membrane Science*, v. 369, p. 206–220, 2011.

DONOHUE, M. D., MINHAS, B. S., LEE, S. Y., "Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes." *Journal of Membrane Science*, v. 42, p. 197–214, 1989.

DOS SANTOS, A. E., 2012, Estudos da Absorção de CO₂ com Soluções Aminadas. Tese* de M.Sc., Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Portugal.

DOS SANTOS, D. S., 2014, Análise Comparativa de Tecnologias de Separação de CO₂ no Processamento de Gás Natural. Tese* de M.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

DOS SANTOS, W. G., Apostila de Processamento de Gás Natural. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/doc/236054155/Apostila-Processamento-GN-2010>> Acesso em: 6 abril 2016.

EBERHART, R., KENNEDY, J. "Particle Swarm Optimization." *Anais do IEEE International Conference on Neural Networks*, p. 1942–1948, 1995

EINLOFT, S. Separação de CO₂ por líquidos iônicos. Disponível em: <http://www.pucrs.br/cepac/download/2ccac/10_Capture_-_Einloft.pdf> Acesso em: 9 dez. 2016.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, EIA projects 48% increase in world energy consumption by 2040. Disponível em: <<http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=26212>> Acesso em: 6 nov. 2016a.

ENERGY INFORMATION ADMINISTRATION, Shale gas production drives world natural gas production growth. Disponível em: <<http://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=27512>> Acesso em: 6 nov. 2016b.

ETTOUNEY, H. M., AL-ENEZI, G., HUGHES, R., "Modelling of enrichment of natural gas wells by membranes." *Gas Separation & Purification*, v. 9, n. 1, p. 3–11, 1995.

FERRO, F., TEIXEIRA, P., Os desafios do Pré-Sal, Brasília, Câmara dos Deputados, Edições Câmara, 2009.

GERALDES, V., SEMIÃO, V., DE PINHO, M. N., "Flow management in nanofiltration spiral wound modules with ladder-type spacers." *Journal of Membrane Science*, v. 203, p. 87–102, 2002.

GILASSI, S., RAHMANIAN, N., "Mathematical modelling and numerical simulation of CO₂/CH₄ separation in a polymeric membrane." *Applied Mathematical Modelling*, v. 39, n. 21, p. 6599–6611, 2015.

GOMES, C. S. M., 2007, Remoção de Hidrocarbonetos Pesados do Gás Natural Visando o Ajuste do Índice de Metano. Tese* de M.Sc., Departamento de Engenharia Química/UFRN, Natal, RN, Brasil.

GRANDE, C. A., BLOM, R., "Utilization of dual – PSA technology for natural gas upgrading and integrated CO₂ capture", *Energy Procedia*, v. 26, p. 2-14, 2012.

GUO, B., GHALAMBOR, A. *Natural Gas Engineering Handbook*. 2^a ed.

Houston, Texas: Gulf Publishing Company, 2012. 410 p.

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA, R., Processos de Separação por Membranas, Rio de Janeiro, E-Papers, 2006.

HAMEDI, M., FARAHANI, R. Z., HUSSEINI, M. M., et al., "A distribution planning model for natural gas supply chain: A case study." *Energy Policy*, v. 37, n. 3, p. 799–812, 2009.

HOLZ, F., RICHTER, P. M., EGGING, R., "A Global Perspective on the Future of Natural Gas: Resources, Trade and Climate Constraints". In: *Review of Environmental Economics and Policy*, v. 9, Oxford University Press, pp. 85-106, 2015.

HOUDE, A., KRISHNAKUMAR, B., CHARATI, S. G., et al., "Permeability of dense (homogeneous) cellulose acetate membranes to methane, carbon dioxide, and their mixtures at elevated pressures." *Journal of Applied Polymer Science*, v. 62, n. 13, p. 2181–2192, 1996.

IMMERGUT, E. H., MARK, H. F. "Principles of Plasticization." In: *Plasticization and Plasticizer Processes*, v. 48, Advances in Chemistry Series, American Chemical Society Editorial Library, p. 1–26, 1965.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. *World Energy Investment Outlook*, International Energy Agency, Paris, France, 2014.

IPCC, Energy. In: *2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories*, IPCC National Greenhouse Gas Inventories Programme, Japan, 2006.

JENSEN, A. B., WEBB, C., "Treatment of Hydrogen sulphide containing A review of microbiological alternatives." *Enzyme and Microbial Technology*, v. 17, p. 2–10, 1995.

JOHNSON, J. BUSCH, M., "Engineering aspects of reverse osmosis module design", *Desalination and Water Treatment*, v. 15, n. 1-3, p. 236-248, 2010.

KALDIS, S. P., KAPANTAIDAKIS, G. C., SAKELLAROPOULOS, G. P., "Simulation of multicomponent gas separation in a hollow fiber membrane by orthogonal collocation - hydrogen recovery from refinery gases." *Journal of Membrane Science*, v. 173, n. 1, p. 61–71, 2000.

KARABELAS, A. J., KOSTOGLU, M., KOUTSOU, C. P., "Modeling of spiral wound membrane desalination modules and plants - review and research priorities." *Desalination*, v. 356, p. 165–186, 2015.

KESKES, E., ADJIMAN, C. S., GALINDO, A., A Physical Absorption Process for the Capture of CO₂ from CO₂-Rich Natural Gas Stream. Disponível em: <<http://www.geos.ed.ac.uk/ccs/Publications/Keskes.pdf>> Acesso em 9 dez. 2016.

KIDNAY, A. J., PARRISH, W. R., McCARTNEY, D. G., *Fundamentals of Natural Gas Processing*, 2 ed. Florida, CRC Press Taylor & Francis Group, 2011.

KLOPFER, M. H., FLACONNECHE, B., "Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review.", *Oil Gas Science and Technology*, v. 56, n. 3, p. 223-244, 2001.

KOROS, W. J., CHERN, R. T., "Separation of gaseous mixtures using polymer membranes." In: ROUSSEAU, R. W. (ed.), Handbook of Separation Process Technology, Chapter 20, John Wiley & Sons, 1987.

KRAUSE, P. B., 2010, Estudo da alternativa de transporte de CO₂ em dutos. Tese* de M.Sc., Centro Técnico Científico/PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

KUNDU, P. K., CHAKMA, A., FENG, X., "Modelling of multicomponent gas separation with asymmetric hollow fibre membranes-methane enrichment from biogas." The Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 91, n. 6, p. 1092–1102, 2013.

LABABIDI, H., AL-ENEZI, G. A., ETTOUNEY, H. M., "Optimization of module configuration in membrane gas separation." Journal of Membrane Science, v. 112, n. 2, p. 185–197, 1996.

LEE, A. L., FELDKIRCHNER, H. L., Development of database for advanced processes to remove carbon dioxide from subquality natural gas. In: Topical Report GRI-93/0247, Gas Research Institute, Illinois, 1993.

LEE, A. L., FELDKIRCHNER, H. L., STERN, S. A., et al., "Field tests of membrane modules for the separation of carbon dioxide for low-quality natural gas.", Gas Separation & Purification, v. 9, p. 35-43, 1995.

Lei nº 11.909, Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2009/lei/111909.htm> Acesso em 4 jan. 2017.

Lei nº 12.351, Disponível em: <https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/Lei/L12351.htm> Acesso em 4 jan. 2017.

LI, H., Thermodynamic Properties of CO₂ Mixture and Their Applications in Advanced Power Cycles with CO₂ Capture Processes, Department of Chemical Engineering and Technology/KTH, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2008.

MANSOURIZADEH, A., ISMAIL, A., "Hollow fiber gas-liquid membrane contactors for acid gas capture: A review." Journal of Hazardous Materials, v. 171, n. 1, p. 38-53, 2009.

MARRIOTT, J.; SØRENSEN, E., "A general approach to modelling membrane modules." Chemical Engineering Science, v. 58, n. 22, p. 4975–4990, 2003a.

MARRIOTT, J., SØRENSEN, E., "The optimal design of membrane systems." Chemical Engineering Science, v. 58, n. 22, p. 4991–5004, 2003b.

MATHIAS, M. C. P. P., A Formação da Indústria Global de Gás Natural – Definição, condicionantes e desafios, 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2010.

MME, Compartilhamento de Infraestruturas Essenciais. In: Gás Para Crescer – Diretrizes Estratégicas, Ministério de Minas e Energia, Brasília, 2016.

NEUMANN, A., HIRSCHHAUSEN, C. V., "Natural Gas: An Overview of a Lower-Carbon Transformation Fuel". In: Review of Environmental Economics and Policy, v. 9, Oxford University Press, pp. 64-84, 2015.

NÓBREGA, G. A. S., 2001, Determinação do Teor de Umidade do Gás Natural Usando um Dispositivo com Adsorção. Monografia de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química/UFRN, Natal, RN, Brasil.

NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M., "Separação do CO₂ por meio da tecnologia PSA." Química Nova, v. 28, n. 4, 2005.

OFFSHORE ENERGY TODAY, Petrobras sets new monthly record in pre-salt oil & gas output. Disponível em: <<http://www.offshoreenergytoday.com/petrobras-sets-new-monthly-record-in-pre-salt-oil-gas-output/>> Acesso em: 6 nov. 2016.

OLIVEIRA, A. R., FILHO, C. L. "Implementação de um método de pontos interiores para programação linear." SBA: Controle & Automação, v. 3, n. 2, p. 370-382, 2007.

OLIVEIRA, T. B. V., 2010, Avaliação metrológica do desempenho do medidor tipo v-cone para medição de vazão de gás úmido. Tese* de M.Sc., Centro Técnico Científico/PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

OHS, B., LOHAUS, J., WESSLING, M., "Optimization of membrane based nitrogen removal from natural gas." Journal of Membrane Science, v. 498, p. 291–301, 2016.

PAN, C. Y., "Gas separation by permeators with high-flux asymmetric membranes." AIChE Journal, v. 29, n. 4, p. 545–552, 1983.

PETROBRAS, Pré-Sal. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>> Acesso em 27 nov. 2016.

PRATES, C. P., PIEROBON, E. C., COSTA, R. C., FIGUEIREDO, V. S., Evolução da Oferta e da Demanda de Gás Natural no Brasil. In: BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2006.

QI, R., HENSON, M. A., "Approximate modeling of spiral-wound gas permeators." Journal of Membrane Science, v. 121, n. 1, p. 11–24, 1996.

QI, R., HENSON, M. A., "Optimization-based design of spiral-wound membrane systems for CO₂/CH₄ separations." Separation and Purification Technology, v. 13, n. 3, p. 209–225, 1998a.

QI, R., HENSON, M. A., "Optimal design of spiral-wound membrane networks for gas separations." Journal of Membrane Science, v. 148, n. 1, p. 71–89, 1998b.

RAMASUBRAMANIAN, K., SONG, M., WINSTON HO, W. S., "Spiral-wound water-gas-shift membrane reactor for hydrogen purification." Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 8829-8842, 2013.

REIS, L. B. dos; FADIGAS, E. A. A.; CARVALHO, C. E. Energia, Recursos Naturais e a Prática do Desenvolvimento Sustentável. São Paulo: Manole, 2. ed, 2005.

RESOLUÇÃO ANP nº 16 DE 17.6.2008. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/rodada-legislacao/qualidade>> Acesso em: 22 fev. 2016.

ROBERE, R., Interior Point Methods and Linear Programming. Disponível em: <<http://www.cs.toronto.edu/~rober/paper/interiorpoint.pdf>> Acesso em: 15 fev. 2017.

SABERI, M., DADKHAH, A. A., HASHEMIFARD, S. A., "Modeling of simultaneous competitive mixed gas permeation and CO₂ induced plasticization in glassy polymers." *Journal of Membrane Science*, v. 499, p. 164–171, 2015.

SABERI, M., HASHEMIFARD, S. A., DADKHAH, A. A., "Modeling of CO₂/CH₄ gas mixture permeation and CO₂ induced plasticization through asymmetric cellulose acetate membrane." *RSC Advances*, v. 6, p. 16561–16567, 2016.

SANDLER, S. I., *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*, 4 ed., United States, John Wiley & Sons, 2006.

SANT'ANNA, A. A., 2005, *Simulação de Processamento de Gás Natural em Plataforma Offshore*. Monografia de Engenharia Química, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

SCHILDHAUER, T. J., BIOLLAZ, S. M. A., *Synthetic Natural Gas from Coal, Dry, Biomass, and Power-to-Gas Applications*, United States, John Wiley & Sons, 2016.

SCHOLZ, M., ALDERS, M., LOHAUS, T., WESSLING, M., "Structural optimization of membrane-based biogas upgrading processes." *Journal of Membrane Science*, v. 474, p. 1–10, 2015.

SCHUTTE, G. R., *Panorama do Pré-Sal: Desafios e Oportunidades*, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, Brasília, 2012.

SCHWAAB, M., PINTO, J. C., *Análise de Dados Experimentais I: Fundamentos de Estatística e Estimação de Parâmetros*, Rio de Janeiro, E-Papers, 2007.

SCHWIMBECK, R. G., "Pipeline vs. LNG." In: 3rd Pipeline Technology Conference, Hannover, Germany, April 2008.

SHIMEKIT, B., MUKHTAR, H., "Natural Gas Purification Technologies – Major Advances for CO₂ Separation and Future Directions." In: AL-MEGREN, H. A. (ed.), *Advances in Natural Gas Technology*, Chapter 9, Croatia, InTech, 2012.

SOARES, P. Campo trará autonomia em gás, diz Petrobras. Disponível em: <<http://www1.folha.uol.com.br/fsp/dinheiro/fi2301200831.htm>> Acesso em 9 dez. 2016.

SOARES, R. P., SECCHI, A. R., "EMSO: A New Environment for Modeling, Simulation and Optimization." *Computer Aided Chemical Engineering*, v. 14, sup. C, p. 947-952, 2003.

SONGOLZADEH, M., SOLEIMANI, M., RAVANCHI, M. T., SONGOLZADEH, R., "Carbon Dioxide Separation from Flue Gases: A Technological Review Emphasizing Reduction in Greenhouse Gas Emissions." *The Scientific World Journal*, v. 2014, 34 pages, 2014.

SOUSA, R. S., 2005, *Métodos tipo dual simplex para problemas de otimização linear canalizados**. Tese* de D.Sc., Instituto de Ciências Matemáticas e de

Computação/USP, São Carlos, SP, Brasil.

SOUZA, J. R., 2002, Dessulfurização de Gás Natural. Tese* de M.Sc., Departamento de Engenharia Química/UFRN, Natal, RN, Brasil.

SPE UFF, Petróleo. Disponível em: <<http://www.spe.uff.br/content/educacional>> Acesso em 27 nov. 2016.

SPILLMAN, R. W., BARRETT, M. G., COOLEY, T. E., "Gas membrane process optimization." In: AIChE National Meeting, New Orleans, United States, March 1988

STERN, S. A., SAXENA, V., "Concentration-dependent transport of gases and vapors in glassy polymers." *Journal of Membrane Science*, v. 7, n. 1, p. 47–59, 1980.

STERN, S. A., DE MERINGO, A. H., "Solubility of carbon dioxide in cellulose acetate at elevated pressures." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 16, n. 4, p. 735-751, 1978.

STERN, S. A., KULKARNI, S. S., "Solubility of methane in cellulose acetate – conditioning effect of carbon dioxide." *Journal of Membrane Science*, v. 10, p. 235-251, 1982.

TERRON, L. R., *Termodinâmica Química Aplicada*, 1 ed., São Paulo, Manole, 2009.

THE ESSENTIAL CHEMICAL INDUSTRY, Oxygen, nitrogen and the rare gases. Disponível em: <<http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/oxygen.html>> Acesso em 23 dez. 2016.

THOMAS, S., DAWE, R. A., "Review of ways to transport natural gas energy from countries which do not need the gas for domestic use." *Energy*, v. 28, n. 14, p. 1461–1477, 2003.

TOBIN J., SHAMBAUGH, P., MASTRANGELO, E., *Natural Gas Processing : The Crucial Link Between Natural Gas Production and Its Transportation to Market*. In: Energy Information Administration, Office of Oil and Gas, 2006.

TOWLER, B. F., "Natural Gas." In: TOWLER, B. F. (ed.), *The Future of Energy*, 1 ed., Chapter 6, Queensland, Australia, Academic Press, 2014.

TRANSCANADA, Gas Quality Specifications - TransCanada and other pipelines. Disponível em: <http://www.transcanada.com/customerexpress/docs/Gas_Quality_Specifications_Fact_Sheet.pdf> Acesso em: 4 jan. 2017.

TROTTA, T. A. F., 2014, Avaliação Técnica de Separador Supersônico para Condicionamento de Gás Natural. Tese* de M.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

VATANI, A., MEHRPOOYA, M., TIRANDAZI, B., "A novel Process Configuration for Co-Production of NGL and LNG with Low Energy Requirement." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, v. 63, p. 16-24, 2012.

VAZ, C.E.M.; MAIA, J.L.P.; DOS SANTOS, W.G. *Tecnologia da Indústria de*

Gás Natural. Edgard Blucher, 2008.

VISSER, T., 2006, Mixed Gas Plasticization Phenomena In Asymmetric Membranes. Tese* de D.Sc., Universidade de Twente, Enschede, Holanda.

VISSER, T., KOOPS, G. H., WESSLING, M., "On the subtle balance between competitive sorption and plasticization effects in asymmetric hollow fiber gas separation membranes." *Journal of Membrane Science*, v. 252, n. 1–2, p. 265–277, 2005.

WÄCHTER, A., BIEGLER, L. T. "On the Implementation of a Primal-Dual Interior Point Filter Line Search Algorithm for Large-Scale Nonlinear Programming." *Mathematical Programming* v. 106, n. 1, p. 25-57, 2006

XU, G., LIANG, F., YANG, Y., HU, Y., ZHANG, K., LIU, W., "An Improved CO₂ Separation and Purification System Based on Cryogenic Separation and Distillation Theory." *Energies*, v. 7, p. 3484-3502, 2014.

APÊNDICE A – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A.1) Calibração do Cromatógrafo

De modo a obter-se um valor de referência para calcular as composições das alíquotas retiradas do permeado e do retido, foi necessária a leitura de uma corrente gasosa de composição conhecida ($x_{i_{cal}}$). Para isso, ajustou-se dois controladores de vazão para que eles passassem o mesmo fluxo volumétrico de CO₂ e de CH₄.

Em seguida, foram feitas as leituras das áreas correspondentes em cromatógrafo gasoso a partir da curva ilustrada na Figura A.1.

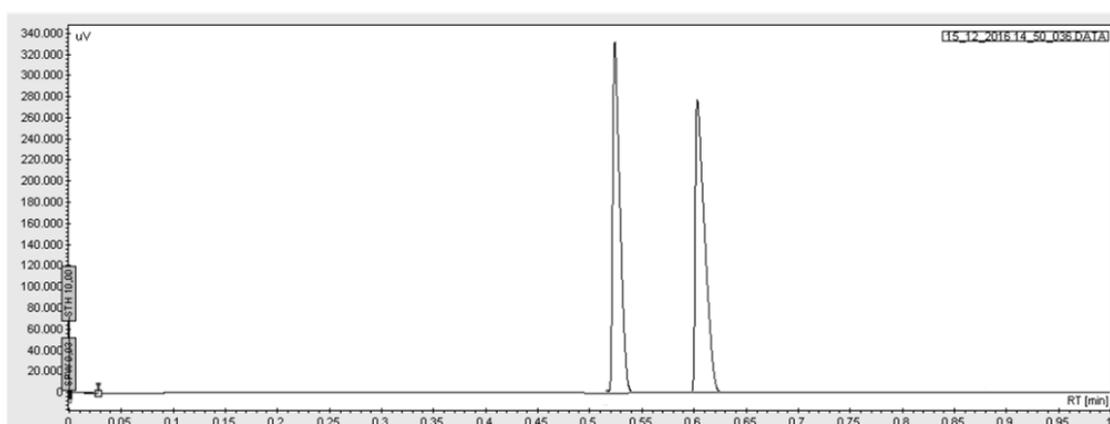


Figura A.1 – Picos cromatográficos obtidos na leitura da mistura padrão.

Pelo tempo de retenção na coluna cromatográfica, identificou-se o primeiro pico correspondente ao metano e o segundo pico, ao dióxido de carbono.

Em seguida, foram somadas as áreas dos dois picos e calculou-se o percentual em área dos dois componentes ($\%A_{i_{cal}}$). Assim, obteve-se um valor que relacionava o percentual da soma das áreas dos picos obtidos na leitura do cromatógrafo com a composição molar da mistura.

A.2) Calibração do Transdutor de Pressão

Para calibrar o sinal do transdutor de pressão, foram aplicados diferenciais de pressão na alimentação e coletou-se o valor do sinal exibido no transdutor de pressão. Então, foi feita a regressão linear para obtenção da reta para transformar o sinal eletrônico em sinal de pressão. A curva de calibração é apresentada na Figura A.2.

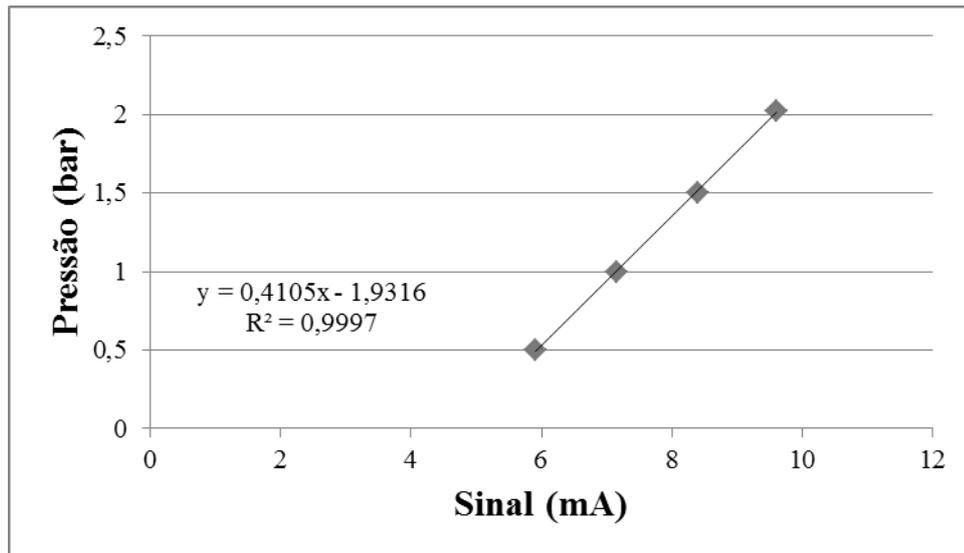


Figura A.2 – Curva de calibração do transdutor de pressão.

A.3) Determinação do Volume da Câmara de Permeado de Misturas

Para obtenção do volume da câmara de permeado, utilizou-se uma membrana porosa de PEI (polieterimida), devido a sua elevada permeabilidade para o dióxido de carbono, no sistema de permeação a elevadas pressões.

O sistema foi alimentado com uma corrente de CO₂ puro e a pressão do concentrado foi inferior a 5 bar, para que a relação de gases ideais, a seguir, pudesse ser utilizada. As equações para determinação do volume da câmara de permeado foram retiradas de AMARAL (2014) e são exibidas a seguir:

$$\frac{P_{sistema} V_{sistema}}{n R T_{sistema}} = \frac{P_{CNTP} V_{CNTP}}{n R T_{CNTP}}$$

$$V_{CNTP} = V_{sistema} \frac{P_{sistema}}{P_{CNTP}} \frac{T_{CNTP}}{T_{sistema}}$$

$$\frac{dV_{CNTP}}{dt} = \frac{V_{sistema}}{P_{CNTP}} \frac{T_{CNTP}}{T_{sistema}} \frac{dP_{sistema}}{dt}$$

$$\mathbb{P} = \frac{Quantidade_{matéria}}{\Delta t} \frac{1}{A \Delta P}$$

$$Q_{vol} = \frac{Quantidade_{matéria}}{\Delta t} = \frac{dV_{CNTP}}{dt}$$

$$\mathbb{P} = V_{sistema} \frac{dP_{sistema}}{dt} \frac{1}{P_{CNTP}} \frac{1}{A \Delta P} \frac{T_{CNTP}}{T_{sistema}}$$

$$V_{sistema} = \frac{Q_{vol} P_{CNTP} T_{sistema}}{\frac{dP_{sistema}}{dt} T_{CNTP}}$$

Os dados utilizados para calcular o volume da câmara de permeado são exibidos na Tabela A.1. Os valores de $\frac{dP}{dt}$ foram coletados dos resultados da calibração do transdutor.

Tabela A.1 – Dados de calibração do volume da câmara de permeado

Membrana porosa de PEI	
Q_{vol}	0,4082 cm ³ s ⁻¹
$\frac{dP_{sistema}}{dt}$	0,0066 bar s ⁻¹
T_{CNTP}	273 K
$T_{sistema}$	293 K
P_{CNTP}	1,01 bar
$V_{sistema}$	67,22 cm ³

APÊNDICE B – CÁLCULO DA FUGACIDADE

A equação de estado de Peng-Robinson e os parâmetros de sua equação são exibidos nas Equações B.1 a B.6.

$$P = \frac{R_g T}{V - b_{PR}} - \frac{a_{PR}(T)}{V(V + b_{PR}) + b_{PR}(V - b_{PR})} \quad \text{Equação B.1}$$

$$a_{PR}(T) = a_c \alpha_{PR}(T_r, \omega_{PR}) \quad \text{Equação B.2}$$

$$a_c = 0,45724 \frac{R_g^2 T_c^2}{P_c} \quad \text{Equação B.3}$$

$$\alpha_{PR}(T_r, \omega_{PR}) = \left(1 + k(1 - \sqrt{T_r})\right)^2 \quad \text{Equação B.4}$$

$$k = 0,37464 + 1,54226\omega_{PR} - 0,26992\omega_{PR}^2 \quad \text{Equação B.5}$$

$$b_{PR} = 0,0778 \frac{R_g T_c}{P_c} \quad \text{Equação B.6}$$

Em que V é o volume específico molar, P é a pressão do sistema, R_g é a constante universal dos gases, ω_{PR} é o fator acêntrico, T_c é a temperatura crítica, P_c é a pressão crítica e T_r é a temperatura reduzida dada pela razão entre a temperatura do sistema e a temperatura crítica.

O fator de compressibilidade (Z) pode ser obtido através da solução da equação cúbica exibida na Equação B.7, obtida a partir da Equação B.1.

$$Z^3 - (1 - B_{PR})Z^2 + (A_{PR} - 3B_{PR}^2 - 2B_{PR})Z - (A_{PR}B_{PR} - B_{PR}^2 - B_{PR}^3) = 0 \quad \text{Equação B.7}$$

Em que:

$$A_{PR} = \frac{a_{PR}P}{R_g^2 T^2}$$

$$B_{PR} = \frac{b_{PR}P}{RT}$$

$$Z = \frac{P V}{R_g T}$$

Segundo CAVALCANTI (2015), os parâmetros a_{PR} e b_{PR} de mistura podem ser calculados pela regra de mistura de Van der Waals, quadrática no parâmetro a_{PR} e linear no parâmetro b_{PR} . As expressões dos parâmetros de mistura de n componentes são exibidas a seguir.

$$a_{PR} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n y_i y_j a_{ij} \quad \text{Equação B.8}$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad \text{Equação B.9}$$

$$b_{PR} = \sum_{i=1}^n y_i b_i \quad \text{Equação B.10}$$

Em que y_i é a fração molar do componente i na mistura.

Sabe-se que o coeficiente de fugacidade da fase vapor ($\hat{\phi}_i^V$) é dado pela Equação B.11.

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \int_0^P (\bar{Z}_i - 1) \frac{dP}{P} \quad \text{Equação B.11}$$

Em que \bar{Z}_i é o fator de compressibilidade parcial para o componente i .

Conforme mostrado por SANDLER (2006), as equações da regra de mistura de Van der Waals podem ser combinadas com a equação de estado de Peng-Robinson e com a Equação B.11, para calcular o coeficiente de fugacidade de um componente i em uma mistura n . A expressão é dada pela Equação B.12.

$$\ln \hat{\phi}_i^V = \frac{b_i}{b_{PR}} (Z^V - 1) - \ln \left(Z^V - \frac{b_{PR} P}{RT} \right) - \frac{a_{PR}}{2\sqrt{2}RT} \left[\frac{2 \sum_{j=1}^n y_j a_{ij}}{a_{PR}} - \right] \quad \text{Equação B.12}$$

$$\frac{b_i}{b_{PR}} \ln \left[\frac{Z^V + (1 + \sqrt{2}) \frac{b_{PR} P}{R_g T}}{Z^V + (1 - \sqrt{2}) \frac{b_{PR} P}{R_g T}} \right]$$

Finalmente a fugacidade do componente (f_i^V) i é calculada pela Equação B.13.

$$f_i^V = y_i \hat{\phi}_i^V P \quad \text{Equação B.13}$$

A Tabela B.1 exibe as propriedades Termodinâmicas empregadas no cálculo da fugacidade neste trabalho.

Tabela B.1 – Propriedades termodinâmicas para equação de estado de Peng-Robinson

Propriedade	CO ₂	CH ₄
P_c (bar)⁽¹⁾	73,9	46,3
T_c (K)⁽¹⁾	304,1	190,4
ω⁽¹⁾	0,239	0,011
k_{CO2-CH4}⁽²⁾	0,103	

Fonte: (1) (TEERON, 1978) e (2) (LI, 2008).

APÊNDICE C – MODELAGEM MATEMÁTICA

As variáveis adimensionais utilizadas no modelo matemático são apresentadas a seguir:

$$C_{adim} = \frac{2 R_g T \mu L U_f}{W d_m B P^2} \quad \text{Variável de adimensionamento}$$

$$h = \frac{l}{L} \quad \text{Comprimento adimensional da membrana}$$

$$R = \frac{2 W Q_2 P}{d_m u_f} = \frac{2 W L Q_2 P}{d_m U_f} \quad \text{Fator de permeabilidade adimensional}$$

$$s = \frac{w}{W} \quad \text{Largura adimensional da membrana}$$

$$\theta = \frac{V}{L u_f} = \frac{V}{U_f} \quad \text{Vazão do permeado adimensional}$$

$$\gamma_0 = \frac{p_0}{P} \quad \text{Pressão de saída do permeado adimensional}$$

$$\gamma = \frac{p}{P} \quad \text{Pressão do permeado adimensional (razão de pressão)}$$

$$\eta_0 = \frac{U}{L u_f} = \frac{U_0}{U_f} \quad \text{Vazão do concentrado adimensional}$$

Figura An.0.1 – Correntes e composições de uma folha de membrana.

APÊNDICE D – ANÁLISES ESTATÍSTICAS

D.1) Dióxido de carbono

Os dados referentes à primeira estimação dos parâmetros da função de permeabilidade do CO₂ são exibidos na Tabela D.1

Tabela D.1 – Formulação do problema de estimação de parâmetros do CO₂

Problema de Otimização	
Equação algébrica	$P_{CO_2} = \frac{D_{CO_2 0}}{\beta_{CO_2} f_{CO_2 F}} \left\{ \exp \left[\beta_{CO_2} \left(k_{DCO_2} + \frac{F_{CO_2} C'_{HCO_2} b_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} f_{CO_2 F} + b_{CH_4} f_{CH_4 F}} \right) f_{CO_2 F} \right] - 1 \right\}$
Variáveis do problema	$f_{CO_2 F}, f_{CH_4 F}, D_{CO_2 0}, \beta_{CO_2}, k_{DCO_2}, F_{CO_2}, C'_{HCO_2}, b_{CO_2}, b_{CH_4}$
Variáveis de otimização	$D_{0,CO_2/l}, \beta_{CO_2}, F_{CO_2}$
Variáveis Especificadas	$k_{DCO_2}, C'_{HCO_2}, b_{CO_2}, b_{CH_4}$

As matrizes de covariância e correlação obtidas no processo de estimação de parâmetros do CO₂ são apresentadas nas Figuras D.1 e D.2, respectivamente.

$$\begin{bmatrix}
 & D_{CO_2,0/l} & \beta_{CO_2} & F_{CO_2} \\
 D_{CO_2,0/l} & 3,4634 \cdot 10^{-11} & 3,8948 \cdot 10^{-10} & -1,8934 \cdot 10^{-6} \\
 \beta_{CO_2} & & 1,0479 \cdot 10^{-4} & -4,4670 \cdot 10^{-4} \\
 F_{CO_2} & & & 0,1057
 \end{bmatrix}$$

Figura D.1 - Matriz de covariância para estimação de três parâmetros para a equação de permeância do CO₂.

$$\begin{bmatrix} & D_{CO_2,0/l} & \beta_{CO_2} & F_{CO_2} \\ D_{CO_2,0/l} & 1 & 0,0065 & -0,9896 \\ \beta_{CO_2} & & 1 & -0,1342 \\ F_{CO_2} & & & 1 \end{bmatrix}$$

Figura D.2 – Matriz de correlação para estimação de três parâmetros para a equação de permeância do CO₂.

A formulação do problema de otimização para a estimação dos parâmetros da equação de permeância de CO₂, fixando-se o valor de F_{CO₂} é apresentada na Tabela D.2. As matrizes de covariância e correlação são ilustradas nas Figuras D.3 e D.4.

Tabela D.2 - Formulação do problema de estimação de dois parâmetros para equação de permeância CO₂

Problema de Otimização	
Variáveis do problema	$f_{CO_2F}, f_{CH_4F}, D_{CO_2,0}, \beta_{CO_2}, k_{DCO_2}, F_{CO_2}, C'_{HCO_2}, b_{CO_2}, b_{CH_4}$
Variáveis de otimização	$D_{0,CO_2/l}, \beta_{CO_2}$
Variáveis Especificadas	$k_{DCO_2}, C'_{HCO_2}, b_{CO_2}, b_{CH_4}, F_{CO_2}$

$$\begin{bmatrix} & D_{CO_2,0/l} & \beta_{CO_2} \\ D_{CO_2,0/l} & 6,6728 \cdot 10^{-13} & -7,1010 \cdot 10^{-9} \\ \beta_{CO_2} & & 9,5995 \cdot 10^{-5} \end{bmatrix}$$

Figura D.3 – Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros para a equação de permeância do CO₂.

$$\begin{bmatrix} & D_{CO_2,0/l} & \beta_{CO_2} \\ D_{CO_2,0/l} & 1 & -0,8872 \\ \beta_{CO_2} & & 1 \end{bmatrix}$$

Figura D.4 – Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CO₂.

Finalmente, as matrizes de covariância e de correlação, anulando o efeito da segunda parcela da exponencial ($F_{CO_2}=0$), são apresentadas nas Figuras D.5 e D.6.

$$\begin{bmatrix} & D_{CO_2,0/l} & \beta_{CO_2} \\ D_{CO_2,0/l} & -1,996 \cdot 10^{-12} & -1,517 \cdot 10^{-8} \\ \beta_{CO_2} & & 1,5123 \cdot 10^{-4} \end{bmatrix}$$

Figura D.5 – Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros ($F_{CO_2}=0$).

$$\begin{bmatrix} & D_{CO_2,0/l} & \beta_{CO_2} \\ D_{CO_2,0/l} & 1 & -0,8733 \\ \beta_{CO_2} & & 1 \end{bmatrix}$$

Figura D.6 - Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros ($F_{CO_2}=0$).

D.2) Metano

Os dados referentes à estimação dos parâmetros da função de permeabilidade do CH₄ são exibidos na Tabela D.3.

Tabela D.3 - Formulação do problema de estimação de parâmetros do CH₄

Problema de Otimização	
Equação algébrica	$P_{CH_4} = D_{CH_4,0} \left\{ \exp \left[\beta_{CH_4} f_{CO_2F} \left(k_{DCO_2} + \frac{F_{CO_2} C'_{HCO_2} b_{CO_2}}{1 + b_{CO_2} f_{CO_2F} + b_{CH_4} f_{CH_4F}} \right) \right] \left(k_{DCH_4} + \frac{F_{CH_4} C'_{HCH_4} b_{CH_4}}{1 + b_{CO_2} f_{CO_2F} + b_{CH_4} f_{CH_4F}} \right) \right\}$
Variáveis do problema	$f_{CO_2F}, f_{CH_4F}, D_{CH_4,0}, \beta_{CH_4}, k_{DCO_2}, k_{DCH_4}, F_{CO_2}, F_{CH_4}, C'_{HCO_2}, C'_{HCH_4}, b_{CO_2}, b_{CH_4}$
Variáveis de otimização	$D_{0,CH_4}/l, \beta_{CH_4}, F_{CH_4}$
Variáveis Especificadas	$k_{DCO_2}, C'_{HCO_2}, b_{CO_2}, b_{CH_4}, F_{CO_2}$

As matrizes de correlação e de covariância obtidas no processo de estimação de parâmetros do CH₄ são apresentadas nas Figuras D.7 e D.8, respectivamente.

	$D_{CH_4,0}/l$	β_{CH_4}	F_{CH_4}
$D_{CH_4,0}/l$	1	-0,9727	-0,9891
β_{CH_4}		1	0,9332
F_{CH_4}			1

Figura D.7 - Matriz de correlação para estimação de três parâmetros da equação de permeância do CH₄.

$$\begin{bmatrix}
 & D_{CH_4,0}/l & \beta_{CH_4} & F_{CH_4} \\
 D_{CH_4,0}/l & 4,443 \cdot 10^{-10} & -4,808 \cdot 10^{-7} & -1,363 \cdot 10^{-6} \\
 \beta_{CH_4} & & 5,500 \cdot 10^{-4} & 1,431 \cdot 10^{-3} \\
 F_{CH_4} & & & 4,735 \cdot 10^{-3}
 \end{bmatrix}$$

Figura D.8 - Matriz de covariância para estimação de três parâmetros da equação de permeância do CH₄.

A formulação do problema de otimização para a estimação dos parâmetros da equação de permeância de CH₄, fixando-se o valor de F_{CH₄} é apresentada na Tabela D.4. As matrizes de covariância e correlação são ilustradas nas Figuras D.9 e D.10.

Tabela D.4 - Formulação do problema de estimação de dois parâmetros para equação de permeância CH₄

Problema de Otimização	
Variáveis do problema	$f_{CO_2F}, f_{CH_4F}, D_{CO_2}, \beta_{CO_2}, k_{DCO_2}, F_{CO_2}, C'_{HCO_2}, b_{CO_2}, b_{CH_4}$
Variáveis de otimização	$D_{0,CH_4}/l, \beta_{CH_4}$
Variáveis Especificadas	$k_{DCO_2}, C'_{HCO_2}, b_{CO_2}, b_{CH_4}, F_{CO_2}, F_{CH_4}$

$$\begin{bmatrix}
 & D_{CH_4,0}/l & \beta_{CH_4} \\
 D_{CH_4,0}/l & 1,086 \cdot 10^{-11} & -2,735 \cdot 10^{-8} \\
 \beta_{CH_4} & & 7,791 \cdot 10^{-5}
 \end{bmatrix}$$

Figura D.9 - Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH₄.

$$\begin{bmatrix} & D_{CH_4,0}/l & \beta_{CH_4} \\ D_{CH_4,0}/l & 1 & -0,9402 \\ \beta_{CH_4} & & 1 \end{bmatrix}$$

Figura D.10 - Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH₄.

Finalmente, as matrizes de covariância e de correlação, anulando o efeito da segunda parcela da exponencial ($F_{CH_4}=0$), são apresentadas nas Figuras D.11 e D.12.

$$\begin{bmatrix} & D_{CH_4,0}/l & \beta_{CH_4} \\ D_{CH_4,0}/l & 1,089 \cdot 10^{-11} & -2,742 \cdot 10^{-8} \\ \beta_{CH_4} & & 7,809 \cdot 10^{-5} \end{bmatrix}$$

Figura D.11 - Matriz de covariância para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH₄ ($F_{CH_4}=0$).

$$\begin{bmatrix} & D_{CH_4,0}/l & \beta_{CH_4} \\ D_{CH_4,0}/l & 1 & -0,9402 \\ \beta_{CH_4} & & 1 \end{bmatrix}$$

Figura D.12 - Matriz de correlação para estimação de dois parâmetros da equação de permeância do CH₄ ($F_{CH_4}=0$).

APÊNDICE E – QUADRATURA GAUSSIANA

A integral $I(\gamma, y_r') \equiv \int_{y_f'}^{y_r'} \left(\frac{u_r}{u_f} \right)_\gamma = \int_{y_f'}^{y_r'} \phi_\gamma(y') dy'$ apresentada no Capítulo III foi resolvida de forma aproximada utilizando o método da Quadratura Gaussiana. Os parâmetros utilizados para o polinômio de Jacobi foram: $\alpha = \beta = 0$.

Avaliou-se o número de pontos necessários para obter-se a acurácia adequada e os resultados são apresentados na Tabela E.1.

Tabela E.1 – Análise do número de pontos da Quadratura Gaussiana

Número de Pontos	Valor da Integral
N = 2	$-2,646945 \cdot 10^{-3}$
N = 3	$-2,646946 \cdot 10^{-3}$
N = 5	$-2,646946 \cdot 10^{-3}$

Através da análise da Tabela E.1, percebe-se que a adoção de três pontos de quadratura Gaussiana é suficiente para obter-se uma boa acurácia. Para esse número de pontos, os valores das abscissas e dos pesos foram respectivamente: $[0,1127;0,500;0,8873]$ e $[0,2778;0,4444;0,2778]$.

A integral $\theta_0 = 1 - \int_0^1 \frac{u_r}{u_f} dh \cong 1 - \sum_{i=1}^M \frac{u_r(h_i)}{u_f} w_i$, apresentada no Capítulo III, também foi resolvida de forma aproximada utilizando o método da Quadratura Gaussiana. Os parâmetros utilizados para o polinômio de Jacobi foram: $\alpha = \beta = 0$.

Avaliou-se o número de pontos necessários para obter-se a acurácia adequada e os resultados são apresentados na Tabela E.2.

Tabela E.2 – Análise do número de pontos da Quadratura Gaussiana

Número de Pontos	Valor da Integral
M = 3	0,7835
M = 5	0,7836
M = 10	0,7836

Observando-se a Tabela E.2, nota-se que a adoção de cinco pontos de quadratura Gaussiana é suficiente para obter-se uma boa acurácia. Para esse número de pontos, os

valores das abscissas e dos pesos foram respectivamente: [0,04691; 0,230076; 0,5; 0,76923; 0,95309] e [0,11846; 0,23931; 0,28444; 0,23931; 0,11846].