MODELAGEM DE CONTACTORES GÁS-LÍQUIDO PARA SEPARAÇÃO DE CO_2 DE GÁS NATURAL COM SOLUÇÃO AQUOSA DE ETANOLAMINAS

ANDRESSA NAKAO

DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CORPO DOCENTE DO
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E
BIOQUÍMICOS COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS

ESCOLA DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
2010

MODELAGEM DE CONTACTORES GÁS-LÍQUIDO PARA SEPARAÇÃO DE CO_2 EM GÁS NATURAL COM SOLUÇÃO AQUOSA DE ETALONAMINAS

ANDRESSA NAKAO

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

Aprovada por :

_____

Prof. José Luiz de Medeiros, D.Sc – Orientador

_____

Profa. Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo, Ph.D. – Orientadora

_____

Teresa Massako Kakuta Ravagnani, D.Sc.

_____

Wilson Mantonavi Grava, D.Sc.

_____

Heloísa Lajas Sanches, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2010

N163m Nakao, Andressa.

MODELAGEM DE CONTACTORES GÁS-LÍQUIDO PARA SEPARAÇÃO DE CO_2 DE GÁS NATURAL COM SOLUÇÃO AQUOSA DE ETANOLAMINAS / ANDRESSA NAKAO. – 2010.

xxxi, 188 f.: il.

DISSERTAÇÃO (MESTRADO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS) – UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, ESCOLA DE QUÍMICA, RIO DE JANEIRO, 2010.

Orientadores: José Luiz de Medeiros e Ofélia de Queiroz Fernandes Araújo.

1. Contactor com Membrana. 2. Captura de CO_2. 3. Gás Natural. 4. Absorção Química. 5. Simulação. 6. Etanolamina. 7. Separação de gases. – Tese. I. Medeiros, José Luiz de. (Orient.). II. Araújo, Ofélia de Queiroz Fernandes (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química. IV. Mestrado.

CDD: 660.2842

“But I've gotta get a move on with my life

It's time to be a big girl now

And big girls don't cry”

(*Big Girls don’t cry – Fergie*)

AGRADECIMENTOS

Neste trechinho, eu fico em dúvida em como começar a escrever, e com receio também de acabar esquecendo-me de citar alguém importante. Se esquecer, peço desculpas, não foi por falta de atenção, foi mais pela ansiedade de apresentar a dissertação. Essa etapa da minha vida foi uma das minhas importantes e em que tive oportunidade de conhecer pessoas maravilhosas e viver momentos únicos que eu sempre vou levar comigo. (Na verdade, eu considero o curso da Graduação e do Mestrado como uma etapa contínua).

A Deus pela vida que me deu, por me dar tantos motivos para ser feliz.

A minha família, por todo carinho e paciência comigo, não só agora, mas sempre. Em especial ao meu pai, Eduardo, que sempre foi meu ídolo e em quem eu sempre me inspiro e para quem eu espero ser motivo de orgulho.

Aos meus orientadores, José Luiz e Ofélia, não só pelos ensinamentos e dedicação, mas por todo carinho e por me fazerem sentir como parte de uma família no laboratório H2CIN. Sou muito grata ao Zé por ter me deixado ser aluna dele, na verdade a escolha de fazer o mestrado foi muito mais pela oportunidade de trabalhar com ele do que pelo título em si.

Ao pessoal da equipe do H2CIN que fez os meus dias mais felizes e me motivaram todos os dias a ser uma pessoa melhor. (Nesta eu incluo os atuais e os que já saíram). Agradeço em especial à Pri não só por toda a ajuda que me deu nesses últimos dias, mas por ser uma das amigas que eu mais gosto de ter por perto, e a Camiluxa (recém-chegada no laboratório) por estar presente durante toda esta etapa na UFRJ, já são mais de sete anos de amizade. (Não sabia onde citar a Camiluxa tem vários lugares...).

Ao meu príncipe, João Marcos, por ser a pessoa maravilhosa que ele é, por estar comigo, por me fazer tão feliz.

Aos meus amigos de, faculdade por tornarem todos esses anos perfeitos. Em especial, a Isa, Aninha, Mi, Dudu e Mineiro. Muitas saudades! Fazer o mestrado sem vocês foi menos legal.

Aos professores da Escola de Química, têm alguns em especial, mas não vou citar, porque se esquecer um, provavelmente vai ficar chateado. Mas definitivamente, eu os considero pessoas muito especiais. Vai um agradecimento geral mesmo.

RESUMO

O gás natural (GN) vem se destacando dentro da matriz energética brasileira por suas fontes abundantes e por exibir menor impacto ambiental quando comparado a outros combustíveis fósseis. No cenário das reservas de gás natural associado do pólo Pré-Sal, que apresenta altos teores de CO_2, destaca-se entre outros o desafio de tratamento *offshore* para remoção desta impureza. Este trabalho reconhece o importante potencial de equipamentos com membranas no enquadramento deste gás às especificações da ANP, e apresenta o desenvolvimento de modelagem matemática do processo de separação de CO_2 via contactores de membranas de fibras-ocas, com utilização de soluções de etanolaminas aquosas. O principal objetivo deste trabalho é analisar a viabilidade técnica da aplicação deste processo de separação em plataformas *offshore*, atendendo a necessidade de adequação de tecnologias de processamento à restrição de espaço e à imposição de minimização de custos de produção e transporte do GN.

Emprega-se para tal o simulador SPM2010, desenvolvido pelo Laboratório H2CIN da Escola de Química da UFRJ. A ferramenta tem capacidade para predição do desempenho de contactores, e foi desenvolvido com base nos princípios rigorosos de termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e de massa. No que diz respeito à absorção química, incluiu a aplicação da Teoria Química (PRAUNITZ et al, 1986), para modelar quimica e/ou fisicamente os sistemas de equilíbrios complexos, por meio de uma série de processos de equilíbrio químico, envolvendo espécies reais e fictícias. O cálculo do equilíbrio líquido-vapor das espécies reais é sobreposto no equilíbrio químico multi-reacional para a formação das espécies fictícias (complexos não iônicos e não voláteis). Para a resolução matemática, adotou-se o critério de máxima verossimilhança sobre os dados de equilíbrio dos sistemas para estimar as constantes envolvidas na formação dos complexos permitindo, assim, o cálculo das respectivas propriedades e de entalpias de absorção e dos efeitos térmicos.

Para este estudo, desenvolve-se um fluxograma com uma carga de gás natural, com um teor de 10%mol de CO_2, tratada com uma mistura de etanolaminas (20%MEA e 20%MDEA), com posterior regeneração do solvente enriquecido. As propriedades termodinâmicas são estudadas e discutidas ao longo do trabalho, e mostra-se a coerência

com os dados estudados na literatura. A simulação comprova a viabilidade de enquadramento de corrente de GN do Pré-Sal, obtendo-se teor final de 3,4% de CO_2.

ABSTRACT

Natural gas (NG) shows increasing share in the Brazilian energy matrix due to its abundant resources and for presenting a reduced environmental impact when compared to other fossil fuels. In the scenario of the Brazilian Pre-Salt pole, where associated NG shows high concentration of CO_2, gas processing for removal of this impurity stands out among other challenges. This work recognizes the enormous potential of membrane equipments for compliance of this gas to the specifications imposed by ANP, and presents a mathematical model for the separation of CO_2 in hollow-fiber membrane contactors, using aqueous solutions of ethanolamines. The main objective is to investigate the feasibility of applying this separation process on offshore platforms, given the need for adequacy of processing technologies to space restrictions, and for minimizing NG production and transportation costs.

The SPM2010 simulator, developed by the Laboratory H2CIN of School of Chemistry - UFRJ, is used in this study. The tool is able to predict contactor's performance, and was developed based on strict principles of thermodynamics, fluid mechanics, heat and mass transfer. With respect to chemical absorption, SPM2010 applies the Chemical Theory (PRAUNITZ et al, 1986) to chemical and/or physically model complex equilibrium systems, through a series of chemical equilibrium processes involving real and fictitious species. The calculation of vapor-liquid equilibrium of real species is superimposed on the multireactional chemical equilibrium for the formation of fictitious species (complex non-ionic and non-volatile). The mathematical model was solved with the maximum likelihood principle applied to available data in order to estimate equilibrium constants involved in the formation of complexes, thus allowing the calculation of their respective properties, as well as enthalpies of absorption and thermal effects.

In this study, a process flowsheet is developed with an NG feed exhibiting CO_2 content of 10 mol% being treated with a mixture of ethanolamines (20% MEA and 20% MDEA), with subsequent regeneration of the rich solvent. The thermodynamic properties are studied and discussed throughout the work, and are consistent with the published data. The simulation results prove the feasibility of meeting NG specifications in the Pre-Salt context, showing a final CO_2 content of 3.4%.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 1
INTRODUÇÃO 1

***1.1 Objetivo* 1**

***1.2 Motivação* 2**
1.2.1 As Mudanças Climáticas & o Fenômeno do Efeito Estufa 2
1.2.2 Desafios da Produção do Gás Natural 4
1.2.3 Dióxido de Carbono e as Tecnologias de Seqüestro 10
1.2.4 O Simulador de Permeação em Membranas – SPM 14

***1.3 Estrutura da Dissertação* 15**
CAPÍTULO 2 17
Revisão da Literatura 17

***2.1 Introdução* 17**

***2.2 Nomenclatura* 18**

***2.3 Processos de Separação com Membranas* 19**

***2.4 Características de Membranas* 21**

***2.5 Contactores com Membranas* 25**
2.5.1 Módulos de Membranas 25
2.5.2 Configurações de Contactores com Membranas 28
2.5.3 Transferência de Massa 29

***2.6 Materiais para Membrana* 33**

***2.7 Solventes para Captura de CO_2* 37**
2.7.1 Alcalonaminas 39
2.7.2 Mecanismos e Taxas de Reações 47

***2.8 Modos de Operações com Membranas* 49**

***2.9 Membranas na Indústria* 53**

***2.10 Análise de Custos* 56**
2.10.1 Análise de Custos na Literatura 56
2.10.2 Estimação de Custos 60
2.10.2.1 Considerações, Critérios e Ferramentas utilizadas para a Avaliação Econômica. 62
2.10.2.2 Resultados da avaliação econômica 66

***2.11 Estudos sobre o Processo de Absorção de CO_2 em Módulos de Membrana* 69**
CAPÍTULO 3 73
Simulador de Permeação em Membranas (SPM) 73

***3.1. Nomeclatura do Capítulo 3* 75**

***3.2. Modelo MPM de Permeação Diferencial* 78**
3.2.1 Balanços de Massa de Espécies na Direção Axial do Casco: 80
3.2.2. Balanços de Momentum na Direção Axial do Casco: 80
3.2.3. Balanços de Energia na Direção Axial do Casco: 81
3.2.4. Termos Cisalhantes de Escoamento 81
3.2.5. Vazões Mássicas de Escoamento 82
3.2.6. Fluxos Molares de Permeação de Espécies 82
3.2.7.Fluxo Mássico de Permeação 82

***3.3. Resolução Numérica do Modelo MPM de Permeação Diferencial* 82**

3.3.1. Algoritmo Simplificado: Resolução ISOPERM do Módulo de Permeação Fibra-oca 83
3.3.2. Algoritmo rigoroso: Resolução RMP do Módulo de Permeação Fibra-oca 85

***3.4 Resolução Numérica de Fluxogramas de Permeação Diferencial - Simulador SPM*.....87**
3.4.1 Dados e Parâmetros de Permeação Disponíveis no Simulador SPM 88

***3.5 Fluxogramas no SPM*.....89**
CAPÍTULO 4 95
SPM 2010 95

***4.1. Introdução* 95**
4.1.1 Modelo de Absorção Química 96
4.2. Nomeclatura do Capítulo 4 97
4.3. Modelo para Absorção Química em Contactoras de Membranas 100
4.3.1 Variáveis de Estado 102
4.3.1.1 Retentado 102
4.3.1.2 Permeado 104
4.3.2 Balanço de Massa para Reais 105
4.3.2.1 Retentado 105
4.3.2.2 Permeado 105
4.3.3 Balanço de Momento 106
4.3.3.1 Retentado 106
4.3.3.2 Permeado 106
4.3.4 Balanço de Energia 108
4.3.4.1 Retentado 108
4.3.4.2 Permeado 108
4.3.5 Equilíbrio Químico e de Fases no Permeado 109
4.3.5.1 Reações Químicas 110
4.3.5.2 Matrizes Estequiométricas 110
4.3.5.3 Características das Espécies 110
4.3.5.4 Mudanças de Variáveis para ELV-EQ 110
4.3.5.5 Vetor de Variáveis de Estado para ELV-EQ 110
4.3.5.6 Vetor de Especificações de Estado para ELV-EQ 111
4.3.5.7 Sistema de Equações ELV-EQ 111
4.3.5.8 Sistema de Equação ELV-EQ com mudanças de variáveis 112
4.3.5.9 Matrizes Jacobianas do Sistema ELV-EQ 113
4.3.5.10 Jacobianas de Variáveis de Estado com especificações 114
4.3.5.11 Termos de Jacobianas $\underline{\underline{J}}_E$ e $\underline{\underline{J}}_U$ 114
4.3.6 Expressões Finais do Modelo de Contactor em variáveis 118
4.3.6.1 Balanço de Massa para Reais 118
4.3.6.2 Balanço de Momentum 118
4.3.6.3 Balanço de Energia 120
4.3.7 Estimação de Constantes de Equilíbrio de Formação de Complexos 120
4.3.7.1 Algoritmo de Estimação Não Linear Implícita e Isotérmica para Constantes de Equilíbrio.. 124
4.3.7.2 Resultados da Estimação de Constantes de Equilíbrio 125
4.3.7.3 Regressão Linear para obtenção dos parâmetros de Equilíbrio 126
4.3.7.4 Conversão de Estado de Referência 129

***4.4 – Análise Prévia do Modelo* 136**
CAPÍTULO 5 141
Resultados e Discussões 141

***5.1 – Fluxograma GN_CONTACT_1* 141**

***5.2 – Simulação e Resultados no contactor*.....145**
5.2.1 – Análise dos perfis de temperaturas 148
5.2.2 – Análise dos perfis de pressões 149

5.2.3 – Análise do Retentado 150
5.1.4 – Análise do Permeado 155

5.3 – Simulação do Stripper **..... 160**
CAPÍTULO 6 168
Conclusões e Sugestões 168
CAPÍTULO 7 170
Referências Bibliográficas 170

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1 EFEITO ESTUFA 3
FIGURA 1. 2 CONSUMO ENERGÉTICO MUNDIAL POR COMBUSTÍVEL 6
FIGURA 1. 3 GERAÇÃO MUNDIAL DE ELETRICIDADE POR COMBUSTÍVEL 6
FIGURA 1. 4 DIAGRAMA DE VAZÃO DE GÁS VERSUS CONCENTRAÇÃO DE CO_2, INDICANDO A MELHOR TECNOLOGIA DE REMOÇÃO A SER APLICADA 11
FIGURA 2. 1 REMOÇÃO DE CO_2 ATRAVÉS DE MEMBRANA 19
FIGURA 2. 2 TRANSPORTE RELATIVO DE GASES ATRAVÉS DE UMA MEMBRANA 22
FIGURA 2. 3 MÓDULOS DE MEMBRANAS 26
FIGURA 2. 4 FIBRAS-OCAS 26
FIGURA 2. 5 MÓDULO EM ESPIRAL 27
FIGURA 2. 6 VANTAGENS E DESVANTAGENS DE MÓDULOS DE FIBRAS-OCAS 27
FIGURA 2. 7. MÓDULO DE FLUXO LONGITUDINAL 28
FIGURA 2. 8 FLUXO TANGENCIAL 29
FIGURA 2. 9 REGIÕES DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA E RESISTÊNCIA DOMINANTES EM CONTACTORES DE MEMBRANAS 30
FIGURA 2. 10 FLUXO DE ABSORÇÃO LOCAL DE CO_2 PARA CORRENTES COM 20% E CO_2 PURO AO LONGO DO CONTACTOR 41
FIGURA 2. 11 EFEITO DOS ATIVADORES NA EFICIÊNCIA DE RECUPERAÇÃO 42
FIGURA 2. 12 FLUXO DE ABSORÇÃO LOCAL DE CO_2 PARA CORRENTES COM 20% E CO_2 PURO COM ADIÇÃO DE MEA/DEA, UTILIZANDO AS ALCANOLAMINAS ATIVADAS 43
FIGURA 2. 13 PERFIL TRANSVERSAL DE CONCENTRAÇÃO DE CO_2 NUMA MISTURA MEA + MDEA NA SAÍDA DO CONTACTOR. 45
FIGURA 2. 14 (A) TAXAS DE ABSORÇÃO DOS SOLVENTES (B) SOLUBILIDADE DO CO_2 A 298K 46
FIGURA 2. 15 (A) MODO SECO; (B) MODO MOLHADO; (C) MODO PARCIALMENTE MOLHADO 50
FIGURA 2. 16 ÂNGULO DE CONTATO 51
FIGURA 2. 17 LINHA DA EVOLUÇÃO DA TECNOLOGIA DE MEMBRANAS PARA A SEPARAÇÃO DE MISTURAS GASOSAS 54
FIGURA 2. 18 CONFIGURAÇÕES DE ESTÁGIOS DE MEMBRANAS 56
FIGURA 2. 19 CUSTOS RELATIVOS 59
FIGURA 2. 20 METODOLOGIA ADOTADA POR JAWAARDE, 2007 64
FIGURA 2. 21 CAPEX 65
FIGURA 2. 22 OPEX 65
FIGURA 3. 1 REPRESENTAÇÃO DO MÓDULO DE PERMEAÇÃO COM MEMBRANA *DE FIBRAS-OCAS* PARA DESENVOLVIMENTO DO MODELO *MPM* 79
FIGURA 3. 2 REPRESENTAÇÃO DO FLUXO DE PERMEAÇÃO DEVIDO AO DIFERENCIAL DE FUGACIDADE DAS DUAS FASES PARA O CO_2 79
FIGURA 3. 3 FLUXOGRAMA DA CORRENTE GNBRPS 90
FIGURA 3. 4 PERFIL DE TEMPERATURA GERADO PELO SPM PARA O PROCESSO DE PERMEAÇÃO DA CARGA V@GNBRPS 93
FIGURA 3. 5 LOCI DO PROCESSO V@GNBRPS 94
FIGURA 4. 1 REPRESENTAÇÃO DA CONTACTORA DE MEMBRANAS DE FIBRAS-OCAS DO SPM2010 102
FIGURA 4. 2 PROCESSO DENTRO DE UM FIBRA-OCA 109
FIGURA 4. 3 CURVAS DAS EQUAÇÕES DE CONSTANTES DE EQUILÍBRIO CONTRA A TEMPERATURA 129
FIGURA 4. 4 TRANSIÇÃO ENTRE ESTADOS DE REFERÊNCIA (G) E (L) DO COMPLEXO I PURO 131
FIGURA 4. 5 CURVA DA DEPEDÊNCIA DO LN(PSAT) COM A TEMPERATURA 134
FIGURA 4. 6 DEPENDÊNCIA DE LN(K) COM A TEMPERATURA 136

FIGURA 4. 7 COMPOSIÇÃO DA CORRENTE TESTE 137
FIGURA 4. 8 – DIAGRAMA Y_{CO2} VERSUS P E T..... 138
FIGURA 4. 9 CONVERSÃO DE MDEA VERSUS P E T 139
FIGURA 4. 10 DIAGRAMA DA DENSIDADE GLOBAL EM FUNÇÃO DE P E T 140
FIGURA 5. 1 DADOS DA CARGA GN_CONTACT_1 – GÁS NATURAL COM TEOR DE 10% DE CO_2 142
FIGURA 5. 2 – DADOS DA CARGA SOLV5 – SOLUÇÃO (POBRE) AQUOSA DE MEA (20%) + MDEA (20%) 143
FIGURA 5. 3 FLUXOGRAMA GN_CONTACT_1 144
FIGURA 5. 4 – PERMEÂNCIAS (MOL/S.M².PA) UTILIZADAS NO FLUXOGRAMA GN_CONTACT_1 145
FIGURA 5. 5 CONDIÇÕES INICIAIS DAS CORRENTES DE ALIMENTAÇÃO..... 146
FIGURA 5. 6 SIMULAÇÃO DA GN_CONTACT_1..... 147
FIGURA 5. 7 PERFIL DE TEMPERATURA AO LONGO DO CONTACTOR..... 149
FIGURA 5. 8 PERFIL DE PRESSÃO AO LONGO DO CONTACTOR 150
FIGURA 5. 9 PERFIL % MOL DO RETENTADO (FASE *V*)..... 151
FIGURA 5. 10 PERFIL DE TAXA MOLARES DE CO_2 E CH_4 NO RETENTADO 152
FIGURA 5. 11 COMPORTAMENTO DA DENSIDADE AO LONGO DA CONTACTORA 153
FIGURA 5. 12 PATH DA FASE V..... 154
FIGURA 5. 13 – % CO_2 E CH_4 NAS FASES DO PERMEADO (L) AO LONGO DA CONTACTORA ... 156
FIGURA 5. 14 % MOL DE MEA, MDEA, CO_2H_2OMEA E CO_2H_2OMDEA NA FASE L AO LONGO DO CONTACTOR..... 156
FIGURA 5. 15 RECUPERAÇÃO % DE CO2 E CH4 NA FASE L..... 157
FIGURA 5. 16 FUGACIDADE DA FASE L 158
FIGURA 5. 17 GRAUS DE AVANÇO DAS REAÇÕES DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS..... 159
FIGURA 5. 18 – TAXAS DAS FASES DO PERMEADO L_L E L_V 160
FIGURA 5. 19 INICIANDO A REGENERAÇÃO DO SOLVENTE 161
FIGURA 5. 20 PRIMEIRO ESTÁGIO DE REGENERAÇÃO 162
FIGURA 5. 21 SEGUNDO ESTÁGIO (+76KW)..... 163
FIGURA 5. 22 TERCEIRO ESTÁGIO (+800KW)..... 164
FIGURA 5. 23 QUARTO ESTÁGIO (+1000KW) 165
FIGURA 5. 24 ULTIMO ESTÁGIO (+48000KW)..... 166
FIGURA 5. 25 RESUMO DA OPERAÇÃO DE *STRIPPING*..... 167

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. 1 PRINCIPAIS GASES DO EFEITO ESTUFA 4
TABELA 1. 2 ESPECIFICAÇÕES DO GÁS NATURAL 9
TABELA 2. 1 MATERIAIS DE MEMBRANAS VERSUS COMPOSTO PERMEADO 24
TABELA 2. 2 TIPO DE MATERIAL, SUAS CARACTERÍSTICAS E PROCESSOS EM QUE SÃO APLICADOS 37
TABELA 2. 3 APLICAÇÕES DA PERMEAÇÃO DE GASES 55
TABELA 2. 4 - PRINCIPAIS EMPRESAS DO MERCADO DE MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE GASES 55
TABELA 2. 5 – RELAÇÃO ENTRE CONFIGURAÇÕES E PERDAS DE METANO 57
TABELA 2. 6 RELAÇÃO ENTRE CUSTOS E CONFIGURAÇÕES 58
TABELA 2. 7 PREMISSAS ECONÔMICAS 59
TABELA 2. 8 CASOS ESTUDADOS 61
TABELA 2. 9 MEMBRANAS ESTUDADAS 61
TABELA 2. 10 CONSIDERAÇÕES PARA O CÁLCULO DE CUSTO 63
TABELA 2. 11 20% MOL CO_2 67
TABELA 2. 12 30% MOL DE CO_2 67
TABELA 2. 13 40-60% MOL DE CO_2 68
TABELA 2. 14 70% MOL DE CO_2 68
TABELA 2. 15 RESULTADOS DA ANÁLISE 69
TABELA 3. 1 ESPECIFICAÇÕES DA CAPACIDADE DOS MÓDULOS DE PERMEAÇÃO DO FLUXOGRAMA DA GNBRPS 91
TABELA 4. 1 DEFINIÇÕES 110
TABELA 4. 2 CARACTERÍSTICAS DAS ESPÉCIES QUÍMICAS 110
TABELA 4. 3 VARIÁVEIS E SÍMBOLOS UTLIZADOS POR BARBOSA (2004) 121
TABELA 4. 4 CONSTANTES DE EQUILÍBRIO 126
TABELA 4. 5 REGRESSÃO LINEAR DOS PARÂMETROS DE EQUILÍBRIO 126
TABELA 4. 6 DADOS PARA A RESOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO DO CO_2 + MEA . 128
TABELA 4. 7 DADOS PARA A RESOLUÇÃO DOS PARÂMETROS DA REAÇÃO DO CO_2+MDEA 128
TABELA 4. 8 PARÂMETROS DA EQUAÇÃO DE CÁLCULO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO 128
TABELA 4. 9 COEFICIENTES DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO AJUSTADOS 134
TABELA 4. 10 COEFICIENTES DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO DE FORMAÇÃO DE COMPLEXOS NO ESTADO DE REFERÊNCIA (G) 135
TABELA 5. 1 ESPECIFICAÇÕES DO CONTACTOR DO FLUXOGRAMA GN_CONTACT_1 144
TABELA 5. 2 RESULTADOS DAS CORRENTES DO CONTACTOR 147

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Objetivo

Os processos utilizados em unidades de tratamento de gás natural (UPGN) são escolhidos com base tanto na composição do gás quanto na especificação dos produtos de interesse. A produção do gás natural (GN) é a primeira etapa da cadeia de valor que se inicia no reservatório e vai até o consumidor. Boa parte de tal cadeia consiste em comprimir e processar o gás, de modo que ele chegue ao sistema de distribuição especificado (HUBBARD, 2009). Condicionar o gás para a venda envolve basicamente o ajuste de pontos de orvalho de água (WDP) e hidrocarbonetos (HCDP), atendendo à especificação de poder calorífico, o que limita a remoção de componentes C_{5+} (HUBBARD, 2009) - os líquidos de gás natural (LGN) são minimamente removidos, apenas atender às especificações, pois sua presença no gás aumenta o poder calorífico do mesmo (e, com isso, o valor do gás).

Uma etapa importante na produção de GN é a remoção de impurezas. No contexto brasileiro do Pré-Sal, com grande volume de gás associado apresentando concentrações de CO_2 superiores a 12% (FORMIGLI, 2008), o desafio tecnológico que se impõe é o enquadramento do teor desse gás às especificações da ANP. A solução tecnológica apresentada no presente trabalho contempla o processo de separação de CO_2 via contactores de membranas de fibras-ocas, com a utilização de soluções de etanolaminas aquosas. Uma modelagem matemática rigorosa é apresentada para apresentar os benefícios decorrentes do emprego offshore da tecnologia.

Em resumo, o objetivo desta dissertação é de avaliar a viabilidade técnica do processo de Captura de CO_2 por contactores de membrana de fibras ocas umedecidas com etalonaminas, com respaldo em simulações de modelagem rigorosa no ambiente de simulação MATLAB.

1.2 Motivação

1.2.1 As Mudanças Climáticas & o Fenômeno do Efeito Estufa

A evolução da economia nacional e mundial hoje está intensamente ligada ao desenvolvimento sustentável, ao uso da energia de forma eficiente e segura, e à escolha de matérias-primas baseada nos conceitos de produção mais limpa, econômica e ecologicamente viável. No longo prazo, o principal desafio para o desenvolvimento sustentável dos países consiste na mudança climática global (DOVÍ et al, 2009).

Com a recente intensificação dos indicadores de mudanças climáticas globais, a redução da liberação dos Gases do Efeito Estufa - GEE - tornou-se tema de presença obrigatória na mídia mundial, considerando a preocupação dos leitores de todas as classes sociais. Paralelamente, pelo menos até o início do último trimestre de 2008, havia aumentos sucessivos e periódicos na demanda por energia em razão da evolução econômica por que passavam os países desenvolvidos e emergentes, estimulados pela demanda agregada originária das elevadas taxas de crescimento da economia da China e da Índia. A crise financeira decorrente da desvalorização de imóveis nos Estados Unidos, base da precificação dos derivativos distribuídos pelas carteiras e fundos de investimentos distribuídos no mundo afora, colocou uma paralisação nesses aumentos na demanda por energia, a qual ainda persiste.

Mas a previsão da International Energy Agency - IEA aponta para um avanço equivalente a 50%, nas próximas duas décadas, no consumo de energia em relação ao verificado hoje. Tendo em vista que uma parcela de 80% da energia utilizada é originária da combustão de combustíveis fósseis, que são os principais geradores dos GEE, o incremento esperado no consumo de energia passou a ser um desafio a ser enfrentado pelos habitantes do planeta e por seus governantes (BALL e WISTECHEL, 2009).

As mudanças climáticas estão ligadas ao fenômeno do efeito estufa, que é um fenômeno natural no qual os gases da atmosfera atuam sobre os raios infravermelhos refletidos pela superfície terrestre, reenviando-os à Terra e provocando a manutenção da

temperatura em patamar elevado. Uma parte da irradiação dos raios solares é absorvida, transformando-se em calor e permanecendo na atmosfera terrestre – efeito estufa, enquanto a outra parte é refletida pela superfície terrestre, direcionando-se no sentido do espaço.

A Figura 1.1 ilustra o fenômeno do efeito estufa.

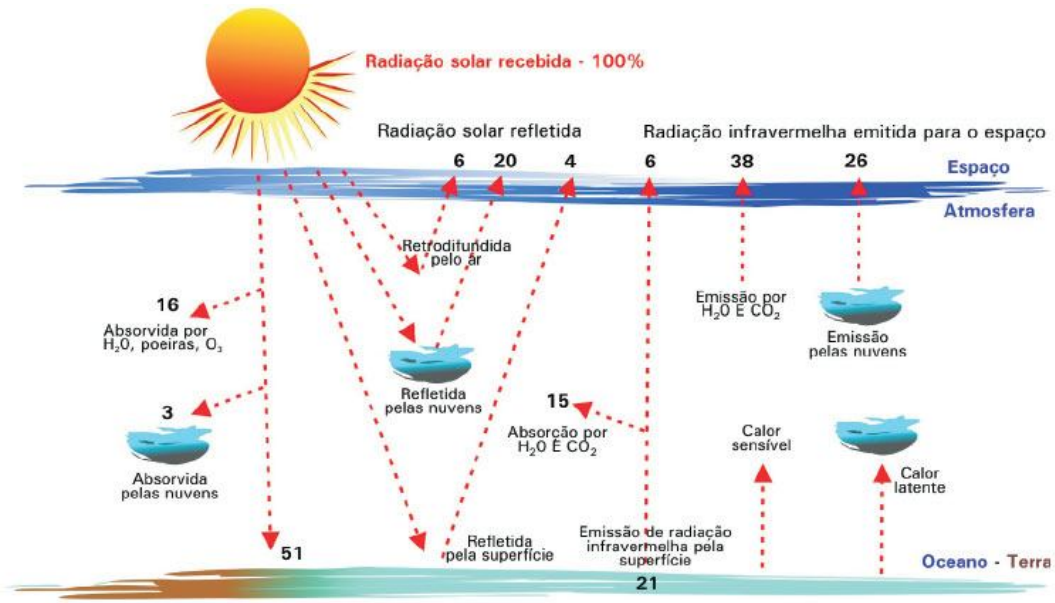


Figura 1. 1 Efeito estufa

(Fonte: biodieselbr online, 2006)

O Painel Intergovernamental sobre Mudanças Climáticas (Intergovernmental Panel on Climate Change - IPCC) identificou cinco gases antrópicos geradores do efeito estufa: CO_2 (Dióxido de Carbono), CH_4 (Metano), N_2O (Óxido Nitroso), CFC'S (Clorofluorcarbono) e O_3 (Ozônio).

A Tabela 1.1 apresenta a contribuição relativa de cada um desses gases para o aumento do efeito estufa e as principais atividades antrópicas responsáveis por suas emissões. (EMBRAPA, 2006).

Tabela 1. 1 Principais Gases do Efeito Estufa

	CO_2	CH_4	N_2O	CFC	O_3
Principais Fontes	Combustiveís Fósseis, Desflorestamento	Pecuária, Combustíveis Fósseis, Queima de Biomassa	Fertilizantes, Conversão do uso da terra	Refrigeradores, Aerossóis, Processos Industriais	Hidrocarbonetos (com NO_x), Queima de Biomassa
Tempo de vida na atmosfera	50 - 200 anos	10 anos	150 anos	60 - 100 anos	semanas a meses
Taxa de aumento atual por ano	0,50%	0,90%	0,30%	4%	0,5 -2,0%
Contribuição relativa ao efeito estufa antrópico	60%	15%	5%	12%	8%

(Fonte: Embrapa, 2006)

Embora o CO_2 apresente uma taxa de aumento anual aparentemente pouco expressiva dentre os GEE, o seu excesso na atmosfera é a principal causa do efeito estufa, uma vez que o impacto de sua emissão é superior àqueles dos demais gases, devido a usa maior quantidade na atmosfera.

Como a sua principal fonte está consubstanciada na queima de combustíveis fósseis, a implementação de uma política que visa a manutenção de uma matriz energética de recursos naturais disponíveis mais limpa é de suma importância para o futuro da Terra. O incentivo a descobertas de tecnologias mais limpas e de maior eficiência, sem gerar danos significativos e duradouros ao meio ambiente, é necessário para o desenvolvimento econômico sustentável de qualquer país.

1.2.2 Desafios da Produção do Gás Natural

O GN vem se destacando dentro da matriz energética mundial por suas fontes abundantes e por gerar conseqüências menos danosas ao meio ambiente. O GN, por ser um uma mistura composta de hidrocarbonetos mais leves, tem uma combustão mais completa gerando menos CO e CO_2 e apresenta menos contaminantes (SO_x, NO_x). Reduz, portanto,

a preocupação com o efeito estufa e, ao mesmo tempo, representa uma fonte de energia superior ao petróleo, em qualidade (JARWAARDE, 2007).

O mais recente International Energy Outolook, relatório publicado pela U.S Energy Information Administration - EIA, em 25 de maio de 2010, apresentou uma projeção da demanda e da oferta das principais fontes de energia para as próximas duas décadas, ilustrada na Figura 1.2, sob a hipótese de manutenção das atuais leis e políticas regulatórias e de respeito ao banco de dados acumulado de consumo e de evolução da oferta de energia. Na Figura 1.2, são ilustradas as contribuições observadas das diferentes fontes de energia no consumo mundial no período de 1990 a 2008, além de suas respectivas projeções para 2009 a 2015. Já na Figura 1.3, em barras, estão evidenciadas as contribuições relativas das diferentes fontes de energia, iniciando-se com aquela relativa ao ano de 2007. A combinação de ambas as figuras mostra o aumento no consumo de energia, nas próximas duas décadas, conforme indicou também o EIA (BALL e WISTECHEL, 2009), em termos absolutos, com uma redução dos combustíveis líquidos e nuclear, acompanhada de um aumento marginal na utilização do carvão, de 42% para 43%, considerando a participação relativa das fontes de energia.

De acordo com o relatório, portanto, haverá a substituição do uso dos combustíveis líquidos, a exemplo da gasolina e óleo diesel, por GN e por Energia Nuclear. No setor de transportes, no entanto, os combustíveis líquidos manter-se-ão como a principal fonte de energia, fato que requer uma racionalização nos meios de transporte.

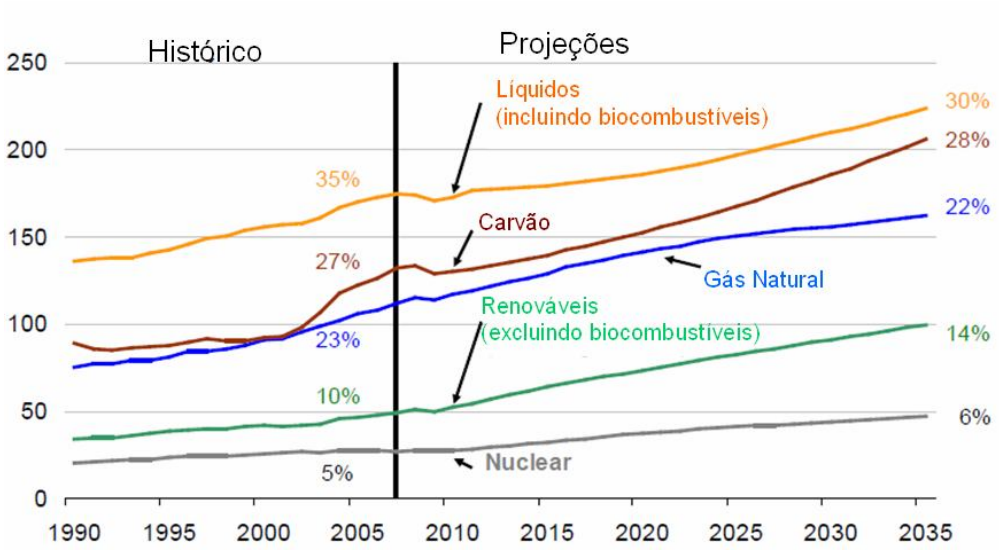


Figura 1. 2 Consumo Energético Mundial por Combustível

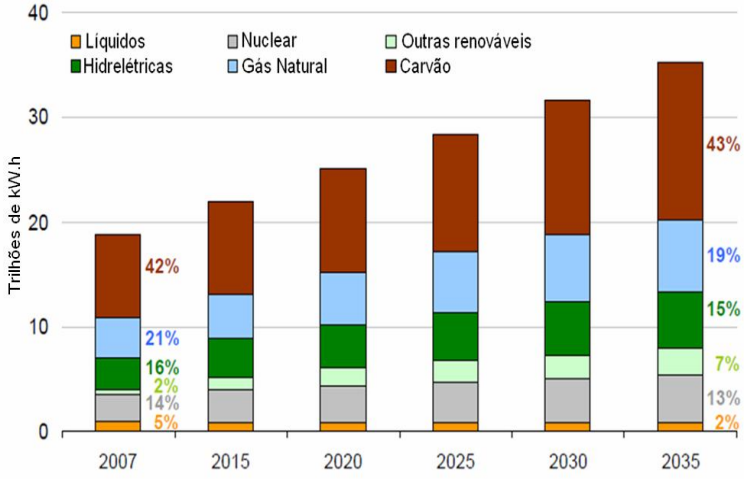


Figura 1. 3 Geração Mundial de Eletricidade por Combustível

(Fonte: EIA, 2010)

Em razão de seu custo financeiro e mitigação de risco para o consumidor e produtor, a utilização do GN como fonte de energia elétrica opcional e de aquecimento doméstico deslocou positivamente a sua curva de demanda, enquanto a implementação de novos terminais de GNL promove, no momento, a expansão da oferta, seja com matéria-prima extraída de solo brasileiro, seja de importação. O GNL, uma vez que pode ser transportado por diversos meios, reduz a dependência dos gasodutos comerciais, tornando-

se acessível em regiões geográficas diversas, independentemente, inclusive, de continente (JARWAARDE, 2007).

No futuro, a diversificação no mercado de gás com os projetos utilizando *Gas-to-Liquid* –GTL- para produção de combustíveis pelo processo Fischer-Tropsch, metanol e dimetil-éter -DME, desempenhará um papel fundamental na indústria. Esta diversificação, acompanhada de futuros investimentos da cadeia de fornecimento de GNL, aumentará ainda mais a importância do GN no mundo (JARWAARDE, 2007).

No Brasil, o número de reservas provadas de GN cresceu a uma taxa média de 7,1% a.a., no período de 1964 a 2009 (ANP, 2010). Para reduzir o grau de dependência do petróleo, o Brasil vem se empenhando na busca de fontes de energia opcionais, cujos resultados estão evidenciadas nas descobertas da Bacia de Campos (bacia sedimentar, na qual se encontra a maior concentração de campos gigantes do país, tais como Albacora, Marlim e Roncador), bem como nas da Bacia do Solimões (bacia sedimentar, na qual se encontram o Pólo de Urucu - local onde boa parte do gás é reinjetada e a jazida de Juruá, ainda sem aplicação comercial) (ANP, 2010).

Em 2009, as reservas provadas de GN ficaram em torno de 357,4 bilhões de metros cúbicos, um decréscimo de 1,8% em relação a 2008. A queda deveu-se à extração para o consumo e, sobretudo, à indefinição das estimativas de recuperação comercial dos reservatórios descobertos na Bacia de Santos (ANP, 2010).

Do mesmo modo que os demais combustíveis fósseis, o GN é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos, originados da decomposição de matéria orgânica fossilizada ao longo de milhões de anos. Em seu estado bruto, o GN é composto principalmente por metano, proporções variadas de etano, propano, butano, hidrocarbonetos mais pesados e também CO_2, N_2, H_2S, água, ácido clorídrico, metanol e outras impurezas. A presença e a proporção destes elementos dependem das características do reservatório: localização, geologia, etc. (GASNET, 2010).

O metano é o componente principal do GN com teores típicos de 75%-90%, sendo o restante, o etano, o propano, o butano, além de 1%-3% de hidrocarbonetos de maior peso molecular (BAKER e LOKHANDWALA, 2008). A presença de impurezas nas misturas gasosas reduz o poder calorífico, que é a quantidade de energia liberada pela combustão

completa de uma unidade de massa ou de volume de uma substância combustível, além de aumentar a resistência à detonação, no caso do uso veicular.

É indispensável o planejamento de técnicas que reduzem os gases ácidos, como CO_2, H_2S e outros componentes resultantes da queima de combustíveis fósseis, presentes no GN. A remoção dos gases ácidos é necessária por razões ambientais, econômicas e operacionais. O desenvolvimento de tecnologias flexíveis e eficientes, capazes de remover diferentes níveis de concentração e vazões fica incentivado (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

A Agência Nacional de Petróleo, GN e Biocombustíveis - ANP, instituída pela Lei 9.478, de 6 de agosto de 1997, é o órgão regulador da indústria do petróleo, GN e biocombustíveis no Brasil, com a finalidade de promover a regulação, a contratação e a fiscalização das atividades econômicas a ela vinculadas.

Executando a sua atribuição de órgão regulador, a ANP estabelece no Regulamento Técnico ANP 2/2008 estabelecido pela Resolução ANP 16, de 17.06.2008, as especificações de GN, nacional ou importado, a ser comercializado em território brasileiro. Apresenta-se abaixo a Tabela 1.2 com as especificações de GN definidas pela ANP.

Tabela 1. 2 Especificações do Gás Natural

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE (2) (3)				MÉTODO	
		Norte	Nordeste	CO, SE e Sul	NBR	ASTMD	ISO
Poder calorífico superior (4)	kJ/ m³	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000		15213	3588	6976
	kWh/m³	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94				
Índice de Wobbe (5)	kJ/m³	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500		15213	--	6976
Número de metano, mín. (6)		(3)	65		--	--	15403
Metano, min.	% mol.	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx.	% mol.	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0		14903	1945	6974
Oxigênio, máx. (7)	% mol.	0,8	0,5		14903	1945	6974
Inertes (N_2+CO_2), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO_2, máx.	% mol.	3,0			14903	1945	6974
Enxofre Total, máx. (8)	mg/m^3	70			--	5504	6326-3
							6326-5
							19739
Gás Sulfídrico (H2S), máx.	mg/m^3	10	13	10	--	5504	6326-3
						6228	
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx. (9)	ºC	-39	-39	-45	--	5454	6327
							10101-2
							11541
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx. (10)	ºC	15	15	0	--	--	6570

(Fonte: RESOLUÇÃO ANP 16, DE 17.6.2008 - DOU 18.6.2008)

Junto com a H_2O, o CO_2 é um dos contaminantes mais significativo do GN. Atualmente existem vários métodos para a retirada do CO_2 do GN. Esta purificação busca atender a especificações de 3% de CO_2 e deve ser realizada por uma série de razões, a seguir relacionadas, além dos citados problemas ambientais devido às emissões na queima do combustível:

- CO_2 provoca corrosão nos dutos de transporte do gás aos centros de consumo;
- CO_2 diminui o poder calorífico do gás; e, por fim,

- CO_2 pode solidificar na forma de hidratos, obstruindo linhas.

Devido às impurezas presentes, o GN deve passar por um condicionamento, visando transformá-lo em correntes com especificações que respeitam limites técnicos para a operação de transporte às unidades de processamento de gás natural (UPGN).

1.2.3 Dióxido de Carbono e as Tecnologias de Seqüestro

O dióxido de carbono (CO_2), embora não seja considerado um poluente, é, por outro lado, um dos principais gases contribuintes para o efeito estufa e, portanto, existe hoje uma preocupação generalizada para limitar a sua emissão. Além de minimizar as conseqüências do efeito estufa, há o interesse, ainda, na conservação de energia e no controle da poluição, no sentido lato. Esta conjunção de fatores tem levado à busca e ao desenvolvimento de métodos mais eficientes e econômicos para a produção de GN, tanto na captura quanto na redução da emissão de CO_2 (KESHAVARZ et al., 2008).

Segundo Rivera-Tinoco e Bouallou (2010), em diversas técnicas propostas para reduzir as emissões de CO_2, a ação mais relevante parece ser aquelas que tratam da geração de energia centralizada por Tecnologias de Seqüestro e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture and Storage Technologies - CCS).

O CCS é apresentado como uma *bridge-technology*. Portanto, é uma solução temporária que deverá conter as emissões dos GEE, dando subsídios à diminuição no consumo de energia em escala mundial, baseada em queima de carbono fóssil, enquanto novas fontes sustentáveis de energia não estão aptas para o uso do consumidor comum, em termos de custo.

Diversas técnicas de armazenamento estão em estágios distintos de pesquisa e desenvolvimento. Há um interesse crescente em armazenamento geológico, com o envolvimento de aqüíferos salinos profundos, reservatórios esgotados de petróleo ou GN e outras formações geológicas.

A captura do CO_2 pode ser realizada com tecnologias diferentes, como absorção (e.g. aminas), adsorção física (e.g. selexol e rectisol), ou, ainda, em processos com solventes híbridos (e.g. sulfinol-M). Em campos de produção, a remoção do CO_2 por absorção em colunas só pode ser executada em cargas com % mol de CO_2 menor que 10.

Na realidade, essa remoção de CO_2 seria a melhor opção, sob a ótica econômica, para concentrações de até 20% mol, mas o tamanho físico exigido das colunas torna a sua adoção desaconselhável em plantas industriais (MADDOX e MORGAN, 2007 *apud* JAWAARDE, 2007). Outras tecnologias comerciais incluem a adsorção com alumina e zeólita, destilação criogênica (e.g. Ryan Holmes) e membranas seletivas (e.g. acetato de celulose) (JARWAARDE, 2007). As mais importantes tecnologias utilizadas no seqüestro de CO_2 são os módulos de membranas e as operações de absorção em soluções aquosas de etanolaminas. A Figura 1.4 apresenta um diagrama ilustrando o efeito da vazão de GN *versus* a concentração de CO_2, indicando a melhor tecnologia a ser aplicada (BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

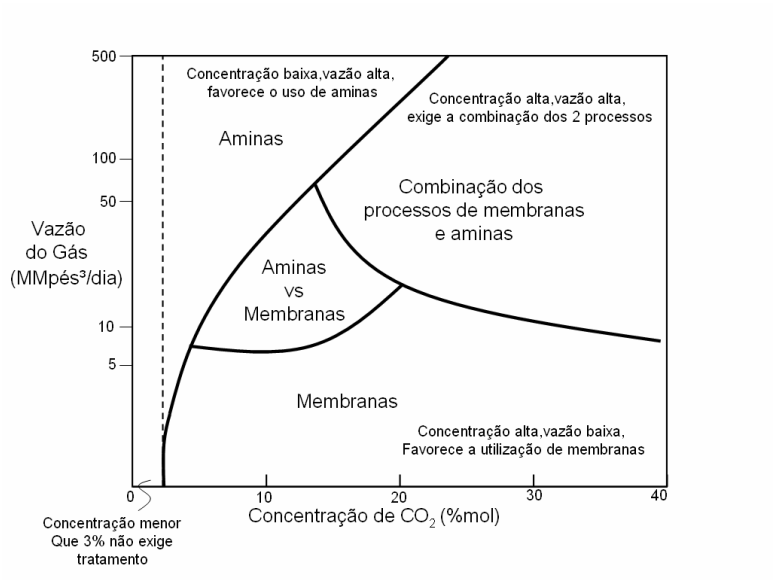


Figura 1. 4 Diagrama de vazão de gás versus concentração de CO_2, indicando a melhor tecnologia de remoção a ser aplicada

(Fonte: BAKER e LOKHANDWALA, 2008)

A tecnologia de absorção envolve pelo menos duas colunas, do tipo de pratos ou de recheio, em série, sendo a primeira para a absorção e a segunda, para a regeneração do solvente. Neste contexto, soluções aquosas de etanolaminas são amplamente utilizadas no tratamento, por absorção, de GN, gás de síntese e correntes de refinaria (BARBOSA, 2004).

Apesar de esta tecnologia ser caracterizada como tradicional, os processos de absorção apresentam algumas dificuldades:

- Podem gerar até 5% de perda do CH_4 tratado:
    - 1% é perdido na corrente de purga da coluna regeneradora;
    - percentuais de 1% a 4% são consumidos para fornecer calor para o refervedor da coluna regeneradora;
- A razão de reciclo do solvente, a coluna de regeneração, as bombas e os trocadores de calor de uma planta de amina, independentemente do volume de gás tratado, crescem proporcionalmente segundo a quantidade de massa de CO_2 que será removida.

Estes fatores significam que uma planta projetada para tratar 20 MMscfd de um gás, contendo 5% de CO_2, teria um custo apenas levemente superior ao de uma planta projetada para tratar 5 MMscfd de um gás contendo 20% de CO_2 (BAKER e LOKHANDWALA, 2008)

As plantas de permeação em membranas, por outro lado, podem tratar gases de alta concentração de forma mais eficiente e ocupam menos espaço. Mas por ser um processo que demanda uma diferença de pressão alta, exige a utilização de compressores, aumentando os custos financeiros do processo e de manutenção dos equipamentos.

O contactor de membrana de fibras ocas micro-porosas aparece como um novo conceito para a absorção de gás. Neste processo, a membrana micro-porosa não precisa ser seletiva como nos processos convencionais de separação com membranas. A presença do líquido, escoando pelo lúmen na membrana ou no casco do contactor, aumenta a taxa de transferência de massa, uma vez que este reduz a resistência da membrana. No caso do contactor, o líquido é responsável pela absorção química/física dos componentes do gás (KESHAVARZ et al, 2008).

Neste contexto, o processo com a utilização de contactores de membranas integradas tem se tornado um objeto de intensa pesquisa devido a suas vantagens sobre o processo convencional de absorção de gás. Dentre suas vantagens, pode-se citar a facilidade da manipulação da fase gasosa, a independência da fase líquida das outras variáveis do processo, a maior interface gás-líquido para a transferência, a flexibilidade

para ampliação ou redução de escala e a ausência do contato da água com a fase gasosa, evitando a formação de hidratos e a corrosão por parte do CO_2 (ZHANG et al, 2006).

No Brasil, as principais ações em CCS partem basicamente da Petrobras S.A., como resultado das recentes descobertas de reservas gigantes no Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos, que apontam a existência de reservas significativas de gás natural contendo teores expressivos de CO_2. Em 2009, a Petrobras, uma das maiores emissoras de CO_2 no país, anunciou que planeja deixar de lançar na atmosfera milhões de toneladas de CO_2 presente nos reservatórios de Petróleo e Gás da camada pré-sal (SOARES, 2009).

De acordo com Formigli (2008), gerente da área de exploração e produção do Pré-sal da Petrobrás, o acúmulo de CO_2 nas reservas da Bacia de Santos é gigante. Além disso, estima-se que nos campos de Tupi e Iara, onde há reservas de até 12 bilhões de barris de óleo e gás naturais, existam pelo menos 3,1 bilhões de toneladas de CO_2 (SOARES, 2009).

Para evitar que quase todo o CO_2 permaneça na atmosfera, a solução é investir em tecnologias de CCS. A Petrobras pretende reinjetar o CO_2 extraído do Pré-sal nos próprios reservatórios. Desde 2009, há testes de longa duração nos campos de Tupi, para avaliar as condições do reservatório que já dispõe da tecnologia para reinjetar no poço CO_2 extraído do fundo do mar (SOARES, 2009).

Diante do quadro crítico reinante para o atendimento do mercado consumidor de gás natural do país, colocam-se desafios urgentes à Petrobras no sentido de: (i) processar em condições *offshore* grandes vazões de gás natural, purificando-o por redução do teor de CO_2 a 3% para comercialização; (ii) comprimir, transportar e destinar o CO_2 capturado para deposição geológica em aquíferos salinos no próprio Pólo Pré-Sal; e (iii) transportar para os principais centros de consumo em terra, grandes vazões de gás natural pré-purificado, percorrendo centenas de quilômetros e a grandes profundidades.

Dadas as características destes desafios – e os agravantes do cenário Pré-Sal, como as suas distâncias, profundidades e vazões envolvidas – tecnologias convencionais de captura de CO_2 (i.e. absorção com colunas de aminas) poderão acarretar investimentos altíssimos e dificuldades operacionais, em razão da complexidade e do tamanho dos equipamentos destinados à separação do CO_2.

A opção pela captura de CO_2 via tecnologias de contactores de membranas para a purificação do GN Pré-Sal, portanto, não deve, nem pode ser descartada nessa empreitada.

1.2.4 O Simulador de Permeação em Membranas – SPM

Em 2008, a equipe do Laboratório H2CIN, coordenada pelo professor José Luiz de Medeiros, desenvolveu o programa Simulador de Permeação em Membranas – SPM, compilado em ambiente MATLAB com o objetivo de atender a necessidade de se prever o desempenho da tecnologia de membranas em aplicações *offshore* para o tratamento do GN. O SPM preenche uma lacuna no campo de simuladores, no qual a disposição de equipamentos com membranas utilizando uma modelagem rigorosa, sob os pontos de vista da Termodinâmica, Mecânica de Fluidos, Transferência de Calor e Transporte em Membranas Micro-Porosas, é escassa. O SPM também permite que as correntes de alimentação sejam multicomponentes, com espécies químicas reais, permitindo confiabilidade e desempenho numérico em qualquer valor de pressão, temperatura e composição do gás a ser tratado por permeação (MACEDO e NAKAO, 2008; NAKAO et al, 2009).

A próxima etapa desta linha de pesquisa é uma abordagem opcional para processos de absorção de CO_2, utilizando soluções de etanolaminas aquosas em contactores de membranas. Representa, assim, uma evolução do SPM, incluindo a aplicação da Teoria Química (PRAUNITZ et al, 1986), que visa modelar quimica e/ou fisicamente sistemas de equilíbrios complexos por meio de uma série de processos de equilíbrio químico, com o envolvimento de espécies reais e fictícias. No novo simulador, resultante da citada abordagem opcional, o cálculo do equilíbrio líquido-vapor das espécies reais é sobreposto no equilíbrio químico multi-reacional para a formação das espécies fictícias (complexos não iônicos e não voláteis). Estes complexos são formados na fase líquida e as propriedades são calculadas por meio das convencionais equações de estado – nesta dissertação, utiliza-se a equação de estado Peng-Robinson. Para a resolução matemática, o critério de máxima verossimilhança sobre os dados de equilíbrio dos sistemas foi utilizado para estimar as constantes de equilíbrio químico para a formação do complexo, permitindo

a estimativa das propriedades de formação dos complexos e previsão de entalpias de absorção e os efeitos térmicos.

O estudo desta dissertação se insere nesta linha de pesquisa e apresenta os resultados iniciais do novo programa desenvolvido: SPM2010.

A principal motivação é prever o desempenho de contactores de membranas, estudando a sua performance na remoção de CO_2 do GN, e incentivar sua aplicação em plataformas de petróleo *offshore*. O emprego de contactores de membranas possibilita uma redução de área a ser ocupada nessas plataformas e, ainda, a alocação de menores custos de operação e de manutenção, em substituição ao processo de colunas.

Em outra parte, a dissertação apresenta um modelo para a captura de CO_2 em um contactor de membrana com solução aquosa de etanolaminas. O modelo adota uma configuração de um contactor de fibras-ocas, ou de uma série de contactores, baseado em princípios rigorosos de termodinâmica, mecânica dos fluidos, transferência de calor e de transporte de massa.

1.3 Estrutura da Dissertação

Além da Introdução apresentada nesse Capítulo, a dissertação está estruturada em mais seis capítulos principais e um capítulo dedicado a referências bibliográficas, discriminados a seguir:

Capítulo 2: Refere-se à revisão bibliográfica, no qual são abordados os aspectos importantes de remoção de gases ácidos por contactores gás-líquido com membranas de fibras-ocas, tais como líquidos absorventes, características da membrana, módulos de membrana de fibras-ocas. A transferência de massa e o modelo desenvolvimento foram revistos.

Capítulo 3: Descrição resumida do SPM, programa que deu origem ao SPM2010 e, mais importante, apresentação da modelagem aplicada, suas funções e resultados selecionados obtidos com o programa desenvolvido pela equipe.

Capítulo 4: Discriminação do desenvolvimento do modelo proposto pelo SPM2010 para processos de absorção em contactores, contendo a apresentação dos parâmetros físicos e as adaptações já realizadas. Nesse capítulo, também, há a discussão das estratégias utilizadas para a solução numérica-computacional empregada.

Capítulo 5: Apresenta a descrição das simulações realizadas, assim como a discussão dos resultados obtidos, dando ênfase às principais características do processo.

Capítulo 6: São apresentadas as principais conclusões alcançadas pela metodologia empregada e as sugestões para trabalhos futuros.

Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração da dissertação.

CAPÍTULO 2
Revisão da Literatura

2.1 Introdução

Neste capítulo, descrevem-se, preliminarmente, os processos de separação com membranas, com base em conceitos básicos e classificações. Em seqüência, será dada ênfase ao uso de Contactores com Membranas na remoção de gases ácidos, abordando o funcionamento, aplicações e principais vantagens frente aos processos tradicionais de absorção.

2.2 Nomenclatura

SUBSCRITOS	
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente.
k, i, j	Espécies *k, i, j*
SOBRESCRITOS	
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente.
PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E FÍSICOS	
d	Diâmetro da fibra
d_i, d_o, d_{lm}	Diâmetro interno, Diâmetro externo e média logarítmica dos diâmetros da fibra-oca, respectivamente.
L	Comprimento da fibra
r_{poro}	Raio do poro
δ	Espessura da membrana
PROPRIEDADES	
$\hat{f}_K^V, \hat{f}_K^L$	Fugacidades (bar) da espécie *K* em cada fase
D_i	Coeficiente de Difusão da espécie i
$D_{g,e}$	Coeficiente de Difusão Efetivo da Membrana
E	Fator de reação aplicado para correção do coeficiente de transferência de massa global
K_i	Permeância da espécie i
k_o	Coeficiente global de transferência de massa
k_g, k_m, k_l	Coeficiente de transferência de massa da fase gasosa, da membrana e da fase líquida respectivamente.
m	Coeficiente de distribuição das fases gasosa e líquida
Sh	Número de Sherwood
S_i	Coeficiente de Solubilidade da espécie i
α_{ij}	Seletividade entre duas espécies
α_D	Seletividade à difusão
α_K	Seletividade à solubilidade
γ_L	Tensão Superficial do Líquido
ε	Porosidade da membrana
Π_i	Permeabilidade da espécie i
θ	Ângulo de contato entre a fase líquida e a membrana
τ	Tortuosidade
VARIÁVEIS	
J_{chem}, J_{phy}	Fluxo de absorção com presença da reação química, Fluxo de absorção com ausência de reação química, respectivamente.
N_i	Fluxo da espécie i
η	Eficiência de Recuperação
υ_L	Velocidade da fase líquida

2.3 Processos de Separação com Membranas

A membrana é uma barreira semipermeável que permite, através de seu corpo, a movimentação de vários gases, vapores e líquidos, com diferentes taxas de transferência. Ela restringe o movimento das moléculas que a atravessam, admitindo que algumas moléculas se movam mais lentamente do que outras, ou, ainda, que sejam excluídas, ou seja, não a atravessem. Vários mecanismos estão disponíveis para esta restrição, por exemplo, o tamanho das moléculas, afinidade com o material da membrana e forças motrizes - tipicamente diferença de concentração ou pressão. A Figura 2.1 apresenta um exemplo da atuação de uma força motriz, neste caso, pressão, para a permeação dos gases CO_2 e CH_4.

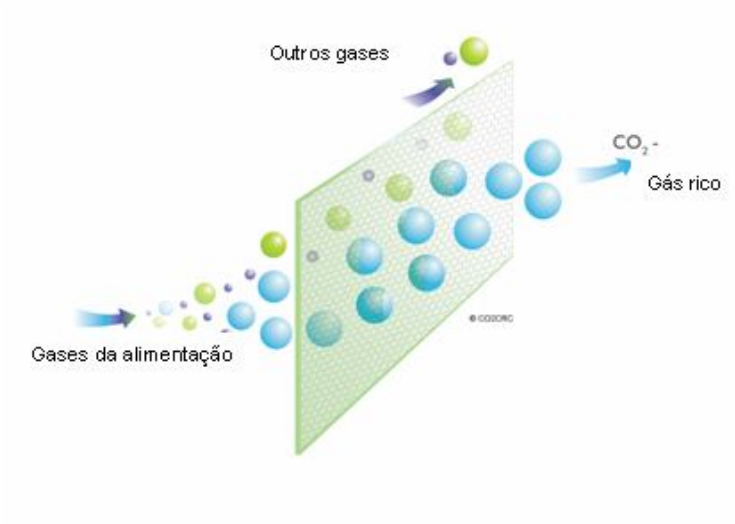


Figura 2. 1 Remoção de CO_2 através de Membrana

(Fonte: Lique-Cel; adaptado)

Na terminologia de membranas, o material que permeia por seu corpo é denominado *permeado* e a fração retida, material *retentado* (concentrado).

Wind et al. (2004) apontam que, para separação de mistura de gases, é mais apropriado descrever a força motriz para permeação em termos de diferença de

fugacidades, em vez da habitual diferença de pressão parcial, devido ao comportamento de gás não-ideal que as misturas de gás exibem sob alta pressão.

De acordo com os trabalhos apresentados por Li e Chen (2005) e Gabelman e Hwang (1999), as principais vantagens das membranas sobre os convencionais processos de separação são:

- *Flexibilidade Operacional* – nas membranas, o contato entre as duas fases ocorre somente na interface da membrana, possibilita uma melhor manipulação das correntes do processo e evita problemas de formação de espuma e inundações, comuns em colunas;
- *Maior economia* – Os módulos de membrana têm uma natureza mais compacta e ocupam menos espaço, ou seja, são menos volumosos, e a separação de gases não exige mudança de fase durante o processo, consumindo menos energia;
- *Processo modular* – A capacidade de produção pode ser facilmente alterada, uma vez que a faixa de operação pode variar com a adição, ou a redução, de módulos;
- *Área interfacial conhecida* – A área das membranas é calculada de forma simples e é constante, diferentemente das operações com colunas, facilitando a determinação do seu desempenho.

Essas vantagens impulsionaram a aplicação da tecnologia de membranas para a remoção de gases ácidos no mercado de GN, gases de combustão e gases efluentes de processos industriais. Além disso, incentivaram o desenvolvimento deste tema na área de pesquisa, com a finalidade de busca por melhorias na sua viabilidade e no seu desempenho.

Li e Chen (2005) registram, também, em seu trabalho as principais desvantagens das membranas, como o aumento da resistência da transferência de massa, devido à própria presença da membrana, e à redução do coeficiente de transferência de massa do processo, como conseqüência do pequeno diâmetro das fibras, resultando um fluxo laminar em ambas as fases do processo.

Embora estas desvantagens existam, encontra-se na literatura uma ampla variedade de estudos e de pesquisa, com o intuito de eliminá-las e aumentar a eficiência das membranas. Ao longo do Capítulo, são citados alguns desses trabalhos.

2.4 Características de Membranas

Uma das etapas mais importantes dos processos de separação com membranas envolve a escolha de sua composição - material da membrana. Na escolha, as seguintes características das membranas devem ser consideradas: a porosidade, a espessura, a permeabilidade, a seletividade e o diâmetro médio de poros.

A porosidade é uma relação entre o volume dos poros e o volume da membrana. Esta relação pode referir-se apenas à parte superficial da membrana (pele filtrante), ou, ainda, ser relativa a toda a membrana. Quanto maior a porosidade da subcamada, menor será a resistência ao fluxo material que passa através da membrana. Levando-se em consideração que a pele filtrante é a parte seletiva da membrana, sua porosidade é uma característica que merece atenção, a fim de que membranas com melhor desempenho sejam desenvolvidas (AMARAL, 2009).

A permeabilidade do gás é função das propriedades da membrana (estrutura física e química), da natureza da espécie permeada (tamanho, forma, polaridade) e da interação entre permeado e membrana (SHEKHAWAT, 2005).Cada componente do gás em uma mistura tem características e taxas de permeabilidade particulares. a taxa é determinada pela capacidade com que o componente se difunde através da membrana. A Figura 2.2 apresenta esquema demonstrando o transporte relativo de alguns gases através de uma membrana.

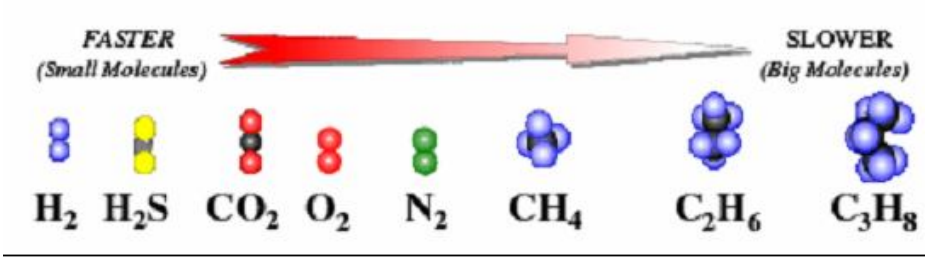


Figura 2. 2 Transporte Relativo de gases através de uma membrana

(Fonte: 84th Annual GPA Convention, 2005)

Para filmes poliméricos densos, a permeabilidade acima é definida como o fluxo da espécie normalizado pela força motriz de fugacidade trans-membrana do composto "i" e a espessura da membrana (WIND et al., 2004):

$$\Pi_i = \left(\frac{N_i \delta}{\hat{f}_i^V - \hat{f}_i^L} \right) \tag{2.1}$$

A seletividade é a melhor medida da habilidade da membrana para separar dois gases e é representada por:

$$\alpha_{ij} = \frac{\Pi_i}{\Pi_j} = \frac{D_i S_i}{D_j S_j} = \frac{K_i}{K_j} \tag{2.2}$$

e

$$\alpha_{ij} = \alpha_K \alpha_D \tag{2.3}$$

ou seja, é o produto da seletividade à solubilidade e a seletividade à difusão (SHEKHAWAT, 2005).

Baker e Lokhandwala (2008) concluem que a seletividade $\frac{D_i}{D_j}$ sempre favorece a permeação de moléculas pequenas (e.g., água, com diâmetro cinético de 2,65 Å, e CO_2,

com 3,30 Å) em membranas poliméricas porque moléculas maiores (e.g., metano, com diâmetro cinético de 3,80 Å) interagem com mais segmentos da cadeia polimérica do que as moléculas pequenas. Já a seletividade a sorção $\frac{S_i}{S_j}$ favorece a absorção de moléculas mais facilmente condensáveis. O metano, com ponto de ebulição de 113K, é menos condensável do que quase todos os outros componentes do GN. Assim, a seletividade à sorção favorece os outros componentes.

A seletividade à sorção é relativamente constante para todos os polímeros amorfos. Por outro lado, a magnitude da seletividade de difusão é muito dependente da natureza do polímero, em especial, se o polímero está acima ou abaixo da temperatura de transição vítrea. Se o polímero estiver acima da temperatura de transição vítrea, é possível a ocorrência de movimentos na cadeia polimérica, atribuindo-lhe características de borracha e elasticidade, o que reduz a importância do tamanho molecular na permeabilidade.

De acordo com Baker e Lokhandwala (2008), o método mais adotado para atingir ótima seletividade de mobilidade é pela modificação química do material da membrana. Na prática, a separação de CO_2 é superior em membranas poliméricas vítreas (maximizando-se seletividade a tamanho), enquanto o H_2S (maior e menos condensável do que o CO_2) é mais facilmente separado em membranas poliméricas emborrachadas (que maximiza a seletividade à sorção). O nitrogênio pode ser separado do metano por polímeros vitrificados, mas com baixa seletividade já que a diferença de tamanho é pequena. A Tabela 2.1 apresenta os materiais de membrana mais apropriados para cada separação.

Tabela 2. 1 Materiais de Membranas versus Composto Permeado

COMPOSTO A SER PERMEADO	CATEGORIA PREFERIDA DO MATERIAL POLIMÉRICO	TÍPICO POLÍMERO UTILIZADO	SELETIVIDADES TÍPICAS SOBRE O CH_4 (%)
CO_2	vitrificado	Acetato de Celulose, Poliamida, Polímero Perfluorado	10-20
H_2S	emborrachado	Co-Polímero Éter-Amida	20-30
N_2	vitrificado, emborrachado	Polímero Perfluor, Borracha de Silicone	2-3 0.3
Água	vitrificado, emborrachado	Vários	>200
Hidrocarbonetos C_{3+}	emborrachado	Borracha de Silicone	5-20

(Fonte : BAKER e LOKHANDWALA, 2008).

Em processos de permeação gasosa com membranas não porosas, aplica-se no lado do permeado uma pressão reduzida, para promover um gradiente de fugacidade através da membrana, com o objetivo de facilitar o transporte de moléculas à medida que o fluxo tende a atingir o equilíbrio. Na presença de um absorvente líquido no lúmen da membrana, as espécies permeadas podem interagir com o líquido, aumentando a força motriz para o processo e a taxa de transferência das espécies na membrana. Nos casos de as espécies permeadas não interagirem com o líquido, o transporte é reduzido independentemente da permeabilidade da membrana. A aplicação de processos híbridos de permeação de gás e absorção em líquido com reação química é utilizada para separação de gás de misturas com alta seletividade (AMARAL, 2009).

Até o momento, os materiais mais usados na fabricação de membranas para separação de gases são poliméricos. Os materiais poliméricos são atraentes, pois podem ser transformados em fibras ocas, que possuem áreas superficiais amplas. Os custos relativamente baixos de produção das fibras tornam-nas de grande interesse para aplicações industriais de grande escala, nas quais cada módulo de permeação contém milhares de fibras (BAKER, 2002). Também são largamente utilizados os módulos em espirais, com membranas poliméricas planas.

A grande limitação para o uso de materiais inorgânicos é o seu alto custo e a dificuldade para a produção de materiais com alta seletividade de CO_2/CH_4 para atender altos fluxos.

2.5 Contactores com Membranas

2.5.1 Módulos de Membranas

Os primeiros módulos de membranas desenvolvidos admitiam películas planas, mas, devido às suas reduzidas dimensões, resumiram-se somente a escalas laboratoriais. Para que se promovesse o uso em escala industrial, foi necessário desenvolver módulos que permitissem condições de escoamentos adequadas e uma alta relação de área de membrana por volume de equipamento (CARAMELLO, 2002).

Atualmente, os principais módulos disponíveis para separação de gás, no mercado são as fibras-ocas e os módulos em espiral. A Figura 2.3 apresenta as principais características e diferenças entre as duas configurações citadas. As Figuras 2.4 e 2.5 ilustram as membranas de fibras-ocas e módulos em espiral, respectivamente. A escolha do módulo a ser aplicado depende de muitos aspectos, como o tipo de separação a ser executada, a capacidade de processamento, a flexibilidade requerida, a facilidade de manutenção e a própria operação a que se destina (CARAMELLO, 2002).

Na presente dissertação, foi escolhida à configuração de fibras-ocas dando continuidade ao trabalho desenvolvido no SPM que trabalha com esta configuração. A seguir segue a Figura 2.6, com as principais vantagens e desvantagens das fibras-ocas.

Fibras-Ocas	Módulo em Espiral
•Membranas de diâmetro muito pequeno (< 1mm). •Consistem em um número grande de membranas num mesmo módulo e suporte. •Densidade num intervalo de 600 a 1200 m²/m³ (cada capilar). Mais de 30000 m²/m³ (fibra oca). •Ocupam menos espaço comparado aos demais módulos considerando a mesma performance da capacidade. •Processo "inside-out", permeado é coletado fora da membrana; Processo "outside-in", permeado passa pelo suporte da membrana.	•É composto por uma folha de quadros e placas presos em volta de um tubo central •Densidade num intervalo de 300 a 1000 m²/m³. •O diâmetro pode chegar a 40 cm. •O fluido de alimentação é axial ao módulo do cilindro, enquanto o permeado escoa no centro do tubo. •Resistente a pressões altas •Baixa queda de pressão do permeado e baixa contaminação na membrana •Mínima polarização de concentração.
• Necessitam de um suporte e normalmente se encontram dentro de um tubo de outro material • Densidade inferior a 300 m²/m³. • Recursos: 1. Pode operar com um simples pré-tratamento de uma alimentação líquida. 2. Membranas são facilmente substituídas. 3. São fáceis de lavar.	

FIGURA 2. 3 Módulos de Membranas

(Fonte: CAMERON - adaptado)

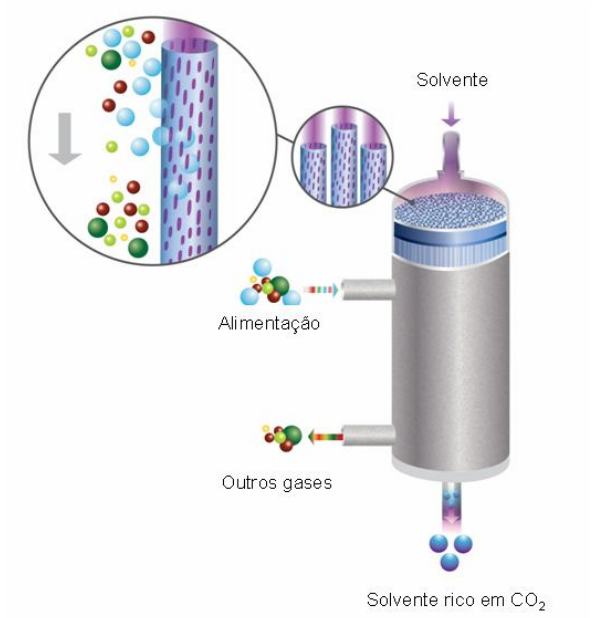


Figura 2. 4 Fibras-Ocas

(Fonte: Lique-Cel - adaptado)

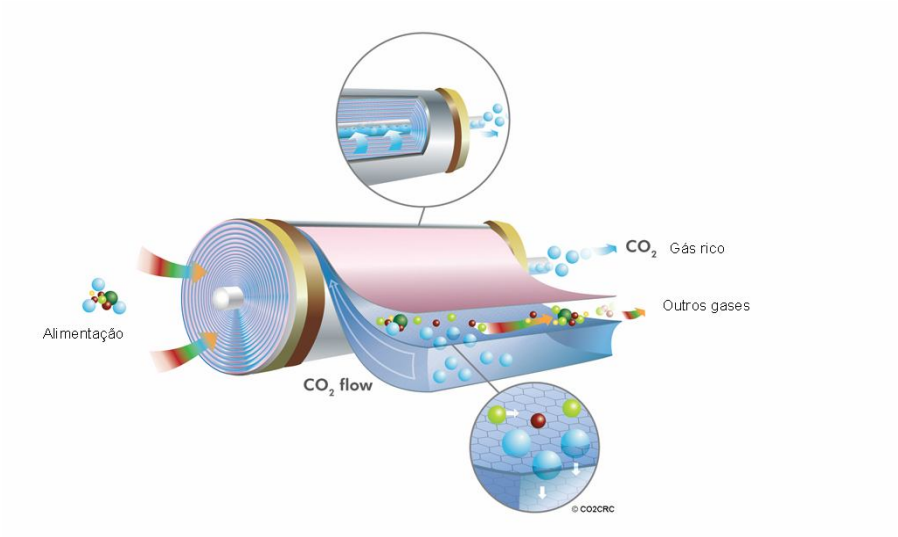


Figura 2. 5 Módulo em Espiral

(Fonte: Lique-Cel - adaptado)

Vantagens e Desvantagens das Fibras-Ocas

Vantagens:

•**Baixa Energia Requisitada:** Em um processo de filtração por fibra-oca, não existe a mudança de fase. Conseqüentemente, não há calor latente. Isso faz com que a membrana de fibra-oca tenha um alto potencial para substituir a operação unitária que consuma calor, como a destilação.

• **Sem "lixo":** Como o princípio básico da fibra-oca é a filtração, isto não cria um "lixo", exceto quando temos um componente não desejado na corrente de alimentação. Isto pode diminuir o custo da operação.

•**Grande Área por Unidade de Volume:** A fibra-oca tem uma grande área por volume de módulo. Por isso, o tamanho da fibra-oca é menor que qualquer outro tipo de membrana, mas pode resultar numa melhor performance.

•**Flexibilidade:** A fibra-oca é uma membrana bem flexível, ela pode realizar a filtração de duas maneiras, de dentro para fora ou de fora para dentro.

•**Baixo Custo Operacional:** A fibra-oca tem um custo operacional muito menor que os demais tipos de operações unitárias.

Desvantagens:

•**Incrustações na Membrana:** A freqüência de formações de incrustações é maior na fibra-oca no que nas demais configurações de membranas. O uso de uma alimentação contaminada aumenta a taxa de incrustações, principalmente na fibra-oca.

• **Preço:** O custo da fabricação da fibra-oca é superior as demais configurações de membrana.

•**Falta de Pesquisa:** A fibra-oca é uma tecnologia recente, e até agora, a pesquisa feita é inferior comparada com os demais tipos de membranas. Por isso é necessário incentivar a pesquisa para desenvolver todo o potencial desta.

•**Restrições químicas e físicas:** A fibra-oca é constituída de polímeros e não pode ser usada em meios corrosivos e de alta temperatura.

Figura 2. 6 Vantagens e Desvantagens de Módulos de Fibras-Ocas

(Fonte: CAMERON)

2.5.2 Configurações de Contactores com Membranas

Em projetos de contactores, uma das preocupações é evitar o surgimento de caminhos preferenciais no escoamento do gás e do líquido durante a operação. Neste tipo de operação, é necessário que as condições de fluxo estejam bem definidas, para se atingir a taxa de transferência de massa ótima. Para a manutenção desta meta, deve-se considerar a densidade de empacotamento e as direções do fluxo (paralelo, tangencial, concorrente e contracorrente) de ambas as fases, para um melhor aproveitamento da área de membranas disponível. Existem dois tipos diferentes de configurações de módulos: Módulos de Fluxo Longitudinal e Módulos de Fluxo Tangencial. A característica que os difere está na disposição espacial das fibras em seu interior (LI e CHEN, 2005).

Módulo de Fluxo Longitudinal: Nesta configuração de módulo, o gás e o líquido passam de forma paralela, tanto em contracorrente quanto concorrente. Os seus detalhes são mostrados na Figura 2.7 As vantagens consistem na simplicidade de fabricação, porém, se comparado a Módulos de Fluxo Tangencial, este tem uma eficiência menor.

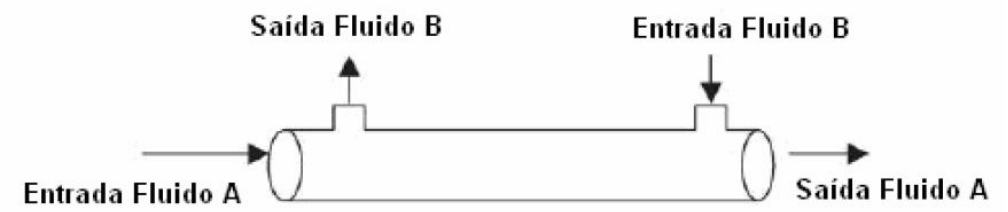


Figura 2. 7. Módulo de Fluxo Longitudinal

(Fonte: AMARAL, 2009)

Módulo de Fluxo Tangencial: A presença de distribuidores de fluido dentro do módulo, como é mostrado na Figura 2.8, minimiza o efeito de caminhos preferenciais e produz turbulência no fluido. Desta forma, ocorre um aumento na transferência de massa, tornando esses módulos mais eficientes.

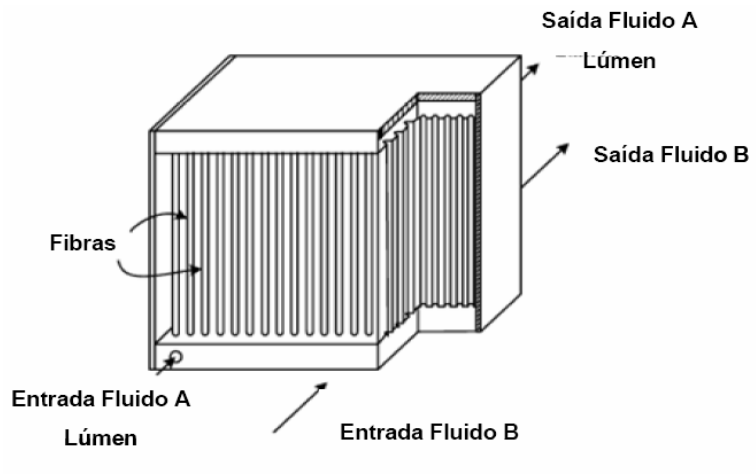


Figura 2. 8 Fluxo tangencial

(Fonte: AMARAL,2009)

Geralmente, os contactores de membranas fibras-ocas para absorção de CO_2 são implementados na configuração longitudinal, o líquido absorvente escoa no lúmen das fibras-ocas, enquanto a corrente gasosa escoa no lado do casco do módulo (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

2.5.3 Transferência de Massa

A absorção de gás em membranas é baseada no contato gás-líquido através de uma membrana hidrofóbica porosa, que permite a transferência de massa entre as duas fases. Normalmente, o gás preenche os poros da membrana hidrofóbica e contata a fase líquida no outro lado da membrana. A pressão da fase líquida é mantida ligeiramente mais alta do que a pressão da fase gasosa para evitar a formação de bolhas na fase líquida (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

A transferência de massa ocorre por meio de mecanismos de difusão e de convecção. No entanto, devido à estrutura porosa das membranas, o mecanismo relativo ao transporte convectivo na direção radial é desprezado. Por esta razão, as paralisações geradas pelas incrustações nas membranas acontecem com menor freqüência nos contactores, se comparadas àquelas vinculadas aos módulos de membranas convencionais (SOUZA, 2007).

A Figura 2.9 ilustra o processo de transferência de massa em um contactor gás-líquido de membranas fibras-ocas.

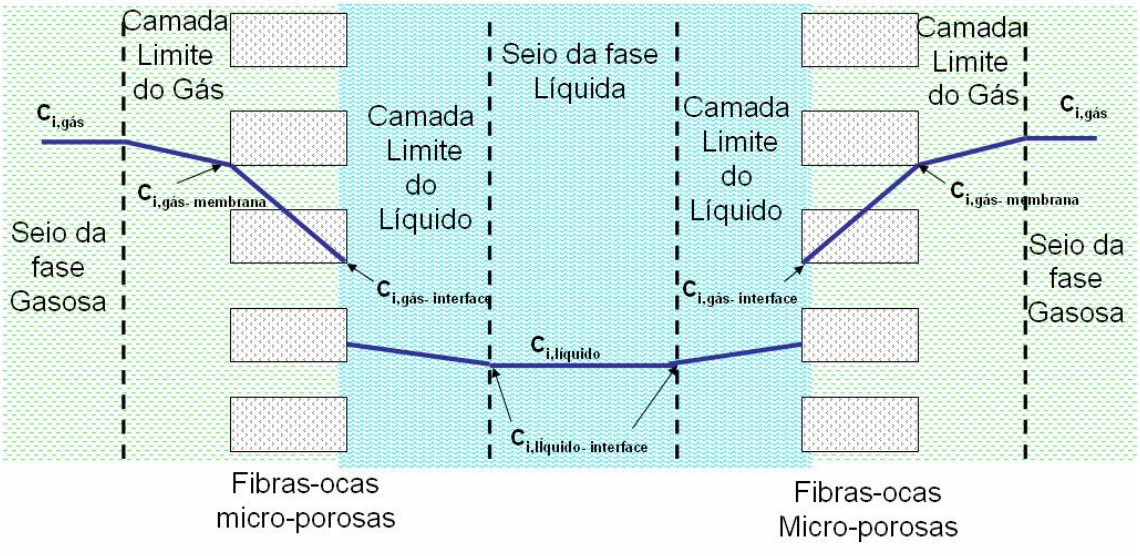


Figura 2. 9 Regiões de transferência de massa e resistência dominantes em Contactores de Membranas

Na absorção reativa de CO_2 em módulos de membranas, com o solvente escoando no interior das fibras-ocas, não há ocorrência de homogeneidade da fase líquida. De fato, o perfil de escoamento do líquido no interior das fibras é laminar, estendendo-se da interface gás-líquido ao eixo da fibra. Logo, o modelo mais apropriado de transferência de massa para esse sistema é o modelo do filme, pois possui capacidade para a predição da contribuição de reações químicas ao fenômeno de transporte mássico e tem uma aplicação mais fácil, explicitando os cálculos para os fluxos interfaciais, com uma demanda por esforço computacional de cálculo menor (SOUZA, 2007).

O processo completo consiste em três etapas (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009):

(i) A difusão do gás do seio da fase gasosa para a superfície da membrana;

(ii) A difusão do gás através dos poros da membrana e pela interface gás-líquido; e

(iii) A difusão do gás no seio líquido simultaneamente à ocorrência de reações químicas.

O coeficiente de transferência de massa do sistema pode ser expresso pelo modelo de resistência em série (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009):

$$\frac{1}{k_o} = \frac{m}{k_g}\left(\frac{d_i}{d_o}\right) + \frac{m}{k_m}\left(\frac{d_i}{d_{lm}}\right) + \frac{1}{Ek_l} \tag{2.4}$$

onde k_o é o coeficiente de transferência de massa global da fase líquida, k_g, k_m e k_l são os coeficientes de transferência de massa da fase gasosa, da membrana e da fase líquida respectivamente; d_o, d_i e d_{lm} representam o diâmetro externo, o diâmetro interno e a média logarítmica dos diâmetros da fibra-oca; m é o coeficiente de distribuição entre as fases gasosa e líquida; e E é o fator de reação aplicado para correção do coeficiente de massa global devido a reação química.

A Equação 2.4 baseia-se nas seguintes considerações (LI e CHEN, 2005):

(i) Regime estacionário;

(ii) O equilíbrio é estabelecido na interface gás-líquido;

(iii) O seio do líquido é agitado;

(iv) O efeito da curvatura da membrana na superfície é omitido;

(v) A força motriz para a absorção física e química é a mesma;

(vi) A membrana é uniforme em termos de distribuição de tamanho de poros e/ou espessura da pele; e

(vii) A transferência de massa entre as fases é resultado da teoria da difusão de filme.

Para a absorção gasosa, a resistência da difusão gasosa (k_g), do seio gasoso até a superfície externa da membrana, pode ser ignorada sempre que comparada às demais resistências.

No caso de um fluxo líquido através do lúmen das fibras-ocas, a transferência de massa pode ser estimada com maior precisão se a hidrodinâmica próxima à interface for conhecida. Devido ao tamanho reduzido do diâmetro das fibras, pode se considerar o fluxo como laminar e, assim, as condições hidrodinâmicas tornam-se conhecidas. Pelo balanço de massa das fibras, é possível obter um conjunto de equações diferenciais e condições de contorno. Neste caso, aplica-se a solução de Lévêque, uma adaptação do caso de Graetz em problemas de transferência de calor, para a predição do coeficiente de transferência de massa do CO_2 em líquidos. A equação de Lévêque (LI e CHEN, 2005; MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009):

$$Sh = \frac{k_l d}{D_i} = 1.62 \times \sqrt[3]{\frac{d^2 \cdot \upsilon_l}{L \cdot D_i}} \tag{2.5}$$

onde Sh é o número de Sherwood; d é o diâmetro da fibra; υ_l é a velocidade que da fase líquida; L é o comprimento da fibra e D_i é o coeficiente de difusão do CO_2. Esta equação pode levar a uma superestimação do coeficiente de transferência de massa, pela hipótese de um fluxo uniforme da fase líquida, e ao fato de, na prática, o fluxo não ser uniforme devido à natureza polidispersa das fibras (LI e CHEN, 2005).

A resistência da membrana (k_m) depende do modo operacional da membrana, i. e., modo seco, molhado ou parcialmente molhado. O modo seco é a melhor opção para se aplicar em absorção gasosa, pois torna mínima aquela resistência (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

Assumindo que a transferência de massa através da membrana ocorre devido somente ao fenômeno de difusão, a Lei de Fick (LI e CHEN, 2005) pode ser usada para descrevê-la:

$$k_m = D_{g,e} \frac{\varepsilon}{\delta\tau} \tag{2.6}$$

onde ε é a porosidade da membrana; $D_{g,e}$ é o coeficiente de difusão efetivo da membrana; δ é a espessura da membrana; e τ é a tortuosidade. O coeficiente de difusão efetivo da membrana é uma combinação entre o coeficiente de difusão molecular e o coeficiente de difusão de Knudsen (LI e CHEN, 2005).

Como em qualquer dispositivo de transferência de massa, a reação química pode ter um efeito expressivo na transferência de massa nos contactores. Na ausência de uma reação química, podem-se desprezar os efeitos das resistências da fase gasosa, enquanto as resistências da fase líquida dominam o processo. Porém, quando, no processo, ocorre uma reação química entre as espécies das duas fases, há uma redução da resistência da fase líquida e as resistências da fase gasosa passam a controlar a transferência de massa. Logo, é necessária a inclusão de um fator que descreva o efeito da reação química na taxa de transferência de massa. O fator de reação (*E*) é a razão do fluxo de absorção na presença da reação química - absorção química (J_{chem}) sobre o fluxo de absorção na ausência da reação química - absorção física) (J_{phy}), para uma mesma transferência de massa (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

$$E = \frac{J_{chem}}{J_{phy}} \tag{2.7}$$

2.6 Materiais para Membrana

Atualmente, as pesquisas feitas na área de absorção de CO_2 em membranas são executadas em escala laboratorial. Os estudos sobre a estabilidade da membrana no longo prazo são raros, mas essa estabilidade é um fator determinante no ponto de vista econômico do processo (LI e CHEN, 2005).

Devido às condições do processo, o material da membrana afeta os fenômenos de absorção e a estabilidade química. Portanto, a sua seleção não deve ser baseada somente na

permeabilidade e na hidrofobicidade do material, mas devem ser consideradas, também, as propriedades químicas e térmicas do material (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

Nos últimos anos, a aplicação de membranas microporosas hidrofóbicas tem sido o principal aspecto estudado de contactores com membranas para absorção química de CO_2 e H_2S do GN. Apesar de aumentar a resistência da transferência de massa, os contactores de membranas microporosas oferecem canais de fluxo individual para as fases gás e líquido, e proporcionam uma maior interface gás-líquido (ATCHARIYAWUT et al, 2006).

Os poros da membrana microporosa podem estar preenchidos com líquido, gás ou por um sistema bifásico. Se os poros estiverem preenchidos com gás, a operação é chamada seca, o sistema obtém melhor desempenho aproveitando a maior difusividade da fase gasosa. Por esta razão, há preferência por materiais hidrofóbicos em contactores de membranas para remoção de gases ácidos: a característica hidrofóbica do material tende a repelir a solução aquosa absorvente permitindo a ocupação dos gases nos poros (LI e CHEN, 2005).

Os polímeros hidrofóbicos mais utilizados em processos de remoção de gases ácidos pelas membranas são: Polipropileno (PP), Polietileno (PE) e Politetrafluoretileno (PTFE). Esses materiais são obtidos com a aplicação de métodos térmicos e têm, como desvantagem, uma porosidade relativamente baixa. A configuração dos módulos de fibras-ocas eleva a área de transferência do processo e compensa essa desvantagem.

Apesar de apresentarem uma porosidade reduzida, PP, PE e PTFE apresentam uma alta resistência ao molhamento e à inserção do líquido nos poros, após várias horas de operação. Um estudo realizado por Falk-Pederson e Dannstorm, em 1997, sugere que apenas membranas de PTFE seriam adequadas para o uso de alcanolaminas (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

Outro material que tem sido foco de estudos é o PVDF (fluoreto de polivinilideno), que apresenta excelente resistência química e térmica, demonstrando estabilidade à maior parte de produtos químicos corrosivos e a compostos orgânicos. No entanto, a membrana PVDF tem restrições quanto ao seu uso na presença de soluções alcalinas. Em condições de concentrações de etanolaminas mais altas, o material pode sofrer ataques químicos,

prejudicando o seu desempenho. Para contornar este empecilho, há estudos em que PVDF é dopado com outros produtos químicos (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

O trabalho de Li e Chen (2005) apresenta alguns critérios para a seleção de membranas poliméricas baseados na estabilidade no longo prazo do material:

(i) *Problemas de Incrustação e Entupimento de Membranas* – a formação de incrustações em membranas pode causar a sua deterioração e afetar a sua estabilidade ao longo prazo. Nos processos de absorção de gás, os contactores estão menos sujeitos a este problema, desde que não haja fluxo convectivo através dos poros das membranas. Já o problema de entupimento se agrava em processos industriais, devido ao pequeno tamanho dos diâmetros das fibras-ocas. Para se evitar problemas de entupimento nos quais os gases podem conter partículas em suspensão, sugere-se que estes sejam sujeitos a uma pré-filtração;

(ii) *Estabilidade Química* – a estabilidade química do material tem uma influência muito grande na integridade física da membrana no longo prazo, pois uma reação entre solvente e membrana pode comprometer a integridade da membrana e da estrutura da superfície. Em processos de absorção de gases ácidos há uma tendência natural de formação de líquidos de caráter corrosivo, o que torna a membrana vulnerável a ataques químicos. O PTFE é o material mais estável quimicamente, mas a sua viabilidade econômica ainda está em discussão. As opções a sua utilização, ainda em pesquisa, são as aplicações de tratamentos de superfícies os materiais e a utilização de materiais compósitos;

(iii) *Estabilidade térmica* – O efeito da temperatura sob o material da membrana também deve ser considerado cuidadosamente. Sob altas temperaturas o material pode sofrer decomposição ou degradação. Outros aspectos a serem considerados são a temperatura de transição vítrea de polímeros amorfos e a temperatura de fusão de polímeros semi-cristalinos. Os valores baixos da temperatura de transição vítrea contribuem para a instabilidade da membrana e para o molhamento, como pode acontecer com os materiais Polietileno (-120ºC) e Polipropileno (-15ºC). Para a utilização de contactores com esses materiais, recomendam-se processos em temperaturas brandas e próximas da temperatura

ambiente. Para processos sob condições de alta temperatura, a estabilidade térmica do material decide o desempenho da membrana e a viabilidade econômica do processo. Para essas aplicações, recomendam-se polímeros fluorados.

Dentre os quatro tipos de membranas microporosas hidrofóbicas citadas, a de PE e a de PP são as mais utilizadas por serem menos custosas e já estarem disponíveis comercialmente. Como a hidrofobicidade destes materiais não é tão forte quanto a dos materiais contendo flúor (e.g, PVDF e PTFE), PP e PE são suscetíveis ao molhamento sob operação de alguns solventes com tensão interfacial baixa, afetando a eficiência do processo. As membranas de PFTE apresentam a maior hidrofobicidade, mas são consideradas de elevado custo.

Logo, as membranas de PVDF são consideradas as melhores candidatas para o processo, por terem uma hidrofobicidade relativamente alta, alta resistência química e um custo acessível (RAJABDAZEH et al, 2009).

Mansourizadeh e Ismail (2009) oferecem uma visão geral dos estudos recentes no tema de captura de gases ácidos por meio de contactores de membranas. Apresentam a discriminação do material das membranas, características selecionadas e o processo de absorção, reproduzida na Tabela 2.2.

Tabela 2. 2 Tipo de material, suas características e processos em que são aplicados

MATERIAL	DIÂMETRO INTERNO (μM)	DIÂMETRO EXTERNO (μM)	TAMANHO DE PORO (μM)	POROSIDADE (%)	PROCESSO
PE	482	706	-	0.82	ABSORÇÃO DE CO_2 COM MEA
PTFE	1000	1700	-	0.40	ABSORÇÃO DE CO_2 COM MEA
PP	600	1000	0.265	0.79	ABSORÇÃO DE CO_2 COM CORAL 20
PP	270	300	0.015	0.30	ABSORÇÃO DE CO_2 COM DEA E NAOH
PP	344	442	0.02 – 0.2	> 0.45	ABSORÇÃO DE CO_2 COM PG, MEA E MDEA
PVDF	300	514	-	0.698	ABSORÇÃO DE CO_2 COM ÁGUA
PVDF	607	907	0.04	-	ABSORÇÃO DE CO_2 COM NA_2CO_3
PP	244	300	-	0.35	ABSORÇÃO DE CO_2 COM MEA E AMP
PTFE	1000	2000	-	0.50	ABSORÇÃO DE CO_2 COM MEA E AMP

(Fonte: MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009)

2.7 Solventes para Captura de CO_2

Os processos de separação baseados em absorção química envolvem a transferência de uma ou mais espécies da fase gasosa para a fase líquida. Existem dois tipos de absorção:

(i) *Absorção Física* – O componente gasoso encontra-se dissolvido na fase líquida;

(ii) *Absorção Química* – O componente gasoso reage quimicamente com a fase líquida.

Em um sistema de absorção, é necessário o conhecimento das difusividades e solubilidades dos componentes gasosos no seio do líquido, assim como as constantes cinéticas das reações (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

Para minimizar as resistências devido à presença da membrana, a opção mais eficiente requer que os poros estejam preenchidos com gás. No processo com contactores, a captura do gás é feita pelos líquidos absorventes (solventes). Os solventes reativos são mais cotados que os solventes físicos por obterem uma maior taxa de absorção e por

apresentarem uma capacidade de absorção melhor. A utilização de solventes reativos não só permite a redução do contactor, mas também da velocidade de circulação do solvente, facilitando a transferência de massa (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

Os solventes físicos utilizados para absorção de CO_2 são de natureza orgânica, como alcoóis, glicóis e carbonato de propileno, os quais apresentam baixa tensão superficial. Na classe dos solventes químicos, encontram-se aminas, carbonato de potássio e sais de aminoácidos. (LI e CHEN, 2005).

O trabalho apresentado por LI e CHEN (2005) enfatiza os seguintes critérios para seleção dos solventes químicos:

(i) *Alta reatividade com CO_2* – a alta reatividade resulta em uma maior remoção de CO_2. Devido a reação química, a resistência na fase líquida pode ser desprezada;

(ii) *Tensão Superficial* – Para evitar que os poros da membrana sejam preenchidos com líquido, recomenda-se o uso de solventes com alta tensão superficial;

(iii) *Compatibilidade química com o material da membrana* – Recomenda-se que o solvente não reaja com a membrana, evitando que esta sofra alterações em sua morfologia e promovendo o seu molhamento. O respeito ao critério de estabilidade, assim, exige que a escolha da membrana não coloque em risco a sua integridade, em função de eventuais reações.

(iv) *Baixa volatilidade e boa estabilidade térmica* – Se o solvente apresentar alta volatilidade pode ocorrer a sua transferência para a fase gasosa, operação que não é desejada, apesar de o aumento de temperatura favorecer reações irreversíveis. Logo, as operações com alta temperatura devem ser evitadas. Os solventes com boa estabilidade térmica não se degradam facilmente; e

(v) *Fácil regeneração* – O uso de solvente com fácil regeneração proporciona um menor gasto energético.

2.7.1 Alcalonaminas

A seleção de soluções aquosas de alcalonaminas, para atender os critérios anteriormente expostos, é a opção preferida tanto na literatura que trata de membranas quanto na indústria. Nesta opção, a captura do gás ocorre por meio de reação química e a dissolução física do CO_2 no solvente. Por sua natureza química, as alcalonaminas atuam como bases fracas que reagem com os gases ácidos, formando complexos químicos de ligações fracas. Estas ligações são facilmente quebradas em decorrência do aumento de temperatura e redução de pressão, facultando o processo posterior de regeneração do solvente. A reversibilidade da reação diminui o custo energético, que está relacionado com a entalpia da solução de CO_2 no solvente (ARCIS et al, 2009; MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

As etanolaminas e propanolaminas exibem certas vantagens econômicas para utilização na absorção de gases ácidos. Dentre estas, destacam-se (BARBOSA, 2004):

(i) Caráter básico em solução aquosa;

(ii) Boa solubilidade em água;

(iii) Baixa volatilidade;

(iv) Possibilidade de regeneração da solução absorvente por esgotamento; e

(v) Facilidade de preparação via hidrólise de óxidos de etileno/propileno.

As principais preocupações na aplicação de alcanolaminas são (FENG, 2010):

(i) A corrosão provocada pelos sistemas de aminas limita a concentração de destas no solvente, podendo gerar custos de manutenção periódicos;

(ii) Aminas são suscetíveis à degradação sob temperaturas muito elevadas;

(iii) Na presença de oxigênio, ocorre uma degradação oxidativa; e

(iv) Apesar de ter apresentarem baixa volatilidade, não se pode descartar a possibilidade de perdas para a corrente gasosa, o que pode ocasionar um aumento no custo do solvente.

Nas plantas industriais, destacam-se as aminas primárias – e.g. monoetanolamina (MEA) –, as aminas secundárias – e.g. dietanolamina (DEA) e diisopropanolamina (DIPA) –, e aminas terciárias – e.g. metildietanolamina (MDEA). Estas alcanolaminas têm competido com outra classe de aminas para o tratamento de gás ácido: as aminas estericamente impedidas, sendo a mais conhecida desta classe a 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP).

Dentre as aminas mencionadas, a MEA distingue-se por sua maior reatividade. Contudo, o custo de operação do processo de absorção com soluções aquosas de MEA é significantemente maior, principalmente devido a (AROONWILAS e VEAWAB, 2004 apud BARBOSA, 2004):

(i) Grande quantidade de energia requerida para a regeneração do solvente; e

(ii) Problemas operacionais como corrosão e degradação do solvente.

Soluções aquosas de DEA, DIPA e AMP também estão propensas a problemas de corrosão e degradação, embora apresentem reatividades moderadas, especialmente com o CO_2.

As soluções aquosas de MDEA são amplamente utilizadas na remoção de H_2S, apresentando-se, ainda, como opção para a remoção de CO_2. Esse fato ocorre porque esta alcanolamina apresenta menor corrosividade e um baixo custo de regeneração, em razão de não gerar carbamato estável com o CO_2. Além da seletividade, a MDEA apresenta baixa entalpia de reação com gases ácidos e menor pressão de vapor, se comparada a aminas primárias e secundárias. A menor entalpia de reação leva a um menor consumo energético para a etapa de regeneração, enquanto que uma pressão de vapor mais baixa resulta em menor perda do solvente por evaporação, tanto durante a absorção quanto na regeneração por esgotamento (BARBOSA, 2004; WANG, 2004).

Paul et al (2007) apresentam o desempenho de diferentes alcanolaminas com base na análise do fluxo de absorção local ao longo de um contactor de membranas de fibras-ocas. Observa-se na Figura 2.10 um fluxo inicial elevado e um decréscimo ao longo do contactor. Como esperado, o fluxo é maior para o CO_2 puro. Pode-se observar que, nos casos da MEA, AMP e DEA, o decréscimo é mais acentuado, sendo justificado pela cinética da reação - a taxa de reação tem papel dominante sobre o efeito das propriedades

de transporte e físico-químicas na absorção com alcanolaminas, com consumo de mais CO_2.

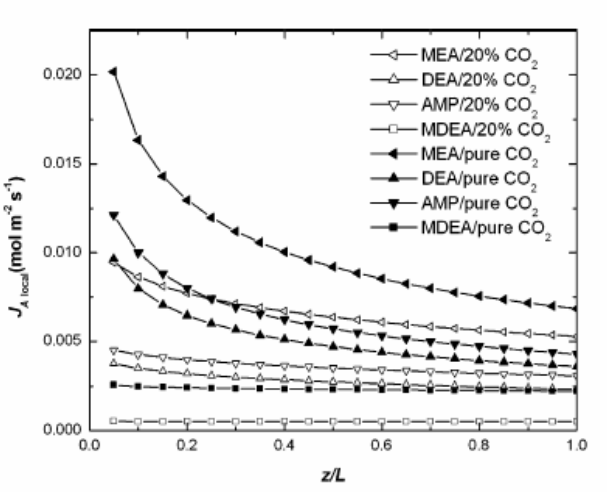


Figura 2. 10 Fluxo de absorção local de CO_2 para correntes com 20% e CO_2 puro ao longo do contactor.

(Fonte: PAUL et al, 2007).

Recentemente, o uso de misturas de alcanolaminas, normalmente compostas por duas alcanolaminas distintas em diferentes composições, tem sido foco de estudo por muitos pesquisadores. O desenvolvimento destas misturas tem como principal objetivo reunir as qualidades desejadas, particulares de cada amina individualmente, e/ou compensar-se deficiências específicas. O objetivo, nesse aspecto, é a obtenção de soluções aquosas de amina 3^{ária}/amina 2^{ária} ou amina 3^{ária}/amina 1^{ária} com boa reatividade (como as aminas 1^{árias} e 2^{árias}), oferecendo baixos custos de regeneração (similares aos de aminas 3^{árias}), menos corrosão e menores taxas de circulação de solvente para um dado grau de adoçamento (i.e. recupera mais soluto ácido, para uma mesma taxa de circulação). As soluções aquosas recebem o nome de alcanolaminas ativadas. O custo das alcanolaminas ativadas é superior ao das alcanolaminas convencionais (BARBOSA, 2004; LU et al, 2007).

Na literatura, podem-se encontrar exemplos de estudos sobre alcanolaminas ativadas como os de autoria de Lu et al (2007) e de Paul et al (2007). Lu et al (2007), utilizaram 2-amino-2metil-1-propanol (AMP) e piperazina (PZ) como ativadores

adicionados a uma solução aquosa de metildietanolamina (MDEA), formando duas soluções aquosas que foram submetidas a uma mistura de CO_2/N_2 em um contactor de membranas de fibra-oca.

A eficiência de recuperação (η) é uma das propriedades de separação, e é expressa em porcentagem do componente *i* que foi recuperado durante a operação. Logo

$$\eta = (C_{i,g,in} - C_{i,g,out}) / C_{i,g,in} \tag{2.8}$$

Em seu trabalho, Lu et al (2007) conduziram experimentos com quatro solventes (água, MDEA, MDEA + AMP e MDEA + PZ) e ilustraram os resultados por meio de um gráfico da eficiência de recuperação do CO_2 versus o fluxo de líquido (VL), apresentado na Figura 2.11. Segundo os resultados de Lu et al (2007), as soluções ativadas de MDEA apresentaram uma absorção de CO_2 maior que a solução convencional de MDEA.

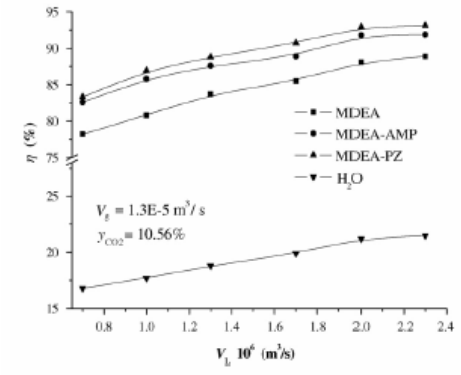


Figura 2. 11 Efeito dos ativadores na eficiência de recuperação

(Fonte: LU et al, 2007).

Paul et al (2007) desenvolveram um estudo teórico sobre o desempenho de alcanolaminas simples e aditivadas na absorção de CO_2, utilizando-se de membranas microporosas. Para seu estudo, foram selecionadas MEA, MDEA, DEA e AMP. As soluções ativadas submetidas ao processo são MEA + MDEA, MEA + AMP, DEA +

MDEA e DEA + AMP. A Figura 2.12 ilustra os resultados obtidos pelos autores nas simulações.

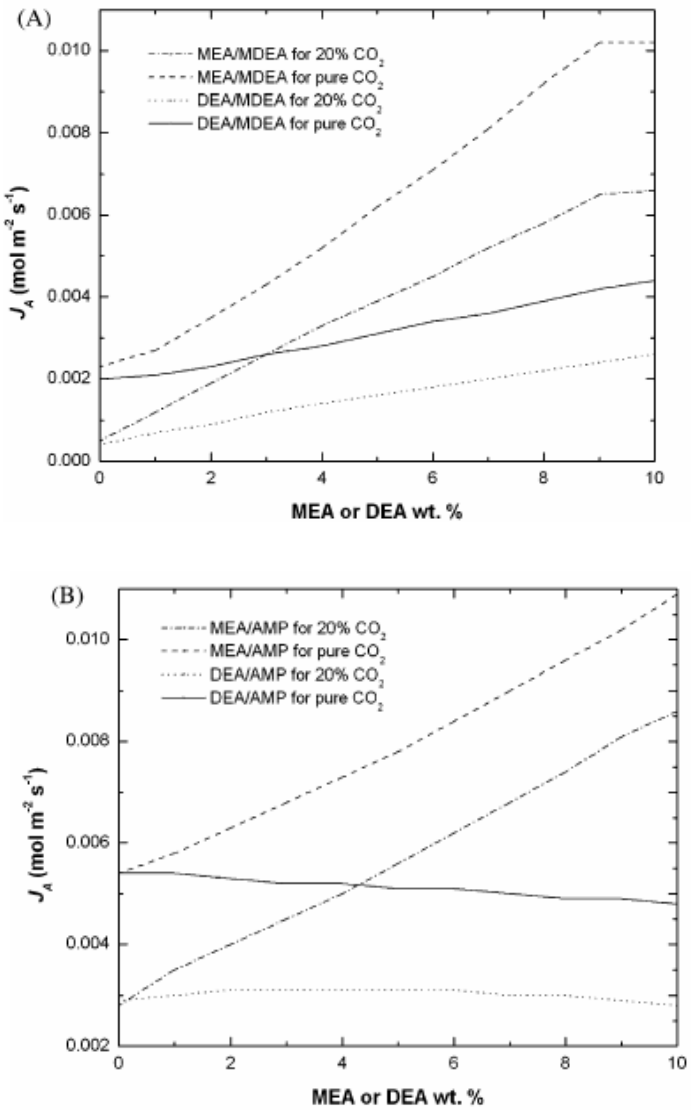


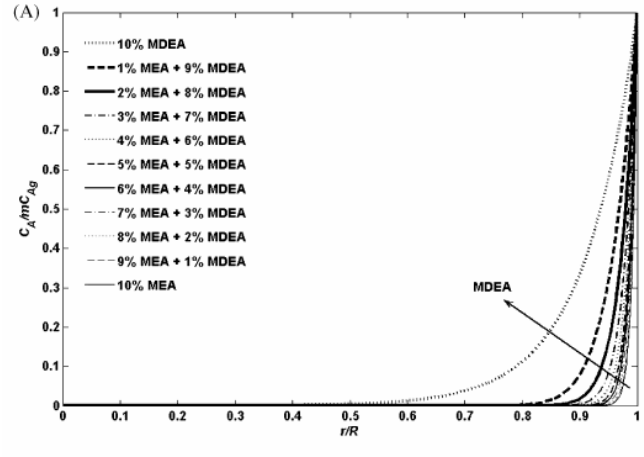
Figura 2. 12 Fluxo de absorção local de CO_2 para correntes com 20% e CO_2 puro com adição de MEA/DEA, utilizando as alcanolaminas ativadas

(Fonte: Paul et al, 2007)

Observa-se que os fluxos de absorção dos sistemas (MEA + MDEA) e (MEA + AMP) aumentam acentuadamente à medida que concentração de MEA se eleva no processo, respeitando a reatividade do MEA com CO_2. Logo, a velocidade de reação entre MEA e CO_2 é superior às velocidades do MDEA e do AMP. Percebe-se que o fluxo de

absorção local de CO_2 para a mistura DEA + AMP decresce, sugerindo que essa combinação não é indicada para o processo (PAUL et al, 2007).

Analisando-se os resultados obtidos por Paul et al (2007), infere-se que as misturas (MEA + AMP) e (MEA + MDEA) apresentam melhores resultados de absorção, apesar de a mistura (MEA + AMP) ter um potencial de absorção com concentrações menores de MEA. Ressalte-se que a MDEA tem características de regeneração melhores que as demais alcanolaminas, sendo mais apropriada para o processo de absorção. Baseados nas características de regeneração, os autores simularam o processo de absorção com diferentes razões MEA/MDEA. O resultado final está ilustrado na Figura 2.13. A Figura 2.13(A) ilustra a absorção obtida por soluções aquosas de MEA/MDEA submetidas a uma corrente de 20% de CO_2, enquanto a Figura 2.13(B) ilustra a absorção das mesmas soluções quando submetidas a uma corrente pura de CO_2.



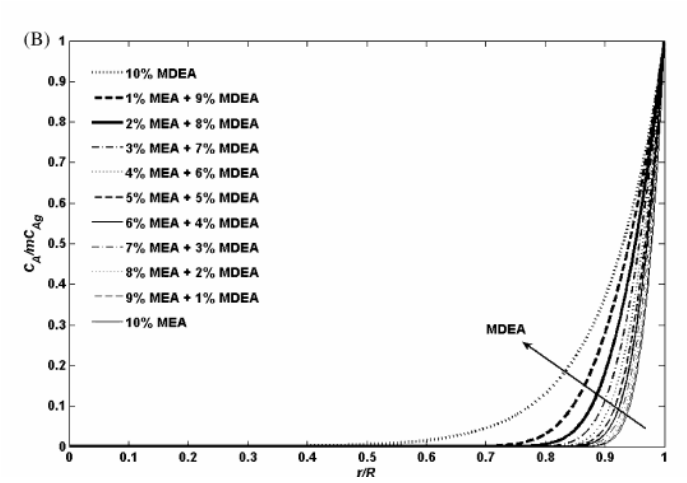


Figura 2. 13 Perfil transversal de concentração de CO_2 numa mistura MEA + MDEA na saída do contactor.

(Fonte: Paul et al, 2008)

Pelos mesmos motivos, o solvente escolhido para o desenvolvimento desta dissertação será uma mistura de MEA + MDEA.

Alguns pesquisadores estudaram efeitos da inclusão de ativadores diferentes de alcanolaminas. Feng et al (2010) publicaram um estudo sobre a adição de quatro líquidos iônicos (IL) em soluções aquosas de MDEA, nas quais a solubilidade e absorção de CO_2 foram analisadas. O estudo demonstrou que a adição dos IL melhora a absorção e aumenta a taxa de absorção de CO_2. Os líquidos utilizados foram: glicinato de tetrametilamonio (N1111Gly), glicinato de tetraetilamonio (N2222Gly), lisinato de tetrametilamonio (N1111Lys) e lisinato de tetraetilamonio (N2222Lys). Parte dos resultados apresentados por Feng et al (2010) estão ilustrados nas Figuras 2.14 a e 2.14.b.

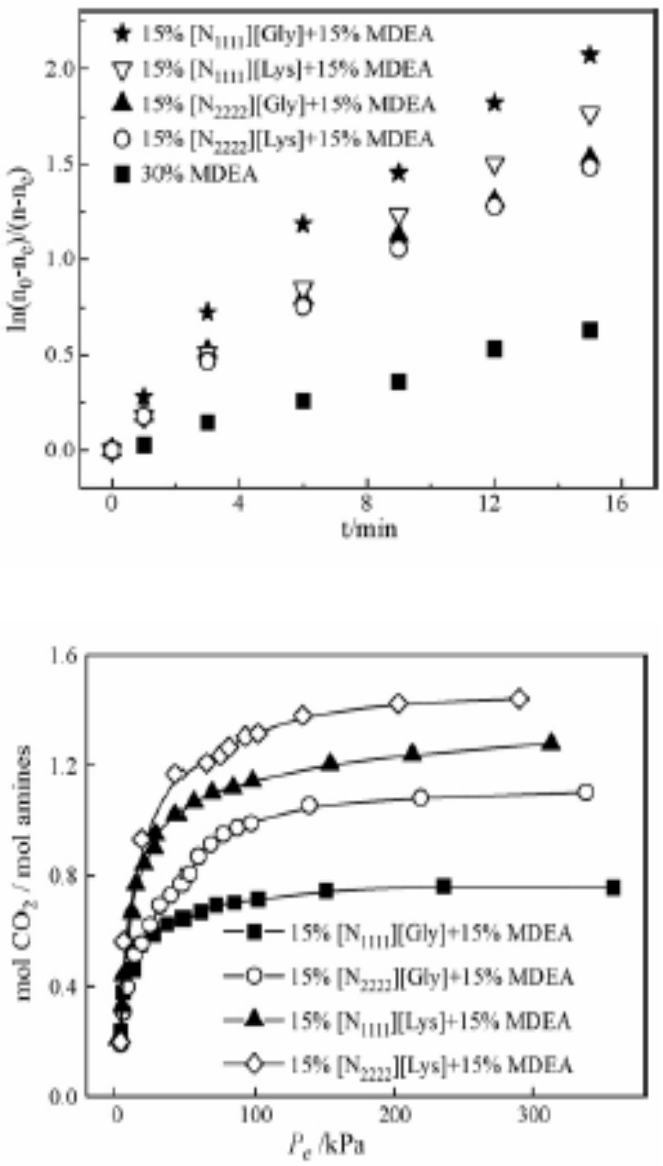


Figura 2. 14 (a) Taxas de absorção dos solventes (b) Solubilidade do CO_2 a 298K

(Fonte: Feng et al, 2010)

Kumar et al (2002) desenvolverem um novo solvente baseado em sais de aminoácidos para a remoção de CO_2 em contactoras de membranas. Diferentemente dos solventes convencionais (e.g. alcanolaminas), o novo solvente não apresenta molhamento em membranas microporosas de poliolefinas.

2.7.2 Mecanismos e Taxas de Reações

Para aminas primárias e secundárias, o mecanismo *zwitterion*, originalmente proposto por Caplow (1968) e reintroduzido por Danckwerts (1979), é o mais aplicado nos trabalhos contidos na literatura (ZHANG, 2006). O mecanismo reacional envolve a formação de carbamato. O mecanismo é divido em duas partes:

(i) Primeiro, o CO_2 reage com a amina formando o *zwitterion*:

$$CO_2 + R_1R_2NH \leftrightarrow R_1R_2NH^+COO^- \tag{2.9}$$

(ii) Na segunda etapa, ocorre a desprotonação do *zwitterion* gerando um íon carbamato e uma base protonada:

$$R_1R_2NH^+COO^- + R_2R_2NH \xrightarrow{k_B} R_1R_2NCOO^- + R_1R_2H_2^+ \tag{2.10}$$

onde R_1 é um grupo alquila, e R_2 pode ser um átomo de hidrogênio, no caso de uma amina primária, ou um grupo alquila, no caso de ser uma amina secundária.

No caso de aminas terciárias, como a MDEA, não há formação de carbamatos. No trabalho de Chunxi e Fürst (2000), os autores aplicam uma equação de estado para misturas com eletrólitos para modelar a solubilidade de CO_2 em soluções aquosas de MDEA em ampla faixa de temperatura, de concentração de MDEA e de *loadings* dos gases. Para isso, foram consideradas as seguintes equações de equilíbrio químico envolvidas na absorção desses gases:

(i) Dissociação da água

$$2H_2O \xleftrightarrow{K_1} H_3O^+ + OH^- \tag{2.11}$$

(ii) 1ª dissociação ácida do CO_2

$$CO_2 + 2H_2O \xleftrightarrow{K_2} H_3O^+ + HCO_3^- \tag{2.12}$$

(iii) 2ª dissociação ácida do CO_2

$$HCO_3^- + H_2O \xleftrightarrow{K_3} H_3O^+ + CO_3^{2-} \tag{2.13}$$

(iv) Dissociação da amina protonada

$$MDEAH^{+} + H_2O \xleftrightarrow{K_6} H_3O^{+} + MDEA \qquad (2.14)$$

Assumindo-se desprezível a concentração de CO_3^{2-} (segunda constante de dissociação cerca de 10^4 vezes menor que a primeira), H^+ e OH^- (MDEA é uma amina fraca e os gases ácidos são ácidos fracos em água), o modelo foi reduzido para os seguintes equilíbrios químicos integrados para o sistema CO_2-H_2O-MDEA:

$$MDEA + H_2O + CO_2 \xleftrightarrow{Ki} HCO_3^{-} + MDEAH^{+} \qquad (2.15)$$

As constantes de equilíbrio correspondentes foram definidas em escala de fração molar, tendo, como estado de referência, a diluição infinita dos íons em água. O comportamento das constantes de equilíbrio com a temperatura foi dado por:

$$\ln K = C^{(0)} + \frac{C^{(1)}}{T} + C^{(2)} \cdot \ln T + C^{(3)} \cdot T \qquad (2.16)$$

com valores das constantes $C^{(0)}$ a $C^{(3)}$ obtidos de trabalhos da literatura (PRAUSNITZ et al, 1978 apud CHUNXI e FÜRST, 2000; SCHWABE et al 1959 apud CHUNXI e FÜRST, 2000).

As diferenças de desempenho das diversas aminas na absorção de gases ácidos dependem de suas reatividades diferenciadas com esses gases nas situações em que a cinética reacional é limitante. O desempenho depende, por outro lado, das diferenciadas solubilidades dos gases nas respectivas soluções em situações em que o equilíbrio termodinâmico pode ser admitido (BARBOSA, 2004).

Aminas primárias e secundárias, como MEA e DEA, respectivamente, são muito reativas e, portanto, exibem altas taxas de remoção de gases ácidos. Contudo, a formação de carbamatos estáveis com o CO_2 causa uma limitação estequiométrica de cerca de 0,5 mol de CO_2 removidos por mol de amina. Aminas terciárias como MDEA não formam carbamatos estáveis e, em conseqüência, são capazes de remover mais de CO_2, mas com

velocidade de reação menor. Assim, as aminas terciárias são empregadas principalmente na remoção seletiva de H_2S de soluções que contêm CO_2, em processos governados pela cinética reacional (BARBOSA, 2004).

2.8 Modos de Operações com Membranas

As operações de contactores de membranas gás-líquido para separação seletiva de gases podem ser conduzidas com os poros cheios de líquido (molhadas) ou com gás (secas), dependendo da pressão aplicada em cada fase fluida (SOUZA, 2007).

Quando os poros estão cheios de líquido, a resistência da transferência de massa aumenta, afetando a viabilidade econômica do processo, como visto anteriormente neste Capítulo. Para a manutenção da estabilidade física da membrana ao longo prazo, a melhor opção é que o modo de operação fosse seco (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

A tendência para o molhamento da membrana (poros cheios de líquido) é determinada pelas propriedades do sistema membrana-solvente e pela interação de seus componentes. Logo, a seleção do sistema membrana-solvente deve seguir alguns critérios para evitar futuros problemas operacionais (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009).

As propriedades e o material da membrana determinam se os poros serão, teoricamente, preenchidos pelo gás ou pelo líquido. A utilização de materiais hidrofóbicos e hidrofílicos resulta em uma operação seca ou em uma operação molhada, respectivamente. A Figura 2.15a ilustra a operação seca, na qual os poros são preenchidos por gás. Esta operação ocorre pela utilização de membranas hidrofóbicas. As operações com membranas hidrofílicas, nas quais os poros ficam preenchidos com líquido, são as operações molhadas (Figura 2.15b). Apesar de as membranas utilizadas na absorção gasosa serem fortemente hidrofóbicas e resistentes ao molhamento, alguns solventes orgânicos com baixa tensão superficial, como as alcanolaminas, conseguem penetrar nos poros, e os poros da membrana são gradualmente molhados ao longo do tempo, causando o molhamento parcial (Figura 2.15c). A operação parcialmente molhada aumenta a resistência rapidamente, afetando a estabilidade da membrana no decorrer do processo (MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009). Considerando-se o material e a estrutura de

membrana, o grau de molhamento dos poros depende da tensão superficial e do ângulo de contato entre o solvente e a superfície da membrana sob as condições operacionais (GABELMAN e HWANG, 1999).

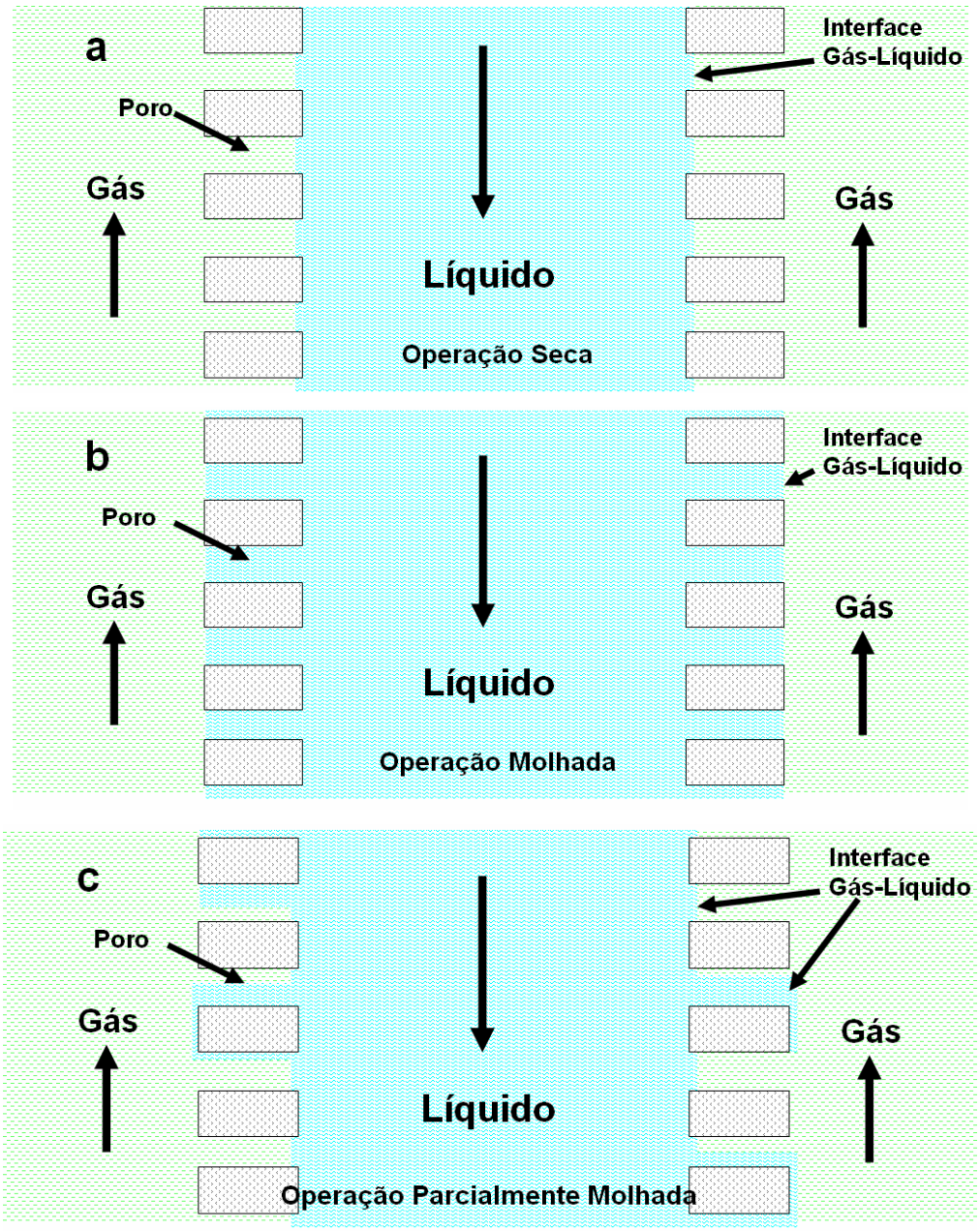


Figura 2. 15 (a) modo seco; (b) modo molhado; (c) modo parcialmente molhado

(Fonte: MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009)

A pressão mínima de molhamento (*breakthrough pressure*) que deve ser aplicada na fase líquida para penetrar nos poros da membrana pode ser estimada pela aplicação da equação de Laplace-Young (DINDORE, 2004):

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \gamma_L \cos\theta}{r_{poro}} \tag{2.17}$$

onde γ_L é a tensão superficial do líquido, θ o ângulo de contato entre a fase líquida e a membrana, e r_{poro} é o raio do poro.

Para determinação do ângulo de contato entre a fase líquida e a membrana, mostrada na Figura 2.16, tem-se a Equação 2.18 (DINDORE, 2004):

$$\gamma_L \cdot \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \tag{2.18}$$

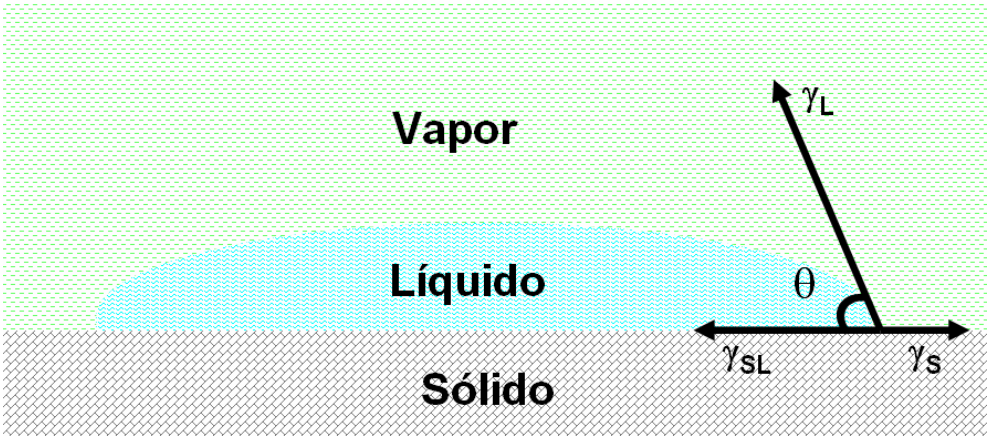


Figura 2. 16 Ângulo de Contato

(Fonte: Dindore, 2004)

Para um ângulo de contato equivalente a zero, ocorre o completo molhamento dos poros na superfície da membrana, enquanto que um ângulo entre 0º e 90º resulta em um molhamento parcial, e para ângulos maiores que 90º, indica a tendência de não ocorrer o molhamento (DINDORE, 2004).

O trabalho apresentado por Li e Chen (2005) conclui pela seleção de algumas medidas a serem tomadas para evitar o problema de molhamento em membranas:

(i) *Utilização de membranas hidrofóbicas* – Processos de absorção de CO_2, geralmente, trabalham com soluções aquosas e, assim, a hidrofobicidade da membrana tende a gerar ângulos obtusos, sendo eficientes na minimização de problemas de molhamento. Dentre os materiais de membranas discutidos neste trabalho, a PFTE tem a natureza mais hidrofóbica, tornando-se a mais resistente ao molhamento. Mas sua principal desvantagem é o alto custo de sua produção e a falta de sua disponibilidade no mercado.

(ii) *Modificações na Superfície das Membranas* – uma opção para amenizar o problema de molhamento seria submeter as membranas a um tratamento hidrofóbico, alterando a sua superfície de contato.

(iii) *Uso de membranas compostas* – a aplicação de uma camada densa e um suporte microporoso sobre a membrana também apresenta resultados eficientes na prevenção de molhamento de membrana;

(iv) *Seleção de membranas densas* – apesar de diminuir o molhamento, as membranas densas diminuem o fluxo, uma vez que aumentam a resistência, mas este efeito pode ser compensado pelo o aumento da pressão da alimentação do gás; e

(v) *Seleção de líquidos com considerável tensão superficial* – líquidos com uma menor tensão superficial tendem a molhar os poros mais facilmente e, por isso, recomenda-se a utilização de líquidos com maior tensão superficial.

Zhang et al (2008) relataram um estudo sobre o efeito do molhamento das membranas em processos de captura de CO_2, com absorção física (água) e absorção química (solução aquosa de DEA 2M). O estudo utilizou dois tipos de membranas microporosas diferentes de PP (*X-50 da Celgard MiniModule*®) e de PVDF (*Tiajin Motian Membrane Eng. & Tech Co.*). No trabalho, os autores confirmam a redução do fluxo de CO_2, devido ao aumento da resistência da transferência de massa gerada pelo molhamento das membranas. Verificou-se que o fluxo diminui drasticamente nos dois primeiros dias de análise, estabilizando somente após o quarto dia. Os estudos também mostraram um aumento, de 10% para 70%, da resistência quando a membrana passa da operação seca para 10% de poros preenchidos de líquido. A análise também demonstrou que, após 20%

de poros molhados, os ajustes nas velocidades das fases gasosa e líquida são insignificantes na absorção final, pois a fase molhada assume o controle da transferência de massa.

Atchariyawut et al (2007) estudaram a absorção de CO_2 em membranas PVDF, utilizando água, NaOH e MEA. Observaram que, no longo prazo, houve uma diminuição do fluxo de CO_2 nas soluções de NaOH e MEA. Para a solução de NaOH, a redução foi de 15% nos três primeiros dias, depois o fluxo se estabilizou. Já na solução de MEA, os autores observaram uma redução de 43% nos quinze dias, a qual está diretamente relacionada ao molhamento da membrana. Os resultados com a água não mostraram qualquer alteração no comportamento da absorção.

2.9 Membranas na Indústria

Em 1980, a PERMEA (divisão da empresa Air Products) lançou a separação de hidrogênio com a membrana PRISM. Esta foi a primeira grande aplicação industrial de separação de gás por membranas. Desde então, o mercado de membranas teve um crescimento de US$ 150 milhões/ano (Baker, 2002).

Em termos de pesquisa básica, já se sabia que as membranas eram detentoras de potencial para separar importantes misturas de gás antes de 1980, mas a tecnologia para fabricá-las e torná-las acessíveis à indústria estava em fase embrionária. O desenvolvimento de membranas anisotrópicas e de módulos com uma grande área superficial para osmose inversa ocorreu entre os anos de 1960 a 1970. A PERMEA, então, passou da pesquisa básica para a aplicada, pela evolução obtida na tecnologia para separação de gases. Sua membrana de fibras-ocas obteve um sucesso imediato, particularmente em sistemas de separação e recuperação de H_2 em plantas de amônia. Este sucesso encorajou outras empresas a desenvolverem suas próprias tecnologias. Em meados de 1980, a Cynara (atualmente parte da CAMERON), a Separex (atualmente parte da UOP) e a GMS (parte da Kvaerner, atualmente) começaram a utilizar membranas de acetato de celulose para a remoção de CO_2 do GN. Simultaneamente, a Generon (parte da MG, atualmente) introduziu ao mercado o sistema de membranas para a separação do N_2 do ar. Em 1990, a Generon, a Praxair e a Medal produziram membranas de polímeros com

seletividade de 6-8 de O_2/N_2. Estas membranas ofereciam uma produção de 99% de N_2 e um custo competitivo na entrega de N_2 líquido. A evolução da tecnologia de membranas para a separação de gases está discriminada na Figura 2.17 (BAKER,2002), respeitando a cronologia das inovações. Na Tabela 2.3, apresentam-se as principais aplicações de membranas para separação de gases.

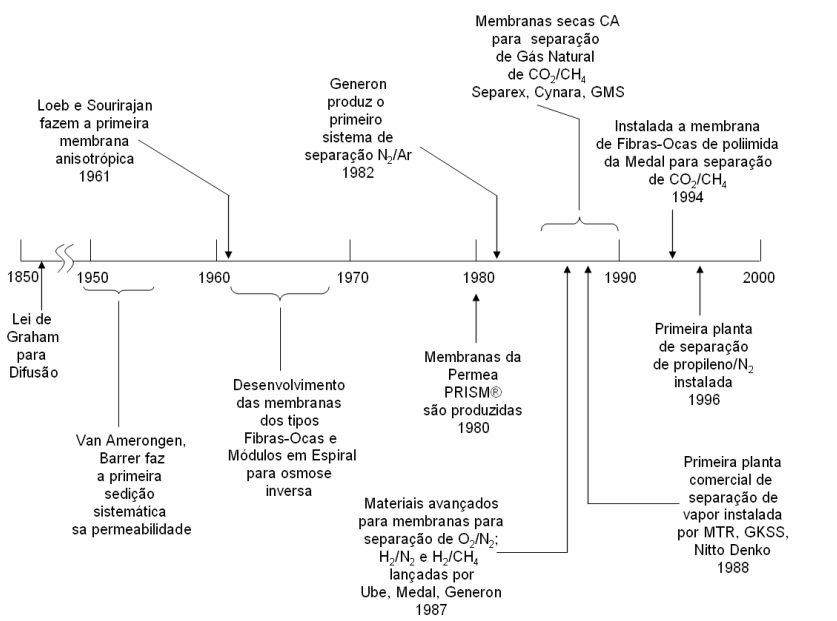


Figura 2. 17 Linha da evolução da tecnologia de membranas para a separação de misturas gasosas (Fonte: BAKER, 2002)

Tabela 2. 3 Aplicações da permeação de gases

SEPARAÇÃO DE GASES	APLICAÇÕES
O_2/N_2	Enriquecimento de O_2, geração de gás inerte
H_2/Hidrocarbonetos	Recuperação de H_2 de refinarias
H_2/CO	Gás de Síntese
H_2/N_2	Gás efluente da Síntese de Amônia
CO_2/Hidrocarbonetos	Tratamento do gás ácido e de gás de aterro sanitário
H_2O/Hidrocarbonetos	Desidratação do Gás Natural
Gás Sulfídrico/Hidrocarbonetos	Tratamento de Gases Sulfurados
He/Hidrocarbonetos	Separação de Hélio
He/N_2	Recuperação de Hélio
Hidrocarbonetos/Ar	Recuperação de Hidrocarbonetos, controle de poluição
H_2O/Ar	Desumidificação de ar

(Fonte: Caramello, 2002)

A Tabela 2.4 apresenta as principais empresas do mercado de membranas e suas áreas de atuação.

Tabela 2. 4 - Principais Empresas do Mercado de Membranas para separação de gases

EMPRESA	PRINCIPAL MERCADO	MATERIAL	MÓDULO DE MEMBRANA
Permea (Air Products)	Grandes Companias de Gás	polisulfona	
Medal (Air Liquide)	N_2/Ar	poliimida	Fibras-ocas
IMS (Praxair)	Separação de H_2	poliimida	
Generon (MG)		tetrabromo policarboneto	
GMS (Kvaerner)	Separação no Gás Natural	acetato de celulose	Arranjo em espiral
Separex (UOP)	CO_2/CH_4		Fibras-ocas
Cynara (CAMERON)			
Aquilo		óxido de polifenila	
Parker-Hannifin	separação de vapor/gás, ar	poliimida	Fibras-ocas
Ube	dehidratação		
GKSS Licensees		borracha de silicone	placas e quadros
MTR			Arranjo em espiral

(Fonte: Baker, 2002)

2.10 Análise de Custos

2.10.1 Análise de Custos na Literatura

Para a remoção de altos teores de CO_2, o processo de separação de membranas é normalmente associado a reduzidos custos de investimento inicial (de capital) e operacionais, ao serem comparados com os processos convencionais de absorção (e.g. colunas de absorção), a menos que a área requerida para a permeação seja muito alta. Com áreas muito amplas, a maior preocupação é a perda de hidrocarbonetos para o permeado (i.e. a transferência do produto a ser purificado para a corrente de captura de impurezas). Esta perda pode ser evitada pela compressão do permeado, mas esta atividade pode aumentar os custos operacionais do processo (DATTA e SEN, 2006).

Muitos estudos na literatura focam a minimização de custos e a viabilização comercial da tecnologia de membranas. Em 2008, Baker e Lokhandwala, sugerem a utilização da combinação das tecnologias de membranas e de colunas de absorção com aminas para vazões com alto teor de CO_2 (vide Figura 1.4).

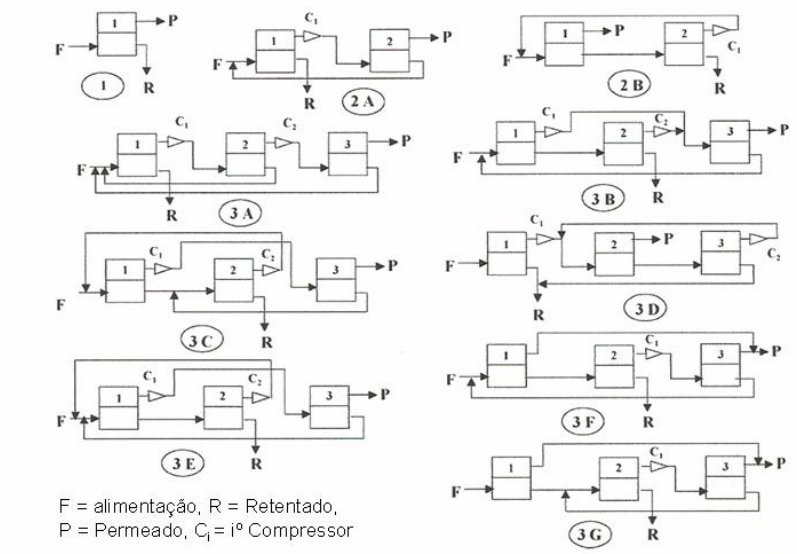


Figura 2. 18 Configurações de estágios de membranas

(Fonte: Datta e Sen, 2006)

Importante trabalho de revisão econômica de aplicação de processos de separação de gases pelo uso de membranas foi elaborado por Spillman (1989). O autor apresenta configurações com dois e três estágios (e.g. 2A e 3G da Figura 2.18) de remoção de CO_2 do GN. Para aplicações de recompressão das correntes ricas em CO_2 para uso posterior, como recuperação avançada de petróleo (EOR), o autor descreve a utilização de trens de compressores para a minimização de custos. Neste trabalho, foram estudadas correntes com 8-11% de CO_2 (DATTA e SEN, 2006).

Em 1993, Bhide e Stern, utilizam a membrana de acetato de celulose para a remoção de CO_2 do GN, identificando a configuração 3G (Figura 2.18) como a alternativa ótima.

Na análise elaborada por Qi e Henson (1998), os autores demonstram que a configuração ótima varia com a faixa de CO_2 a ser removido e o preço do GN no mercado. A configuração 3E (Figura 2.18) apresentou ser mais econômica quando o teor de CO_2 se encontra entre 0-50%, enquanto a configuração 2B é a mais indicada quando o preço do GN varia de 30-100 USD/kNm³.

O trabalho desenvolvido por Datta e Sen (2006) avalia a influência econômica de diferentes configurações. As configurações 2A e 3A apresentaram menores perdas de hidrocarbonetos, mas exigiram compressões mais altas, aumentando o custo do processo (GPC). As configurações de três estágios (3B a 3F) tiveram melhores resultados quando o teor de CO_2 fica em uma faixa intermediária. As Tabelas 2.5 e 2.6 apresentam os resultados obtidos nas análises efetuadas por Datta e Sen (2006).

Tabela 2. 5 – Relação entre Configurações e Perdas de Metano

	Configuração									
	1	2A	2B	3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G
Perda de CH_4 (%)	16	22	4.7	0.8	2.1	1.5	2.2	2.0	2.7	3.5
Compressão(kW)	0	2509	2033	3932	2551	2784	2534	2661	2419	2204
GPC (USD/kNm³)	44	16	21	19	17	16	17	17	17	18

(Fonte: Datta e Sen, 2006)

Tabela 2. 6 Relação entre Custos e Configurações

Custo do GN (USD/KN m³)			CO_2 (vol. %)								
	estágios		5	10	15	20	30	40	50	60	90
226	1	GPC	17	31	38	44	53	60	67	74	113
		Conf	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2B	2B	2B
	2	GPC	5	10	13	16	22	29	37	47	80
		Conf	3A	3A	3B	3C	3D	3E	3F	3G	3G
	3	GPC	5	10	13	16	22	19	35	43	77

(Fonte: Datta e Sen, 2006)

De acordo com Ho e Wiley (2005), os sistemas de remoção de CO_2 por membranas têm grande potencial no ponto de vista econômico, além de apresentarem baixo custo de manutenção, de período a período. Os autores apresentaram um estudo sobre os efeitos das peculiaridades da membrana e parâmetros de operação no custo de captura, usando modelos econômicos próprios para qualquer combinação fonte-sorvedouro de CO_2.

A análise de custo-benefício dos autores indicou que o seqüestro de gases de alta pureza é dominado pelos custos de compressão, que podem ser superados pelo uso de membranas de alta seletividade, acopladas a boas características de permeabilidade para reduzir a pressão transmembrana requerida. Segundo os autores, estudos anteriores indicavam um custo de processos com membrana superior ao processo de absorção com aminas, no percentual de 30%, primariamente devido ao:

- Alto custo de compressão de gás de chaminé de baixa pressão; e
- Requerimento de multi-estágios para a obtenção de permeados com alta pureza.

Na análise econômica efetuada, Ho e Wiley (2005) expressam os resultados em US$ / t $CO_{2Evitado}$:

$$Custo\ de\ CO_{2\,Evitado} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \frac{I_i + O_i}{(1+d/100)^i}}{\sum_{i=1}^{n} \frac{[CO_{2\ Evitado}]}{(1+d/100)^i}} \qquad (2.19)$$

onde I_i, O_i são os custos de capital e operacional (em milhões de dólares dos Estados Unidos) no ano i; d é a taxa de depreciação (% ao ano) e $[CO_{2Evitado}]$ é a quantidade anual de CO_2 que se deixa de emitir, em milhões de toneladas. As premissas econômicas de Ho e Wiley são mostradas na Tabela 2.7.

Tabela 2. 7 Premissas Econômicas

Depreciação	7 % ao ano
Custo de Energia Externa	20$/MWh
Custo Fixo Operacional Anual	4% do Custo Total
Vida do projeto	20 anos
Período de Construção	2 anos
Custo da Membrana	80 $/m²

(Fonte: Ho e Wiley. 2005)

Os resultados dos autores são apresentados na Figura 2.19. Segundo os resultados de Ho e Wiley, resumidos na Figura 2.19 para gases em baixa pressão (como é o caso de gases de chaminé), a maior contribuição de custo de capital está associada à compressão (cerca de 80% do investimento), enquanto a membrana e o respectivo casco respondem por apenas 10% do investimento.

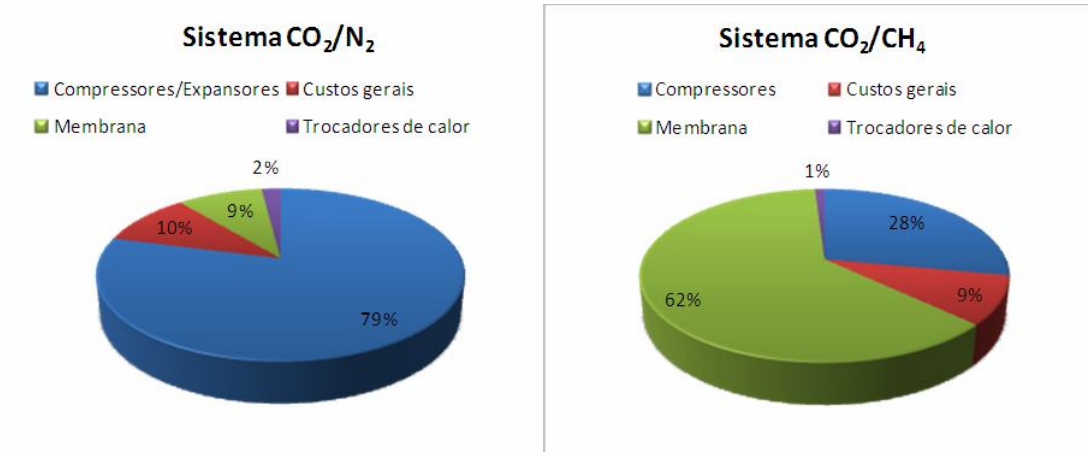


Figura 2. 19 Custos Relativos

(Fonte: HO e WILEY, 2005)

Por outro lado, para sistemas com membrana destinados a processamento de GN, o principal item de investimento é a própria membrana (com 62% do investimento), pois não

há custo de compressão da alimentação (o GN, por exemplo, já é fornecido sob altas pressões).

Uma opção para se obter um permeado com um teor mais alto de CO_2 consiste na implementação de um segundo estágio de condicionamento de GN: comprime-se a carga do permeado preliminar e se utiliza a carga como corrente de alimentação deste segundo estágio. O enriquecimento do permeado, no caso, equivale a 30% do custo total do processo de permeação através de membranas, por conta do elevado custo de compressão.

No caso de contactores de membranas com absorção química, a implementação de um segundo estágio é menos custosa, uma vez que não há necessidade de uma corrente de alimentação em condições de pressão alta. Evitam-se, em conseqüência, os custos de compressão e de manutenção de compressores.

A maior parte dos trabalhos na literatura se baseia no preço por m² da área da membrana na etapa de calcular os custos do processo de remoção do CO_2 e utiliza métodos pouco críveis, uma vez que não consideram nem o projeto da planta industrial, nem as ferramentas necessárias para o funcionamento daquele processo na íntegra. Normalmente, é avaliado somente um tipo de membrana ou uma variável do processo, o que dificulta a visão total dos custos, reduzindo a credibilidade na sua avaliação. Para suprir essa falha, Jarwaarde (2007) desenvolve uma metodologia mais completa para a estimação de custos.

2.10.2 Estimação de Custos

A tecnologia de membranas é mais atraente que os processos convencionais, como absorção química ou física, numa perspectiva econômica e operacional. Os processos com a utilização de membranas se mostraram significantemente superiores em uma análise econômica multi-criteriosa, em razão do projeto, da flexibilidade operacional e de seus inventários baixos de hidrocarbonetos (JARWAARDE, 2007).

Em 2007, Jarwaarde desenvolveu um *benchmarking* (*KBR Benchmarking*) sobre o processo de remoção de CO_2 do GN por membranas. Este estudo foi desenvolvido na *University of Twente*, Enschede, Holanda, com a cooperação da *Shell Global Solution*. Neste trabalho, o autor apresenta uma metodologia para estimar os custos de plantas de

remoção de CO_2 e analisa quatro tecnologias diferentes mais dois processos híbridos com diferentes concentrações de CO_2. A seguir apresenta-se um breve resumo da metodologia desenvolvida por Jawaarde.

Tecnologias analisadas:

1. Solvente químico;
2. Solvente físico;
3. Tecnologia de membranas; e
4. Destilação criogênica.

Processos híbridos analisados

1. Tecnologia de membranas + solvente químico; e
2. Destilação criogênica + tecnologia de membranas.

A tabela 2.8 apresenta os casos estudados por Jarwaarde em seu trabalho:

Tabela 2. 8 Casos estudados

Tecnologia	20% CO_2	30% CO_2	40-60% CO_2	70% CO_2
Processos simples				
Solvente químico (SQ)	Onshore/ Offshore			
Solvente Físico (SF)		Onshore/ Offshore	Onshore/ Offshore	
Membranas (M)		Onshore/ Offshore	Onshore/ Offshore	Onshore/ Offshore
Destilação Criogênica (DC)				
Processos híbridos				
M + SQ	Onshore/ Offshore	Onshore/ Offshore	Onshore/ Offshore	
DC + M				Onshore/ Offshore

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

Na etapa de análise das tecnologias de membranas, o autor estuda quatro processos utilizando as seguintes membranas:

Tabela 2. 9 Membranas estudadas

Membranas	Instituto de Pesquisa
XLPEO	University of Texas
PEO600-5000 T6T6T	University of Twente
P84-Matrimid	Universidade of Twente
M1	Shell

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

2.10.2.1 Considerações, Critérios e Ferramentas utilizadas para a Avaliação Econômica.

Para desenvolver a sua metodologia, Jarwaarde (2007) usou algumas considerações convenientes para delimitar limites e garantir que as tecnologias seriam igualmente avaliadas. Os custos foram baseados em dados do primeiro trimestre de 2007, estão apreciados em dólares dos Estados Unidos e tem uma faixa de erro de +/- 30% sobre o custo total de instalação de cada processo. Os processos foram construídos na Ásia, beneficiando-se da mão-de-obra com remuneração baixa, se comparada com as vigentes em países desenvolvidos ou emergentes. Para reduzir os custos de transporte de equipamentos, a locação *onshore* seria alocada perto do litoral. Outras considerações, que afetam diretamente os custos e os demais dados incluídos na elaboração do projeto podem ser encontradas em sua dissertação (JARWAARDE, 2007).

Algumas destas considerações estão na tabela a seguir.

Tabela 2. 10 Considerações para o cálculo de custo

Descrição	Considerações
Custos e benefícios por MMBTU para: ✓ Compressão do Gás ✓ Perdas de Hidrocarbonetos ✓ Gás Natural ✓ Produtos Líquidos de Hidrocarbonetos	5 $/MMBTU
Custos de Energia Elétrica	0.05 %/kWh
Taxa de juro composto anual	8%
Custos de sub-contratos homem/hora *onshore*	$ 17.57
Custo de Construção Base	Ásia
Ponto de Decisão do Valor Presente Líquido	Início do ano -2
Tempo de operação por ano	330 dias por ano
Vida útil das utilidades operacionais	20 anos
Valor da sucata	Nenhum
Custo de abandono da utilidade	10% do CAPEX

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

Para assegurar, em sua metodologia, a comparação econômica, Jarwaarde (2007), elabora uma avaliação das tecnologias baseada no cálculo dos custos de ciclo de vida. Os custos de ciclo de vida se referem ao valor presente líquido sobre os custos de construção, operacional e de desmantelamento dos processos. Para analisar o impacto ambiental usaram-se dois critérios: a eficiência de hidrocarbonetos e o *footprint* de CO_2.

A eficiência de hidrocarbonetos foi calculada como a razão entre o poder calorífico inferior da alimentação, menos a soma dos poderes caloríficos inferiores das perdas da corrente de CO_2 e do consumo do hidrocarboneto como combustível, e o poder calorífico inferior da alimentação.

$$HC_{eficiência} = \frac{\left(HC_{in} - \left(HC_{perdas} + HC_{comb}\right)\right)}{HC_{in}} \tag{2.20}$$

A eficiência foi calculada com o intuito de mensurar a eficiência do uso destes no processo de remoção do CO_2.

O *footprint* de CO_2 é determinado pelo uso de energia em MMBTU/ano vezes a emissão média de CO_2 por energia em MMBTU produzido.

A Figura 2.20 ilustra a estrutura da metodologia utilizada.

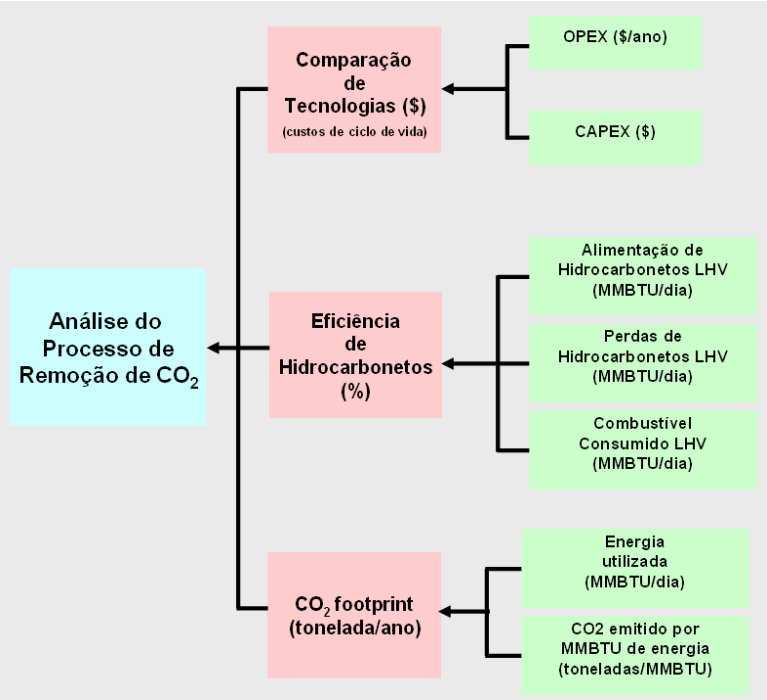


Figura 2. 20 Metodologia adotada por Jawaarde, 2007

No cálculo dos custos de ciclo de vida, é observada a utilização de duas grandezas:

1. ***CAPEX (Capital Expenditures)*** – são os fundos gastos para aquisição de ativos de longo prazo. O total do investimento fixo de capital inclui a instalação dos equipamentos do processo (CIT – Custo Total de Instalação) e a porção referente ao custo das instalações auxiliares relacionadas ao projeto. O CAPEX engloba também as taxas de contrato, gastos de engenharia e os subsídios necessários. As despesas da construção da planta são calculadas, para um período de dois a três anos, considerando as taxas de juros vigentes.

2. ***OPEX (Operational Expenditures)*** **–** são custos não fixos de uma planta, que tendem a sofrer variações, como a compra de matéria-prima e utilidades do processo. O OPEX inclui a mão-de-obra e a manutenção dos equipamentos em atividade.

A Figura 2.21 apresenta o cálculo do CAPEX, cujo grau de confiabilidade, como já afirmado, é de +/- 30%, enquanto a Figura 2.22 apresenta o cálculo do OPEX.

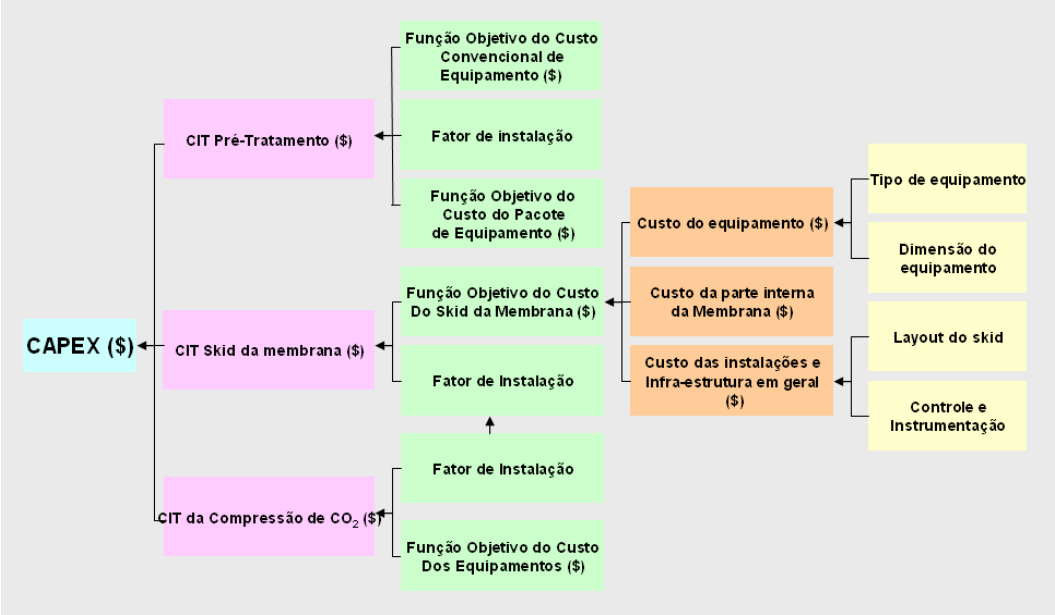


Figura 2. 21 CAPEX

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

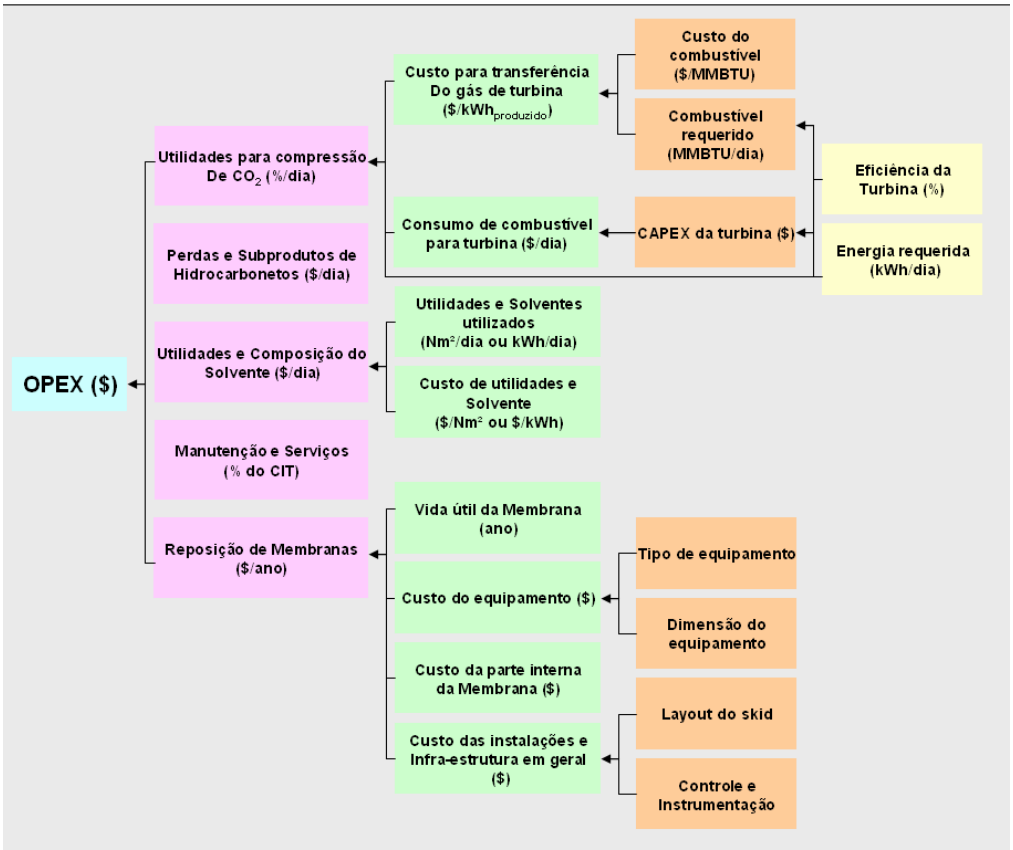


Figura 2. 22 OPEX

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

Para o desenvolvimento do seu trabalho, o autor utiliza os softwares *Aspen Plus*, *Aspen Icarus Process Evaluator (IPE)*, *CHEMPRO Suite's COSTPLUS* e *CAPCOST*, propriedades da *Shell Global Solutions*. Os softwares foram utilizados para as simulações dos processos e para estimação dos custos totais para a avaliação econômica dos processos. O *IPE* e o *Aspen Plus* foram os softwares mais utilizados para a elaboração da metodologia, que, por sua vez, gera os valores estimados para as despesas. O *CAPCOST* é uma ferramenta para estimação detalhada de custos de plantas de processos, fornecida pela *Shell Global Solutions Process Evaluation*. Para a determinação dos custos, o software precisa da dimensão dos equipamentos, o layout da planta, os instrumentos a serem utilizados etc., que são os dados fornecidos pelos softwares *IPE* e *Aspen Plus*.

2.10.2.2 Resultados da avaliação econômica

Os resultados obtidos da avaliação foram normalizados, aplicando-se, como referencial, a tecnologia comercial disponível com menor custo. Os custos não foram apresentados por razões de confidencialidade. Em decorrência da normalização, os resultados de diferentes casos não podem ser comparados. Os custos foram divididos em seis categorias (JARWAARDE, 2007):

1. Perdas de Hidrocarbonetos (na corrente de CO_2) [PH];
2. Utilidades e Regeneração de Solvente [URS];
3. Manutenção e Reposição de Membrana [MRM];
4. Capital requerido para *start-up* [CR];
5. CAPEX [CX]; e
6. Custo de Ciclo de Vida [CCV].

Tabela 2. 11 20% mol CO_2

20% mol CO_2						
Tecnologia	PH	URS	MRM	CR	CX	CCV
Solvente Químico	1	1	1	1	1	1
M + SQ	9.3	0.8	1.5	0.8	1.3	1.1
PEO600-5000 T6T6T	21.0	0.6	1.7	-	0.8	0.7
XLPEO	15.0	0.6	1.2	-	0.8	0.7
P84-Matrimid	12.0	0.6	1.2	-	2.3	1.5
M1	7.4	0.2	5.2	-	1.3	0.9

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

Na hipótese de 20% mol de CO_2, os processos de membranas sofreram mais perdas de hidrocarbonetos frente ao processo com solvente químico. Mas por outro lado, admitiram menos utilidades, reduzindo os gastos de compressão. De modo geral, os custos de Ciclo de Vida da PEO600-5000 T6T6T, XLPEO e M1 foram menores que o processo com o solvente químico e demonstraram serem os processos menos custosos, enquanto a P84-Matrimid foi o processo significantemente com custo mais elevado.

Tabela 2. 12 30% mol de CO_2

30% mol CO_2						
Tecnologia	PH	URS	MRM	CR	CX	CCV
Solvente Físico	1	1	1	1	1	1
Membrana Comercial	0.4	1.8	1.2	-	1.4	1.3
M + SQ	0.4	1.7	1.2	0.2	1.1	1.1
PEO600-5000 T6T6T	0.7	1	1.3	-	0.7	0.8
XLPEO	0.7	1	0.9	-	0.7	0.8
P84-Matrimid	0.5	1	5.2	-	1.9	1.7
M1	0.5	0.6	3.4	-	0.9	0.9

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

Neste caso, o solvente físico se mostrou o menos custoso. Os processos de membrana sofreram novamente uma perda menor de hidrocarbonetos. O M1 admitiu menos utilidades devido a sua configuração de estágios. Mais uma vez, os custos de Ciclo de Vida da PEO600-5000 T6T6T, XLPEO e M1 foram menores do que o processo com o solvente físico, demonstrando serem os processos menos custosos, enquanto a P84-Matrimid foi o processo com custo significantemente mais elevado, mesmo diante do processo que utiliza a membrana comercial.

Tabela 2. 13 40-60% mol de CO_2

40-60% mol CO_2						
Tecnologia	PH	URS	MRM	CR	CX	CCV
Solvente Físico	1	1	1	1	1	1
Membrana Comercial	1.6	1.6	1.5	-	1.5	1.5
M + SQ	1.5	1.4	1.4	0.1	1.2	1.3
PEO600-5000 T6T6T	2.6	0.8	1.2	-	0.6	0.9
XLPEO	2.7	0.6	0.8	-	0.6	0.8
P84-Matrimid	2.2	0.6	3.8	-	1.3	1.4
M1	1.1	0.4	1.9	-	0.5	0.6

(Fonte: Jarwaarde, 2007)

O processo com solvente físico apresentou-se como o processo menos custoso, apesar de estar vinculado à maior perda de hidrocarbonetos. Todos os processos que utilizaram membranas admitiram menos utilidades, devido à eficiência de suas configurações de estágios. A PEO600-5000 T6T6T, a XLPEO e a M1 apresentaram um CAPEX significantemente menor do que os processos de solvente físico e de membrana comercial.

Tabela 2. 14 70% mol de CO_2

70% mol CO_2						
Tecnologia	PH	URS	MRM	CR	CX	CCV
Membrana Comercial	0.8	5.4	1.3	-	1.9	2.1
DC + M	1	1	1	1	1	1
PEO600-5000 T6T6T	1.2	1.4	0.8	-	0.6	1.0
XLPEO	1.1	1.4	0.5	-	0.4	0.8
P84-Matrimid	0.8	1.6	3.0	-	1.5	1.4
M1	0.7	1	1.5	-	0.5	0.7

(Fonte: Jarwaarder, 2007)

Para 70% mol de CO_2, o processo de Destilação Criogênica combinado com Membranas mostrou-se menos custoso. Os processos com P84-Matrimid e com M1 apresentaram menos perdas de hidrocarbonetos, em virtude de a sua alta seletividade. De modo geral, a membrana M1 apresentou ser a opção com custo mais elevado, seguida pela P84-Matrimid e PEO600-5000 T6T6T. Neste caso, a M1 e a XLPEO seriam as opções mais atraentes.

Numa visão geral, Jarwaarde conclui que as tecnologias XLPEO, PEO600-5000 T6T6T e M1 são economicamente competitivas diante dos processos que utilizam as

membranas comerciais. O Quadro a seguir resume os resultados, de maneira que "Selecionada" se refere às tecnologias com melhores resultados, "Competitiva" está relacionada às tecnologias não selecionadas, mas por falta de algumas distinções operacionais ou técnicas, enquanto "Não Competitiva" caracteriza as tecnologias conhecidas que apresentam desvantagens.

Tabela 2. 15 Resultados da Análise

Tecnologia	20% CO_2	30% CO_2	40-60% CO_2	70% CO_2
Solvente Químico	Competitiva	-	-	-
Solvente Físico	-	Competitiva	Competitiva	-
Membrana Comercial	-	Não Competitiva	Não Competitiva	Não Competitiva
PEO600-5000 T6T6T	Selecionada	Selecionada	Competitiva	Não Competitiva
XLPEO	Selecionada	Selecionada	Competitiva	Competitiva
P84-Matrimid	Não Competitiva	Não Competitiva	Não Competitiva	Não Competitiva
M1	Competitiva	Competitiva	Selecionada	Selecionada

(Fonte: Jarwaarder, 2007)

2.11 Estudos sobre o Processo de Absorção de CO_2 em Módulos de Membrana

Esato e Eisman (1975) foram os primeiros a empregar uma membrana microporosa como um dispositivo de contato gás-líquido, utilizando as membranas hidrofóbicas PFTE da Gore-Tex para oxigenação do sangue (ESATO e EISMAN, 1975 apud MANSOURIZADEH e ISMAIL, 2009). Os estudos para desenvolver esta tecnologia aplicada na remoção de CO_2 de correntes gasosas começaram em meados de 1980. Desde o seu início, os pesquisadores já consideravam vários fatores como escolha e preparo de solventes, materiais para as membranas, módulos, etc., com o intuito de se obter o melhor desempenho para a remoção de CO_2.

Qi e Cussler (1985) foram os pioneiros no desenvolvimento de contactores de fibras-ocas para a captura de CO_2. O trabalho apresentava módulos de membrana microporosa PP (polipropileno), funcionando em operação seca e utilizando uma solução aquosa de NaOH como solvente (QI e CUSSLER, 1985 apud SOUZA, 2007)

Karoor e Sirkar (1993) foram pioneiros na publicação de um estudo consistente focado na absorção gasosa conduzida em módulos de membranas fibras-ocas (SOUZA,

2007). O trabalho apresenta um estudo sobre absorção gás-líquido em um contactor de membranas microporosas hidrofóbicas em configuração paralela. Os autores analisam sistemas de absorção de CO_2 e SO_2 (puros e em mistura com N_2 e ar) em água. Um dos pontos relevantes é a análise diferencial dos resultados, considerando os modos de operação, seca ou molhada (KAROOR e SIRKAR, 1993).

No mesmo ano, Kreulen et al, publicaram um estudo, no qual está relacionada a transferência de massa em contactores de membranas de fibras-ocas para absorção gasosa e os problemas similares de transferência de calor, contribuindo para futuros estudos na área.

O estudo apresentado por Al-saffar et al (1997) demonstrou que misturas gasosas podem ser separadas, tanto por membranas porosas quanto por membranas não porosas. Os autores comparam um módulo de membranas microporosas (*Celgard X10, Hoeschst Celanese Corporation, Charlotte, NC*) e um módulo de membranas não porosas (*Dow Corning Corporation*). A membrana não porosa mostrou uma diminuição no fluxo de CO_2, uma vez que atua como uma barreira seletiva, mas, em contrapartida, apresentou um aumento na seletividade. Já, para as membranas microporosas, atuaram como uma fronteira para a interação adequada entre o gás e o líquido (AL-SAFFAR et al, 1997 apud AMARAL, 2009).

Em 1999, Gabelman e Hwang editaram um estudo geral sobre os contactores de membranas de fibras-ocas, apresentando suas principais vantagens e desvantagens, definindo suas principais características e discriminando os modos de proceder com as membranas. Por fim, discutiram, ainda, suas aplicações nos processos de separação, inclusa a absorção química de gases ácidos.

Mavroudi et al (2003) apresentaram um trabalho, com o objetivo de avaliar o desempenho de um módulo comercial (*Liqui-Cel® Extra-Flow, Hoechst Celanese Corporation*) para remoção de CO_2. Foram realizados experimentos de absorção, utilizando a água e a solução aquosa de DEA como solventes. Os autores estudaram, também, as diferenças entre os processos com o solvente escoando pelo lúmen e escoando pelo casco. Os resultados foram comparados com as tecnologias convencionais existentes para captura de gases ácidos. Um novo modelo teórico, considerando membranas parcialmente molhadas, foi elaborado e o ajuste com os resultados experimentais se tornou

mais satisfatório. Para o coeficiente de transferência de massa global em função da vazão de líquido, os resultados mostraram que, para baixas vazões de líquido, o sistema torna-se saturado com CO_2, reduzindo a taxa de transferência de massa. Por outro lado, maiores fluxos foram obtidos com maiores vazões de líquido.

No trabalho de Dindore et al (2004), critérios como a pressão crítica, a tensão de superfície crítica e o ângulo de contato para seleção da estrutura membrana-solvente foram estudados. Com bases nesses critérios, uma seleção da estrutura membrana-solvente foi realizada. Os resultados determinaram que os valores críticos para tensão superficial da PFTE e da PP estão de acordo com aqueles encontrados na literatura, indicando que a tensão de superfície não está relacionada com a porosidade da membrana. Os autores concluem que o ângulo de contato diminui com a tensão de superfície do líquido, após notarem a sua diminuição na presença do álcool, e é influenciado pela porosidade da membrana, mas o sentido da alteração daquele ângulo depende do material de que é feito a membrana.

Em 2005, Li e Chen proporcionam uma revisão dos aspectos fundamentais da absorção de CO_2, utilizando solvente em contactores de membranas de fibras-ocas. O artigo publicado reúne uma seleção de estudos recolhidos da literatura que tratam do assunto, resumindo-os e esclarecendo os principais fatores e critérios da tecnologia adotada em cada um dos estudos. Discutem, também, os pontos fundamentais dos processos de remoção do CO_2 e apresentam sugestões para uma melhor performance.

No trabalho de Yeon et al (2005), um módulo de membranas fibras-ocas de PVDF (*Krict Korea*), em escala piloto, foi desenvolvido e aplicado em processos híbridos de recuperação de CO_2. O processo elaborado por eles apontou uma eficiência maior do que a observada em processos convencionais de colunas de absorção, obtendo uma remoção 2,7 vezes mais alta.

Ren et al. (2006) desenvolveram membranas de fibra-oca de PVDF para remoção de CO_2. As membranas foram dopadas com várias soluções em condições diferentes de taxa de cisalhamento, com a finalidade de se compreender melhor as influências das características reológicas das soluções na estrutura e desempenho do sistema na absorção de CO_2.

O trabalho apresentado por Demontigny et al (2006) analisa o desempenho de dois módulos de membranas de fibras-ocas, um utilizando PP *(Mitsubishi Rayon*, Japan) e o outro, PTFE (*Sumitomo Eletric Fine Polymer*, Japan), utilizando como solventes MEA e AMP. Os resultados experimentais mostraram que a membrana de PP sofre uma redução no rendimento ao longo do processo com alcanolaminas, enquanto a PFTE mantém o rendimento constante.

Em 2007, Souza desenvolveu um trabalho de simulação de processos de absorção de CO_2 em módulos de membranas, utilizando as soluções aquosas de AMP, DEA e MDEA. O autor aplicou uma modelagem matemática utilizando expressões de taxa de reação e equações de balanço de massa diferencial. A resolução numérica computacional do modelo foi conduzida através dos métodos de colocação ortogonal e de Michelsen, sendo implementada em linguagem FORTRAN.

O trabalho apresentado por Amaral (2009) avaliou a remoção de CO_2 e H_2S utilizando contactores com fibras-ocas, analisando as principais variáveis operacionais como pressão, velocidade de circulação, temperatura e emprego de diferentes solventes.

CAPÍTULO 3
Simulador de Permeação em Membranas (SPM)

Em processos onde se aplicam membranas, são requeridos modelos adequados à configuração utilizada para a previsão do desempenho da separação. No projeto desenvolvido pela Equipe do Projeto Contact, coordenada por J. L. Medeiros em 2008, foram escolhidos módulos de membrana do tipo fibra oca. A razão básica é que esta configuração parece ser o tipo mais utilizado para separação gasosa com permeação em membranas em plantas *offshore*. O projeto desenvolveu o processo de separação, utilizando somente o gradiente de pressão para a permeação.

A formulação de modelos matemáticos capazes de descrever os processos de separação por membranas não é trivial, pois inúmeros parâmetros devem ser considerados. O grande desafio consiste em desenvolver modelos que contenham as equações fundamentais dos fenômenos que descrevem este tipo de separação, com especificações simples, visando potenciais aplicações industriais.

O SPM foi desenvolvido para atender a necessidade de um simulador capaz de apresentar resultados confiáveis do processo de permeação, habilitando o usuário a acompanhar cada etapa desta separação.

A modelagem de permeação em membranas utilizada é identificada como MPM, tendo sido desenvolvida pela Equipe do Projeto Contact (MEDEIROS et al., 2008), quando em atuação na Rede Temática de Mudanças Climáticas, na Escola de Química da UFRJ. O modelo MPM é rigoroso sob o ponto de vista de Termodinâmica, Mecânica de Fluidos, Transferência de Calor e Transporte em Membranas Micro-Porosas. As correntes de alimentação consideradas são multicomponentes, com espécies químicas reais, permitindo confiabilidade e desempenho numérico em qualquer valor de pressão, temperatura e composição do gás a ser tratado por permeação. Para descrição do modelo MPM, será necessário que o leitor consulte a Tabela de Nomenclatura mostrada neste capítulo.

Com respeito ao Cálculo de Propriedades Termodinâmicas utiliza-se (MEDEIROS et al., 2008) o comportamento de fluido compressível real via Equações Cúbicas de Estado

como Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong. Neste contexto, propriedades como Entalpias, Densidades, Fugacidades, Capacidades Caloríficas, Entropias, Velocidade do Som, Derivadas da Densidade com Temperatura e Pressão etc. são calculadas rigorosamente para ambas as fases: Permeado (L) e Concentrado (Retentado) (V).

Os escoamentos de ambas as fases envolvidas – Permeado (L) e Concentrado (V) – são considerados Compressíveis Completos em Dimensão 1, com fatores de atrito generalizados via Equação de Churchill (MEDEIROS et al., 2008).

As equações resolvidas em MPM são equações, ao longo da dimensão característica de contactor, referentes a:

(i) Balanço Estacionário de Massa para as espécies presentes em cada fase (L e V);

(ii) Balanço Estacionário de Momentum em cada fase (L e V);

(iii) Balanço Estacionário de Energia Completo em cada fase (L e V).

As principais simplificações decorrem da adoção de hipóteses de regime estacionário e unidimensionalidade espacial ao longo do módulo de membrana.

O Produto de software deste Trabalho do Projeto Contact (Medeiros et al., 2008) consiste no Simulador de Permeação em Membranas denominado SPM. O SPM foi projetado para aplicações em engenharia de fluxogramas de permeação, contando com:

(i) Banco de Dados de 7 (sete) Membranas de Perfil Comercial;

(ii) Banco de Dados de 40 Espécies Reais e mais de 400 Espécies pré-Configuradas por Método de Contribuição de Grupos de Joback;

(iii) Modelos Termodinâmicos Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong.

As especificações do módulo de permeação necessárias a SPM são:

(i) Temperatura, Pressão, Composição e Vazão da Alimentação de Gás no Módulo de Permeação;

(ii) Pressão de Descarga do Permeado;

(iii) Dados Geométricos do Equipamento: Comprimento e Diâmetro do Casco;

(iv) Geometria das Fibras: Comprimento e Diâmetros Externo e Interno;

(v) Número de Fibras no Casco e Número de Módulos na Bateria.

(vi) No trabalho de Macedo e Nakao (2008), as autoras utilizaram o SPM para gerar resultados de simulação para 2 cenários de permeação de interesse da exploração no Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos (FORMIGLI, 2008). No cenário do Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos, o gás natural apresenta-se com teores médios ou altos de CO_2, havendo a necessidade de separação *offshore* do mesmo para especificação do gás natural e re-injeção geológica no próprio campo de produção.

3.1. Nomeclatura do Capítulo 3

SUBSCRITOS	
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente
k, i, j	Componente k, , j
C	Casco do permeador
E	Referente ao Exterior do casco
HF	*Hollow-Fiber*
SOBRESCRITOS	
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente
Est,	Estimativa inicial
Num	Valor obtido via integração numérica
(0)	Na posição $z = 0$
(δ)	Na posição $z = \delta$
(Zc)	Na posição $z = Z_C$
SIGLAS	
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
PVC	Problema de Valores de Contorno em EDOs ou EDPs
PVI	Problema de Valor Inicial em EDOs ou EDPs
RM	Resolução numérica envolvendo apenas Balanços de Massa
RMM	Resolução numérica envolvendo apenas Balanços Rigorosos de Massa e Momentum
RME	Resolução numérica envolvendo Balanços Rigorosos de Massa e Energia
RMES	Resolução numérica envolvendo Balanços Rigorosos de Massa, Energia, Entropia.
RMME	Resolução numérica envolvendo Balanços Rigorosos de Massa, Momentum e Energia (ver *RMP*)
RMP	*Rigorous Membrane Permeation* – Estratégia de resolução rigorosa do modelo *MPM* utilizando contexto *RMME* completo
MPM	Modelo de Permeação em Membranas *de Fibras-Oca*sem contexto *RMME*
SPM	Simulador de Processos de Permeação em Membranas, contém Resolvedores

	RMP, ISOPERM, COMPRESSOR, VALVULA, SPLITTER, MIXER, TROCALOR, LOCUS_EQL, EQLBRO
TPC	Tela Principal de Comandos (ver Fig. 3.1) do Simulador *SPM*
EQLBRO	Modelo para cálculo rigoroso de Equilíbrio de Fases via Teorema de Duhem com Equações Cúbicas de Estado
LOCUS_EQL	Traçador baseado em *EQLBRO* do *Locus P vs T* de coexistência líquido-vapor de uma corrente com composição fixa, inclui *Locus* de Bolha, *Locus* de Orvalho e Ponto Crítico.
ISOPERM	Estratégia *RM* de resolução simplificada do modelo *MPM* admitindo-se perfis isotérmicos e isobáricos em cada fase
COMPRESSOR	Modelo *RMES* para simulação de compressor multi-estágio com *intercoolers*
MIXER	Modelo *RME* para misturador de correntes gasosas
SPLITTER	Modelo *RM* para divisor de correntes gasosas
TROCALOR	Modelo *RME* para módulos de aquecimento ou resfriamento de correntes gasosas
VALVULA	Modelo *RME* para módulos isentálpicos de expansão
NOTAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	
$\overline{M}_K$	Propriedade M parcial molar com respeito à espécie *K*
$\overline{M}$	Propriedade M molar
NC	Número de componentes (espécies)
PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E FÍSICOS	
a	Área de transferência por unidade de volume (m^{-1})
d, d_O	Diâmetros interno e externo da *hollow fiber* (m)
D	Diâmetro (m) do casco
D_V, D_L	Diâmetros hidráulicos (m) de escoamento de fases $D_V = \frac{4S_V}{\wp_V}$, $D_L = \frac{4S_L}{\wp_L}$
$\varepsilon_V, \varepsilon_L$	Rugosidades (m) de superfícies de contato com as fases
ξ	Porosidade (fração de vazios) no leito de *Fibras-Ocas*
g	Aceleração Gravitacional (9.81 m/s^2)
N_{HF}^{MAX}	Número de *Fibras-Ocas* de compactação no casco
N_{HF}	Número de *Fibras-Ocas* no casco
N_M	Número de Módulos de Membrana
θ	Ângulo Axial da Unidade com a horizontal (rd)
R	Constante dos gases (8.314 $Pa.m^3/mol.K$)
S, Z_C	Seção (m^2) e comprimento (m) do casco $S = \frac{\pi D^2}{4}$
$Sa = n\pi d_O$	Área de permeação por unidade de comprimento do casco (m)
S_V, S_L	Seções (m^2) de escoamento em cada fase
$\wp_V, \wp_L$	Perímetros de escoamento das fases (m) $\wp_V = \pi D + n\pi d_o = \pi D + Sa$, $\wp_L = n\pi d \cong Sa$
T_E	Temperatura exterior ao casco (K)
Ω, Ω_E	Coeficientes de transferência de calor entre retentado e permeado e entre o casco e o exterior ($W/s.m^2.K$)
Z_{HF}	Comprimento (m) das fibras *HF*

PROPRIEDADES	
$\overline{C}_P^V, \overline{C}_P^L$	Capacidades caloríficas molares (J/mol.K) a pressão constante de cada fase
$\overline{E}_k^V, \overline{E}_k^L$	Energias parciais molares (J/mol) de espécie k no escoamento em cada fase $\overline{E}_k^V = \overline{H}_k^V + \frac{M_k}{2}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + M_k.g.h(z)$ $\overline{E}_k^L = \overline{H}_k^L + \frac{M_k}{2}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2 + M_k.g.h(z)$
f_V, f_L	Fatores de atrito de Darcy em cada fase
$\hat{f}_K^V, \hat{f}_K^L$	Fugacidades (bar) de *K* em cada fase
$\overline{H}_k^V, \overline{H}_k^L$	Entalpias parciais molares (J/mol) de espécie *k* nas fases
M_K	Massa molar de *k* (kg/mol)
M_V, M_L	Massas molares de fases V e L $M_V = \frac{\sum_K V_K M_K}{\sum_K V_K} = \frac{q_V}{V}, \; M_L = \frac{\sum_K L_K M_K}{\sum_K L_K} = \frac{q_L}{L}$
$\mu_V^{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{\overline{H},\underline{N}}^{(0)}$	Coeficiente Joule-Kelvin (K/Pa) da fase V na entrada
μ_V, μ_L	Viscosidades (Pa.s) das fases V e L
ρ_V, ρ_L	Densidades de fases (kg/m^3)
$\Re e_V, \Re e_L$	Números de Reynolds $\Re e_L = \frac{4q_L}{\wp_L \mu_L}, \; \Re e_V = \frac{4q_V}{\wp_V \mu_V}$
VARIÁVEIS	
$h(z)$	Altura (m) em função da posição axial
N_K	Fluxo (mol/s.m^2) de permeação de espécie *k*
N	Fluxo molar total de permeação (mol/s.m^2)
P_V, P_L	Pressões em cada fase (Pa)
Ψ_V, Ψ_L	Tensão cisalhante em superfícies de contato de fases *V e L* (Pa)
q_V, q_L	Vazões mássicas (kg/s) de fases *V e L*
$q = \sum_k M_k N_k$	Fluxo mássico de permeação (kg/s.m^2)
T_V, T_L	Temperaturas em cada fase (K)
V_K, L_K	Taxa (mol/s) de espécie *k* no retentado e no permeado
V, L	Vazões molares de fases (mol/s)
z	Variável Independente Posição Axial no casco (m)

3.2. Modelo MPM de Permeação Diferencial

Têm-se as seguintes considerações para modelagem do processo:

(i) Regime estacionário de operação;

(ii) Apenas uma variável independente : a posição axial (z) na unidade;

(iii) Variáveis dependentes : $P_V, T_V, V_k \ (k = 1...NC)$, $P_L, T_L, L_k \ (k = 1...NC)$

(iv) Termodinâmica Rigorosa em sistema multicomponente pela Equação de Estado Peng-Robinson, para cálculo de Entalpias, Capacidades Caloríficas, Densidades, Fugacidades e Coeficientes Diferenciais da Densidade com Temperatura e Pressão;

(v) Escoamento Compressível Rigoroso Unidimensional em cada fase, incluindo Efeitos Térmicos, Cisalhamento e Compressibilidade;

(vi) Balanço de Energia Rigoroso em cada fase, incluindo termos de Troca Térmica entre a fase V e o exterior da unidade e entre fase V e fase L;

(vii) Fluxo de Permeação de cada espécie proporcional ao diferencial de Fugacidade da espécie entre fases;

(viii) Especificações de variáveis dependentes em condições de contorno:

(ix)
$$z = 0 \quad : P_V^{(0)}, T_V^{(0)}, V_k^{(0)} \ (k = 1...NC),$$
$$z = Z_C \ : P_L^{(Z_C)}$$

(x) Especificações do Material de Permeação: $K_k \ (k = 1...NC)$

(xi) Especificações de Dimensionamento para Simulação do Processo: $D, Z_C, d, d_o, \theta, Z_{HF}, N_{HF}, N_M$

(xii) Especificações de Parâmetros Físicos Térmicos: T_E, Ω, Ω_E

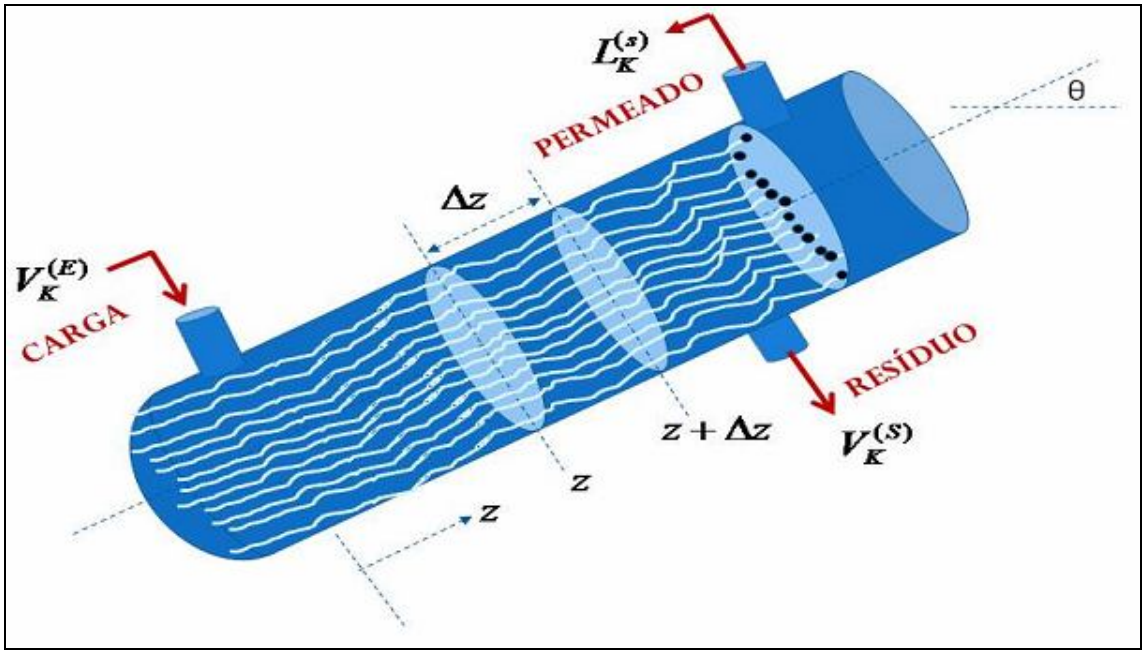


Figura 3. 1 Representação do Módulo de Permeação com Membrana *de Fibras-Ocas* para desenvolvimento do Modelo *MPM*

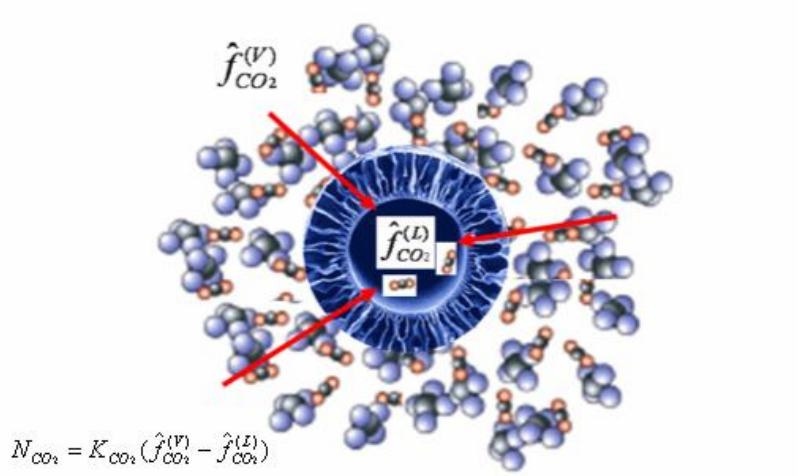


Figura 3. 2 Representação do fluxo de permeação devido ao diferencial de fugacidade das duas fases para o CO_2

As equações RMME de conservação para as fases L e V, aplicáveis à operação descrita na Figura. 3.1, são constituídas de um Sistema de EDOs em z a serem resolvidas numericamente, por meio de integradores adaptativos apropriados para PVIs.

Porém, como o problema em questão é originalmente um Problema de Valores de Contorno (PVC) – i.e. há condições de contorno em extremidades distintas da unidade ($z = 0 \;\; e \;\; z = Z_C$) – recorre-se à utilização de estratégias de resolução tipo *Shooting Method* para enquadrar a Pressão de Descarga da fase L; i.e. de forma que a resolução PVI possa atingir a Pressão de Descarga da Unidade no bocal de saída da fase L.

3.2.1 Balanços de Massa de Espécies na Direção Axial do Casco:

Fase V:

$$\frac{\partial V_K}{\partial z} = -S \; a \; N_K \tag{3.1}$$

Fase L:

$$\frac{\partial L_K}{\partial z} = S \; a \; N_K \tag{3.2}$$

3.2.2. Balanços de Momentum na Direção Axial do Casco:

Fase V:

$$\left\{1 - \Gamma_{P_V}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2\right\}\frac{\partial P_V}{\partial z} + \left\{-\Gamma_{T_V}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2\right\}\frac{\partial T_V}{\partial z} = \frac{S\,a\,q}{S_V}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right) - \rho_V g \; sen(\theta) - \frac{\Psi_V(\pi D + S\,a)}{S_V} \tag{3.3}$$

Fase L:

$$\left\{1 - \Gamma_{P_L}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2\right\}\frac{\partial P_L}{\partial z} + \left\{-\Gamma_{T_L}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2\right\}\frac{\partial T_L}{\partial z} = \frac{S\,a\,q}{S_L}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right) - \rho_L g \; sen(\theta) - \frac{\Psi_L S\,a}{S_L} \tag{3.4}$$

Onde:

$$\Gamma_{P_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}}, \Gamma_{P_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial P}\right)_{T,\underline{N}}$$

$$\Gamma_{T_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}}, \Gamma_{T_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T}\right)_{P,\underline{N}} \tag{3.5}$$

3.2.3. Balanços de Energia na Direção Axial do Casco:

Fase V:

$$\left\{1-\Gamma_{P_V}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + \frac{T_V \Gamma_{T_V}}{\rho_V}\right\}\frac{\partial P_V}{\partial z} + \left\{\frac{\rho \overline{C}_P^V}{M_V} - \Gamma_{T_V}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2\right\}\frac{\partial T_V}{\partial z} = -\rho_V g\, sen(\theta) + \frac{S\, a\, q}{S_V}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right) + \frac{\Omega_E \pi D \rho_V}{q_V}(T_E - T_V) + \frac{\Omega\, S\, a\, \rho_V}{q_V}(T_V - T_L) \tag{3.6}$$

Fase L:

$$\left\{1-\Gamma_{P_L}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2 + \frac{T_L \Gamma_{T_L}}{\rho_L}\right\}\frac{\partial P_L}{\partial z} + \left\{\frac{\rho \overline{C}_P^L}{M_L} - \Gamma_{T_L}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2\right\}\frac{\partial T_L}{\partial z} = -\rho_L g\, sen(\theta) + \frac{S\, a\, q}{S_L}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right) + \frac{\Omega\, S\, a\, \rho_L}{q_L}(T_V - T_L) + \frac{S\, a\, \rho_L}{q_L}\sum_K N_K\left(E_K^V - E_K^L\right) \tag{3.7}$$

3.2.4. Termos Cisalhantes de Escoamento

$$\Psi_V = \frac{1}{8} f_V \left(\frac{q_V^2}{\rho_V S_V^2}\right) \tag{3.8a}$$

$$\Psi_L = \frac{1}{8} f_L \left(\frac{q_L^2}{\rho_L S_L^2}\right) \tag{3.8b}$$

$$f_V = f_V(\Re e_V, \frac{\varepsilon_V}{D_V}) \tag{3.8c}$$

$$f_L = f_L(\Re e_L, \frac{\varepsilon_L}{D_L}) \tag{3.8d}$$

Nas Equações (3.8c) e (3.8d) utiliza-se a Equação Generalizada de Churchill para o Fator de Atrito de Darcy (Medeiros, 2008). Nestas fórmulas deve-se entrar também com as rugosidades relativas das superfícies de contato com o fluido.

3.2.5. Vazões Mássicas de Escoamento

$$q_V = \sum_K V_K M_K \tag{3.9a}$$

$$q_L = \sum_K L_K M_K \tag{3.9b}$$

3.2.6. Fluxos Molares de Permeação de Espécies

$$N_K = K_K(\hat{f}_K^V - \hat{f}_K^L) \tag{3.10}$$

3.2.7.Fluxo Mássico de Permeação

$$q = \sum_K N_K M_K \tag{3.11}$$

3.3. Resolução Numérica do Modelo MPM de Permeação Diferencial

No simulador SPM, o modelo MPM de módulo de permeação pode ser resolvido de forma simplificada ou rigorosa, de acordo com os seguintes procedimentos:

1. Procedimento simplificado ISOPERM: descrito no Algoritmo simplificado (3.2.1), são resolvidos numericamente apenas os balanços de massa (resolução RM) de espécies em cada fase para as variáveis dependentes composicionais $V_k \ (k = 1...NC)$, $L_k \ (k = 1...NC)$, mantendo-se os perfis isotérmico e isobárico nas fases V e L ao longo do permeador para a definição de P_V, T_V, P_L, T_L;

2. Procedimento rigoroso RMP (resolução RMME), descrito no algoritmo rigoroso (3.2.2), no qual todas as equações MPM são resolvidas numericamente para as variáveis dependentes $P_V, T_V, V_k \ (k = 1...NC), P_L, T_L, L_k \ (k = 1...NC)$.

Nestes algoritmos o termo "Integração Numérica" consiste no acionamento de ferramentas adaptativas de integração numérica de sistemas de EDOs de baixa (e.g. Métodos Runge-Kutta e similares) ou alta rigidez – *stiffness* – (e.g. Métodos Gear e similares).

3.3.1. Algoritmo Simplificado: Resolução ISOPERM do Módulo de Permeação Fibra-oca

(1) Entrar especificações de variáveis dependentes (condições de contorno), especificações de material, especificações geométricas e valores de parâmetros físicos.

(2) Calcular constantes de compactação do feixe de fibras como leito de cilindros retos paralelos:

$$N_{HF}^{MAX} = \frac{S}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} = \frac{\frac{\pi D^2}{4}}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} \tag{3.12.}$$

$$\xi = 1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \tag{3.13}$$

(3) Estimar a produção total (kg/s) de fase L : q_L^{Est}

(4) Estimar a temperatura inicial de fase L via expansão Joule-Kelvin desde a pressão de entrada de fase V até a pressão de descarga de fase L

$$T_L^{(0),Est} = T_V^{(0)} + \mu_V^{JK}\,(P_L^{(Z_C)} - P_V^{(0)}) \tag{3.14}$$

(5) Estimar a pressão no interior das fibras em $z = 0$ via escoamento laminar de Gás Ideal em feixe de tubos cilíndricos: (Equação de Hagen-Poiseuille).

$$P_L^{(0),Est} = \sqrt{P_L^{(Z_C)} + \left(\frac{128.\mu_L.Z_{HF}}{\pi d^4}\right).\left(\frac{R.T_L^{Est}}{M_L}\right).\frac{q_L^{Est}}{N_M.N_{HF}}} \tag{3.15}$$

(6) Integrar numericamente as Equações (3.1) e (3.2) de $z = 0$ até $z = Z_C$ sob constantes temperaturas $(T_V^{(0)}, T_L^{(0),Est})$ e pressões $(P_V^{(0)}, P_L^{(0),Est})$, para as variáveis dependentes composicionais V_k $(k = 1...NC)$, L_k $(k = 1...NC)$, partindo da condição inicial

$$\begin{aligned} z = 0 \quad &: P_V^{(0)}, T_V^{(0)}, \frac{V_k^{(0)}}{N_M} \qquad (k = 1...NC), \\ z = 0 \quad &: P_L^{(0),Est}, T_L^{(0),Est}, L_k^{(0)} = 0 \quad (k = 1...NC) \end{aligned} \tag{3.16}$$

(7) Obter todas as variáveis P_V, T_V, V_k $(k = 1...NC)$, P_L, T_L, L_k $(k = 1...NC)$ nos bocais de saída da unidade.

3.3.2. Algoritmo rigoroso: Resolução RMP do Módulo de Permeação Fibra-oca

(1) Entrar com as especificações de variáveis dependentes (condições de contorno), especificações de material, especificações geométricas e valores de parâmetros físicos;

(2) Calcular constantes de compactação do feixe de fibras como leito de cilindros retos paralelos:

$$N_{HF}^{MAX} = \frac{S}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} = \frac{\frac{\pi D^2}{4}}{\frac{\sqrt{3}}{2} d_o^2} \tag{3.17}$$

$$\xi = 1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{6} \tag{3.18}$$

(3) Estimar a produção total (kg/s) de fase L : q_L^{Est} ;

(4) Estimar a temperatura inicial de fase L, via expansão Joule-Kelvin, desde a pressão de entrada de fase V até a pressão de descarga de fase L;

$$T_L^{(0),Est} = T_V^{(0)} + \mu_V^{JK} (P_L^{(Z_C)} - P_V^{(0)}) \tag{3.19}$$

(5) Estimar a pressão no interior das fibras em $z = 0$ via escoamento laminar de gás ideal em feixe de tubos cilíndricos:

$$P_L^{(0),Est} = \sqrt{P_L^{(Z_C)} + \left(\frac{128.\mu_L.Z_{HF}}{\pi d^4} \right) . \left(\frac{R.T_L^{Est}}{M_L} \right) . \frac{q_L^{Est}}{N_M.N_{HF}}} \tag{3.20}$$

(6) Integrar numericamente as Equações (3.1) e (3.2), desde $z = 0$ até $z = \delta$ sob constantes temperaturas ($T_V^{(0)}, T_L^{(0),Est}$) e pressões ($P_V^{(0)}, P_L^{(0),Est}$) de fases ($\delta \approx 1cm$), de modo a criar pequeno *hold-up* de fase L nas fibras-ocas, para que a integração RMP possa ser acionada a partir deste ponto, sob menor severidade de rigidez numérica. A condição inicial desta integração é:

$$\begin{aligned} z = 0 \quad &: P_V^{(0)}, T_V^{(0)}, \frac{V_k^{(0)}}{N_M} \qquad (k = 1...NC), \\ z = 0 \quad &: P_L^{(0),Est}, T_L^{(0),Est}, L_k^{(0)} = 0 \quad (k = 1...NC) \end{aligned} \tag{3.21}$$

(7) Integrar numericamente o sistema RMP completo de EDOs, Equações (3.1) a (3.7), desde $z = \delta$ até $z = Z_C$ para todas as variáveis dependentes do sistema P_V, T_V, V_k $(k = 1...NC)$, P_L, T_L, L_k $(k = 1...NC)$, partindo da condição inicial:

$$\begin{aligned} z = \delta \quad &: P_V^{(\delta)}, T_V^{(\delta)}, V_k^{(\delta)} \quad (k = 1...NC), \\ z = \delta \quad &: P_L^{(\delta)}, T_L^{(\delta)}, L_k^{(\delta)} \quad (k = 1...NC) \end{aligned} \tag{3.22}$$

(8) Obter todas as variáveis P_V, T_V, V_k $(k = 1...NC)$, P_L, T_L, L_k $(k = 1...NC)$ nos bocais de saída da unidade.

(9) Ao se obter $P_L^{(Z_C),Num}$ numericamente, este valor é comparado com a especificação $P_L^{(Z_C)}$. Se necessário, aplica-se correção da estimativa $P_L^{(0),Est}$ e repete-se o procedimento até a convergência na pressão de descarga da Fase L

$$\left\| P_L^{(Z_C),Num} - P_L^{(Z_C)} \right\| \leq 10^{-n} \quad (n \geq 4) \tag{3.23}$$

3.4 Resolução Numérica de Fluxogramas de Permeação Diferencial - Simulador SPM

No caso de fluxogramas de permeação envolvendo separadores em série, o algoritmo RMP (Algoritmo 3.3.1) é usado diversas vezes em todos os módulos existentes. Em consonância, surge a necessidade de definição de Correntes de Processo e outras unidades auxiliares como compressores, válvulas, divisores, misturadores e trocadores de calor.

Neste contexto, foi desenvolvido o Simulador de Processos de Permeação – SPM, – capaz de efetuar rigorosamente todos os cálculos envolvidos em fluxogramas de permeação, contando, especificamente, com recursos para:

(i) Resolução Rigorosa RMME de Módulos de Permeação com Algoritmo 3.3.1

(ii) Resolução Simplificada RM de Módulos de Permeação com Algoritmo 3.3.2

(iii) Resolução RMES de Compressores existentes

(iv) Resolução RME de Válvulas, Trocadores de Calor, *Splitters* e Misturadores

(v) Traçado do Locus de coexistência P vs T para correntes do fluxograma de processo

(vi) Análise de condensação de correntes de processo via traçado do Locus P vs T, apresentado contra as trajetórias de estado observadas.

(vii) Operação com Equações de Estado Cúbicas Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong

(viii) Estimativa de viscosidade de correntes gasosas via o modelo de Chung-Reichenberg-Wilke

(ix) Banco de dados de 40 espécies reais e 400 espécies de estrutura flexível via o Método de Joback de contribuição de grupos

(x) Banco de dados de parâmetros de permeação para sete materiais poliméricos usados na confecção de módulos de permeação

(xi) Apresentação gráfica de diversos perfis de propriedades termodinâmicas e de escoamento para fases L e V ao longo da unidade de permeação

(xii) Retenção de casos RMP resolvidos para posterior re-utilização e análise de resultados.

3.4.1 Dados e Parâmetros de Permeação Disponíveis no Simulador SPM

Os dados e parâmetros de permeação atualmente existentes no simulador SPM foram obtidos na literatura disponível livremente ao público. Desta forma, é improvável que reflitam parâmetros de desempenho de produtos comerciais competitivos atualmente no mercado de permeação. Os valores de permeâncias inseridos no SPM apresentam-se em mol/s.m^2.Pa. A temperatura correspondente a estes valores equivale a 25 ºC. As permeâncias são consideradas independentes da pressão e da composição.

Outro fato importante é que os valores de permeâncias (ou permeabilidades) encontrados correspondem mormente de espécies N_2, CO_2, CH_4. Como existe a noção de que espécies de maior massa molecular apresentam baixíssimos valores de permeabilidades comparativamente ao CH_4, os valores de permeâncias/permeabilidades destas moléculas, quando não disponíveis na literatura, foram supostos 100 ou 1000 vezes menores, em termos de ordem de grandeza, que os correspondentes de CH_4. Neste sentido, os valores utilizados 10^{-12} ou 10^{-13} para permeabilidades representam, na verdade, dados ausentes não localizados na literatura, que foram colocados artificialmente baixos para que as respectivas espécies não permeassem perceptivelmente nos exemplos estudados.

Os parâmetros aqui listados são pertinentes a 7 tipos de membranas micro-porosas e foram obtidos nas referências seguintes:

- Baker e Lokhandwala (2008);
- Shekhawat et al. (2003);
- Koros et al. (1992);

3.5 Fluxogramas no SPM

No trabalho de Macedo e Nakao (2008), as autoras desenvolveram dois fluxogramas de purificação de gás natural via permeação em módulos de membranas de fibras-ocas. Os fluxogramas foram resolvidos utilizando-se o modelo RPM de módulo de membranas de fibras-ocas, pela aplicação do software SPM. Os cálculos das equações dos balanços material, momentum e energia foram feitos pelo simulador SPM, permitindo a obtenção dos perfis de temperatura e pressão, ao longo do comprimento do módulo de fibras-ocas, bem como o número de estágios necessários para atender as concentrações desejadas.

Os fluxogramas propostos envolvem:

(i) Correntes de processo de retentado (V) e de permeado (L);

(ii) Baterias de módulos de Permeação; e

(iii) Compressores Multi-estágio com *intercoolers.*

A Figura 3.3 ilustra um dos fluxogramas desenvolvidos no trabalho de Macedo e Nakao (2008).

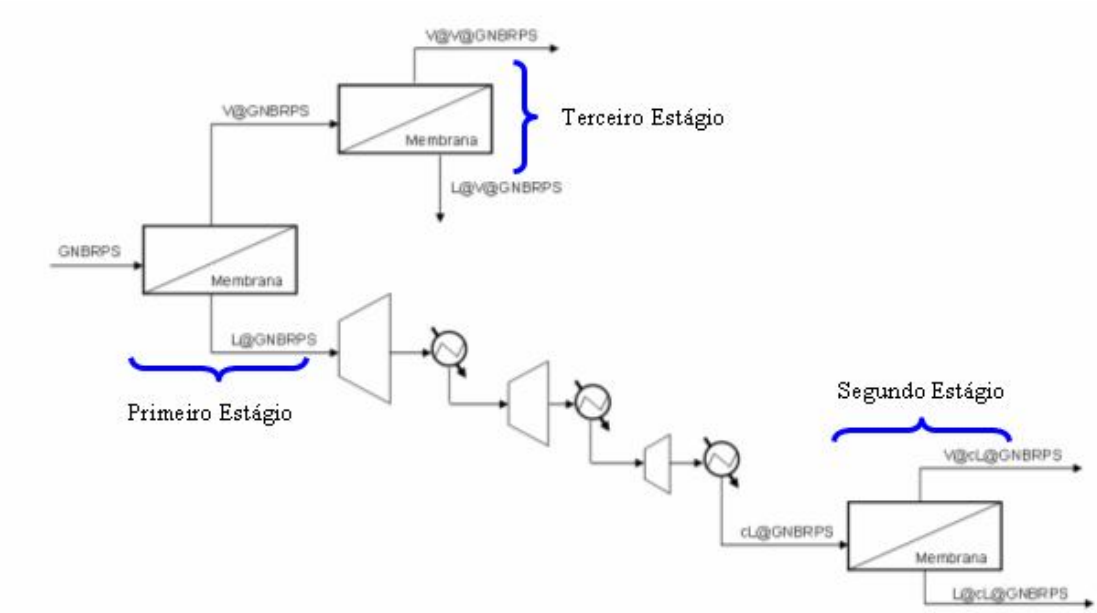


Figura 3. 3 Fluxograma da corrente GNBRPS

(Fonte: Macedo e Nakao, 2008)

As cargas utilizadas no trabalho de Macedo e Nakao (2008), tiveram parâmetros de vazão e composição sugerida em informações públicas de estudos referentes ao Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos (FORMIGLI, 2008). Nestes trabalhos confirmou-se que o teor de CO_2 estaria na faixa de 8-12%, superior ao admitido pela ANP para comercialização.

Um dos fluxogramas estudados pelas autoras, nomeado GNBRPS, foi concebido para processar correntes GN com 12% de CO_2. A corrente de carga deste fluxograma recebe a mesma identificação, i.e. GNBRPS.

O fluxograma GNBRPS define um processo alimentado com a corrente GNBRPS, com teor médio de CO_2 (12%mol), pressão de 60 bar, temperatura de 25 °C e taxa de 4 MMm^3/dia. A Figura 3.3 apresenta o fluxograma proposto com três Baterias de Módulos de Permeação e compressão intermediária. Esta compressão opera em três estágios com eficiência de 75% e *intercoolers* a 35 ºC. O objetivo é condicionar o permeado de baixa pressão do Módulo 1 (P=1bar) antes de alimentar o Módulo 2. Nesta simulação, apresentam-se somente os resultados finais e as respectivas discussões (MACEDO e NAKAO, 2008; NAKAO et al, 2009).

Os dados geométricos e de material dos permeadores de GNBRPS estão na Tabela 3.1. O simulador SPM permite que o estado termodinâmico de qualquer corrente existente possa ser acessado.

Tabela 3. 1 Especificações da Capacidade dos Módulos de Permeação do Fluxograma da GNBRPS

Membrana : Acetato de Celulose, dados obtidos da literatura pública
Módulos verticais ($\theta = \pi / 2$) com $D = 0.8m, Z_C = 2m$
Número de Módulos Estágio 1 : 40 Módulos em Paralelo
Número de Módulos Estágio 2 : 4 Módulos em Paralelo
Número de Módulos Estágio 3 : 38 Módulos em Paralelo
Fibras com $d = 0.5mm, d_o = 0.502mm$
Número de Fibras por Módulo : 2.188E6 (Número Máx de Fibras : 2.303E6)
Área Total de Permeação por Módulo : 6901.4 m^2
Volume do Casco por Módulo : 1.005 m^3
Temperatura Externa : T_E = 27 ºC
Coeficientes de Transferência de Calor : $\Omega_E = 5W / m^2.K, \Omega = 2W / m^2.K$
Pressão de Descarga do Permeado : $P_L^{(Z_C)} = 1\ bar$

(Fonte: Macedo e Nakao, 2008)

O Fluxograma GNBRPS utiliza três estágios de permeação. O processo é alimentado com uma corrente GN com 12% de CO_2, objetivando a remoção de CO_2 para: (i) Atender a especificação do gás natural estabelecido pela ANP em junho de 2008; e (ii) Gerar uma corrente de CO_2 para a injeção geológica.

Ao final do primeiro estágio do Fluxograma GNBRPS, nenhum dos seus produtos apresentou resultados próximos aos nossos objetivos. Apesar do Retentado 1 representar um gás pressurizado com 82.03 % de CH_4, o seu teor de CO_2 foi de 6%, não atendendo as especificações exigidas pela ANP para Gás Natural Comercial. Ao mesmo tempo, o Permeado 1 é uma corrente, a 1 bar, contendo 32.73% de CH_4 e 67.02% de CO_2, teores que podem ser admissíveis como Gás para a injeção geológica, esta decisão é feita após uma análise de custos. Esses dois resultados levaram à aplicação de mais duas baterias de módulos de membranas para tratar cada produto.

O Permeado 1 encontra-se à baixa pressão, necessitando de compressores para atingir as condições operacionais de permeação. Foram utilizados 3 estágios de compressão, aumentando, consideravelmente, o custo do processo. Após a pressurização da corrente, esta passa pelos módulos de membranas, desta vez em menor número, pois a vazão do Permeado 1 é menor do que a da carga principal GNBRPS. Neste segundo estágio de permeação, o Permeado 2 encontra-se rico em CO_2, próprio para a injeção geológica. Já o Retentado 2 não apresenta características necessárias para esta função, nem como GN comercial, mas pode ser reaproveitado para o uso em turbinas, devido à sua alta pressão.

O Retentado 1 por ser uma corrente já pressurizada dispensou o custo de preparação da carga para o estágio 3 de permeação. Nesta etapa, diminuiu-se apenas um pouco o número de módulos de permeação necessários. Ao final do terceiro estágio obteve-se o Retentado 3 como uma corrente rica em CH_4, com o teor de CO_2 dentro das especificações da ANP. Logo o Retentado 3, apresenta-se como Gás Natural Comercial. Ao mesmo tempo, o Permeado 3 não satisfaz nenhuma das especificações desejadas neste trabalho, porém poderá ser utilizado para acionamento em turbinas.

A Figura 3.4 apresenta o perfil de temperaturas ao longo do processo GNBRPS gerado no SPM. O SPM permite que o usuário possa verificar o efeito Joule-Thompson em ação: A temperatura de entrada da fase L (permeado), T_L, é muito inferior à temperatura de entrada da fase V (retentado), T_V. Logo, em seguida, tem-se um aumento de temperatura considerável na fase L, que ocorre pela transferência de calor entre as duas fases. O fato da vazão da fase V ser muito maior (aproximadamente 90 vezes maior que a da fase L), justifica a elevação rápida de T_L

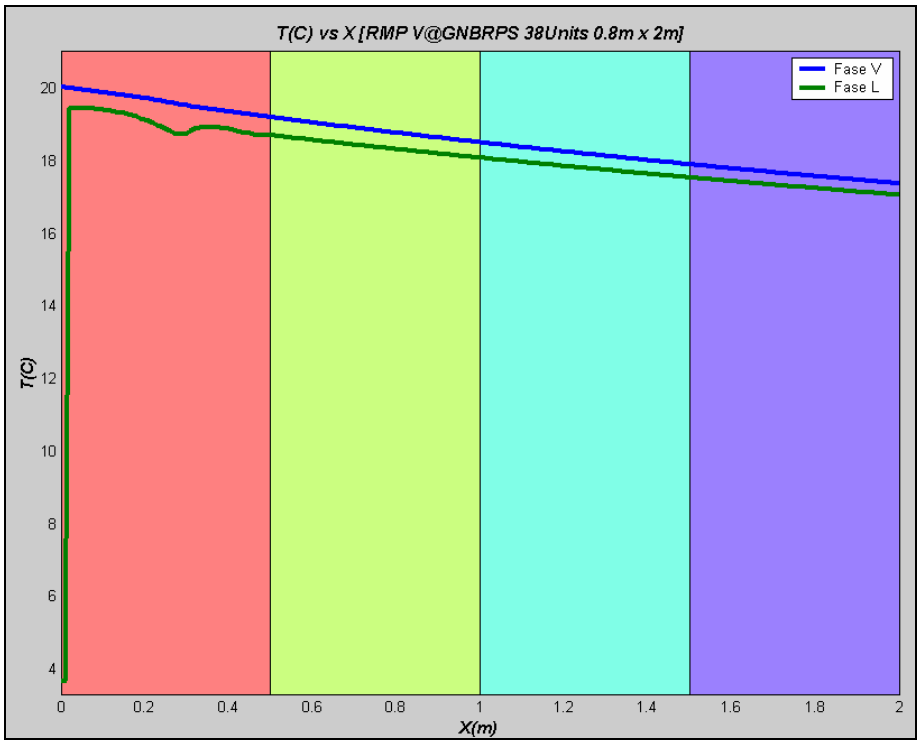


Figura 3. 4 Perfil de Temperatura gerado pelo SPM para o processo de permeação da carga V@GNBRPS

Uma das principais preocupações no processo de permeação é a ocorrência ou não de condensação do Retentado (fase V) ao longo do casco do permeador. A formação de condensado pode afetar as características da membrana, influenciando o processo e podendo levar a até uma substituição do material. Os principais fatores desta condensação são: (i) A alta pressão dentro do casco (PV @ 60 bar); (ii) T_v diminui ao longo do permeador, devido à expansão Joule-Kelvin, aproximando-se da temperatura de orvalho da mistura; (iii) O Retentado é composto por substâncias de maior peso molecular, como C_2H_6, C_3H_6, etc, e ao longo do processo perde, gradativamente, as moléculas leves, CO_2 e CH_4, conseqüentemente, aumentando a sua temperatura de orvalho;

No SPM , é possível visualizar esta migração traçando-se a Trajetória de Estado do Retentado no plano P vs T, concomitante com a trajetória dos Loci de Coexistência Bifásica em Composição Constante. A Figura 3.5 mostra a Trajetória de Estado do Processo (path) contra o Locus Bifásico da carga e do retentado final. Nesta figura: (i) A

linha vermelha (curva de bolha) + a linha azul (curva de orvalho) definem o Locus Bifásico da carga; (ii) A linha lilás representa o Locus de Orvalho da Fase V final.

Ao longo da permeação do Estágio 1, o Locus Bifásico se desloca ligeiramente para cima, enquanto a trajetória T vs P do Retentado dirige-se para baixo devido à perda de temperatura por efeito Joule-Kelvin na permeação. Estes efeitos são mostrados na Figura 3.5, a qual apresenta os mesmos Loci e trajetória da Fase V (Path) em gráficos T vs P. A Figura 3.5 também evidencia que nas condições simuladas não há condensação. Todavia, a distância de 20K entre a carga e o seu Locus de orvalho reduziu-se a 17K para o Retentado final.

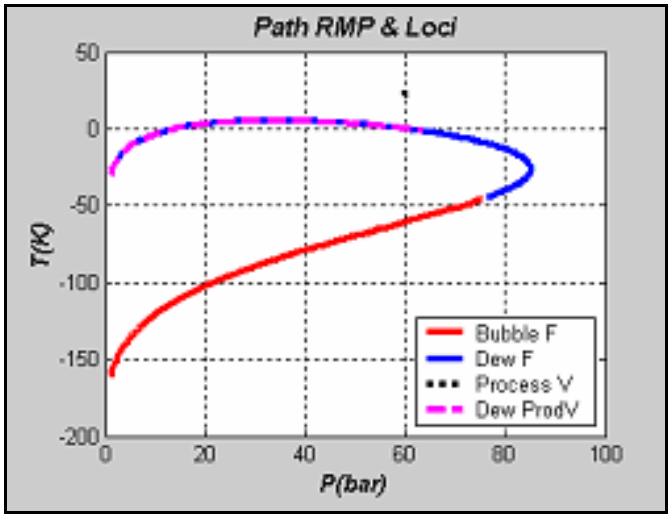


Figura 3. 5 Loci do processo V@GNBRPS

(Fonte: Macedo e Nakao, 2008)

CAPÍTULO 4
SPM 2010

4.1. Introdução

A etapa final do projeto desenvolvido pela Equipe do Projeto Contact, coordenada por J. L. Medeiros, envolve a concepção de um simulador capaz de prever o desempenho de contactores de membranas utilizando soluções de etanolaminas aquosas para processos de remoção de CO_2.

Para esta nova abordagem, adaptou-se a modelagem já consagrada do SPM, adicionando os conceitos do fenômeno de absorção do sistema CO_2, H_2O, MEA, MDEA via formulação inteiramente fundada no conceito de equilíbrio termodinâmico, incluindo Equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) e Equilíbrio Químico (EQ).

Na literatura, encontram-se modelos rigorosos para absorção de gases ácidos em soluções de alcanolaminas aquosas baseadas em taxas de transferência multicomponente de massa e calor, e em modelos cinéticos de reações reversíveis de formação de íons fracos (*Rate-Based Models*). Estes modelos, que não estão aptos a desempenhar simultaneamente o equilíbrio de fases e equilíbrio químico. São modelos apropriados, mas sua complexidade demanda a busca de valores de diversos parâmetros e grandezas físico-químicas de difícil determinação, exigindo esforços numéricos de resolução e calibração, inviabilizando demais processos de simulação ou otimização de processos que envolvam operações coadjuvantes.

Para esta adaptação utilizou-se o Modelo de Absorção de CO_2 em soluções aquosas de MEA e MDEA via formação de complexos não-voláteis e não-iônicos apresentada por Barbosa em 2004. Um modelo mais simples, onde a formulação é assintoticamente exata em condições limites das operações de absorção/esgotamento com aminas, estando apoiada nos princípios físicos sólidos do Equilíbrio Termodinâmico.

4.1.1 Modelo de Absorção Química

O modelo de Barbosa (2004) baseia-se na, assim chamada, Teoria Química (Prausnitz et al., 1986). No contexto da Teoria Química propõem-se reações químicas de equilíbrio entre espécies reais – os solutos, as aminas e água – havendo a formação de espécies fictícias – os complexos. Os complexos são espécies com estrutura molecular não especificada, porém com fórmula molecular definida pela associação de uma molécula de soluto, uma molécula de água e uma molécula de amina (por exemplo CO_2.MEA.H_2O). Cada complexo corresponde a uma reação estequiometricamente relevante e independente no sistema de absorção química

Por definição, todos os complexos são não-iônicos e não-voláteis. Em outras palavras, têm pressão de vapor nula, não participando diretamente do equilíbrio líquido-vapor. Todavia, têm grande influência sobre a distribuição de fugacidades na fase aquosa, sendo capazes de deslocar, apreciavelmente, tanto os equilíbrios líquido-vapor como químicos.

Além de suas fórmulas moleculares, a identidade termodinâmica dos complexos demanda ainda que sejam atribuídos valores às suas constantes críticas – T_C, P_C, ω. Isto ocorre porque, na resolução das equações de equilíbrio, fugacidades devem ser calculadas tanto para espécies reais quanto complexos. Nesta proposta o cenário é não iônico, de modo que equações de estado convencionais – Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong – são utilizadas em ambas as fases, demandando, por outro lado, constantes críticas de todos os componentes presentes. Com esta finalidade, valores de constantes críticas foram arbitradas aos complexos através do Método de Joback de Contribuição de Grupos (Reid et al., 1987).

O ganho de simplificação obtido neste trabalho é evidente. Dispensam-se as onerosas resoluções numéricas de equações diferenciais de transferência interfacial multicomponente de massa/calor tipo Stefan-Maxwell conjugada a equilíbrio líquido-vapor interfacial (Krishna e Wesselingh, 1997). Dispensa-se também a utilização do pesado formalismo termodinâmico para sistemas com eletrólitos (Reid et al., 1987), necessário ao

cálculo de propriedades termodinâmicas na presença de espécies iônicas. Esta última consideração é aproximadamente justificável, uma vez que os eletrólitos presentes no sistema de absorção de gases ácidos com aminas aquosas são, essencialmente, eletrólitos fracos.

Para calibração da presente modelagem, dados de absorção sob equilíbrio no sistema $CO_2/H_2O/MEA/MDEA$ foram usados para estimação não linear de parâmetros mediante aplicação do Critério de Máxima Verossimilhança. Tais parâmetros são as Constantes de Equilíbrio Químico das reações de formação de complexos. (ver tópico 4.3.7).

Por fim, foi desenvolvido um simulador de contactores de membranas multi-estágio para absorção de gases ácidos com soluções aquosas de aminas. Neste simulador o equilíbrio líquido-vapor conjuntamente com equilíbrio químico multi-reativo associado às reações de criação de complexos ocorre no interior dos poros das membranas fibras-ocas. Balanços de massa, energia e equações de equilíbrios líquido-vapor e químicos são resolvidos rigorosamente.

4.2. Nomeclatura do Capítulo 4

SUBSCRITOS	
k	Componente real k (k = 1 ... nr)
j	Componente fictício j (j = 1 ... nc)
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente
(l), (g)	Estado de referência Líquido e Gasoso, respectivamente
C	Casco do permeador
E	Referente ao Exterior do casco
HF	*Hollow-Fiber*
SOBRESCRITOS	
L, V	Fases Permeado e Retentado (Resíduo), respectivamente
Est,	Estimativa inicial
Num	Valor obtido via integração numérica
(0)	Na posição $z = 0$
(δ)	Na posição $z = \delta$
(Zc)	Na posição $z = Z_C$
SIGLAS	
EDO	Equação Diferencial Ordinária
EDP	Equação Diferencial Parcial
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor para espécies reais
EQ	Equilíbrio Químico para espécies reais e complexos

PVC	Problema de Valores de Contorno em EDOs ou EDPs
PVI	Problema de Valor Inicial em EDOs ou EDPs
NOTAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS	
$\overline{M}_K$	Propriedade M parcial molar com respeito à espécie *k*
$\overline{M}$	Propriedade M molar
nr	Número de componentes reais (espécies)
nc	Número de componentes fictícios (espécies)
PARÂMETROS GEOMÉTRICOS E FÍSICOS	
a	Área de transferência por unidade de volume (m^{-1})
d, d_O	Diâmetros interno e externo das fibras-ocas (m)
D	Diâmetro (m) do casco
D_V, D_L	Diâmetros hidráulicos (m) de escoamento de fases $D_V = \frac{4S_V}{\wp_V}$, $D_L = \frac{4S_L}{\wp_L}$
$\varepsilon_V, \varepsilon_L$	Rugosidades (m) de superfícies de contato com as fases
ξ	Porosidade (fração de vazios) no leito de *fibras-ocas*
g	Aceleração Gravitacional (9.81 m/s^2)
N_{HF}^{MAX}	Número de *fibras-ocas*de compactação no casco
n	Número de *fibras-ocas* n
N_M	Número de Módulos de Membrana
R	Constante dos gases (8.314 $Pa.m^3/mol.K$)
S, Z_C	Seção (m^2) e comprimento (m) do casco $S = \frac{\pi D^2}{4}$
$Sa = n\pi d_O$	Área de permeação por unidade de comprimento do casco (m)
S_V, S_L	Seções (m^2) de escoamento em cada fase
θ	Ângulo Axial da Unidade com a horizontal (rd)
$\wp_V, \wp_L$	Perímetros de escoamento das fases (m)
T_E	Temperatura exterior ao casco (K)
Ω, Ω_E	Coeficientes de transferência de calor entre retentado e permeado e entre o casco e o exterior ($W/s.m^2.K$)
Z_{HF}	Comprimento (m) das fibras *HF*
PROPRIEDADES	
$\overline{C}_P^V, \overline{C}_P^L$	Capacidades caloríficas molares (J/mol.K) a pressão constante de cada fase
$\overline{E}_k^V, \overline{E}_k^L$	Energias parciais molares (J/mol) de espécie k no escoamento em cada fase $\overline{E}_k^V = \overline{H}_k^V + \frac{M_k}{2}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + M_k.g.h(z)$ $\overline{E}_k^L = \overline{H}_k^L + \frac{M_k}{2}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2 + M_k.g.h(z)$
f_V, f_L	Fatores de atrito de Darcy em cada fase
$\hat{f}_K^V, \hat{f}_K^L$	Fugacidades (bar) de *k* em cada fase

$\underline{\hat{\phi}}^{L_L}, \underline{\hat{\phi}}^{L_V}$	Coeficientes de fugacidade de espécies reais no líquido e no vapor do permeado
$\overline{H}_k^V, \overline{H}_k^L$	Entalpias parciais molares (J/mol) de espécie *k* nas fases
$\overline{H}_{L_L}, \overline{H}_{L_V}$	Entalpias (kJ/mol) de líquido e vapor no permeado
k_K	Permeabilidade da espécie *k* [(mol)/(s.m.bar)]
K_K	Permeância da espécie *k* [(mol)/(s.m^2.bar)]
κ_K	Constantes de Equilíbrio Químico no Líquido ($n_R \times 1$)
$\underline{\kappa}(T)$	Constantes de Equilíbrio de reações de formação
M_K	Massa molar de *k* (kg/mol)
M_V, M_L	Massas molares de fases V e L (kg/mol) $M_V = \frac{\sum_K V_K M_K}{\sum_K V_K} = \frac{q_V}{V}$, $M_L = \frac{\sum_K L_K M_K}{\sum_K L_K} = \frac{q_L}{L}$
$\mu_V^{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)^{(0)}_{\overline{H},\underline{N}}$	Coeficiente Joule-Kelvin (K/Pa) da fase V na entrada
μ_V, μ_L	Viscosidades [kg/(ms)] das fases V e L
ρ_V, ρ_L	Densidades de fases (kg/m^3)
$\Re e_V, \Re e_L$	Números de Reynolds $\Re e_L = \frac{4q_L}{\wp_L \mu_L}$, $\Re e_V = \frac{4q_V}{\wp_V \mu_V}$
VARIÁVEIS	
$h(z)$	Altura (m) em função da posição axial
F_K	Taxa (mol/s) transferida da espécie real k
$\mathrm{H}_V, \mathrm{H}_L$	Taxas de Entalpia (kW) do Retentado e do Permeado respectivamente
λ_V, λ_L	Velocidades do Retentado e do Permeado (m/s)
L_V, L_L	Taxas(mol/s) de líquido e vapor no permeado
N_K	Fluxo (mol/s.m^2) de permeação de espécie *k*
N	Fluxo molar total de permeação (mol/s.m^2)
n_r	Número de equações do ELV
nc	Número de equações do EQ
P_V, P_L	Pressões em cada fase (Pa) ou (bar)
q_V, q_L	Vazões mássicas (kg/s) de fases *V e L*
$q = \sum_K M_K N_K$	Fluxo mássico de permeação (kg/s.m^2)
T_V, T_L	Temperaturas em cada fase (K)
V_K, L_K	Taxa (mol/s) de espécie *k* no retentado e no permeado
ς_c	Taxa molar do complexo c (mol/s)
$\underline{\eta}$	Taxas de avanço (mol/s) das reações no permeado
V, L	Taxas totais das fases (mol/s) $V = \sum_K V_K$, $L = \sum_K L_K + \sum_c \eta_c$

$\underline{x}, \underline{y}$	Frações molares de reais na fase líquida e vapor ($n_R \times 1$)
$\underline{x}_c$	Frações molares de complexos na fase líquida ($n_R \times 1$)
$\underline{\Theta}_x, \underline{\Theta}_y, \underline{\Theta}_c$	Variáveis transformadas para $\underline{x}, \underline{y}, \underline{x}_c$ respectivamente
Ψ_V, Ψ_L	Tensão cisalhante em superfícies de contato de fases *V e L* (Pa)
$\underline{\underline{\Xi}}$	Matriz Estequiométrica de espécies reais ($n_R \times n_c$)
$\underline{\underline{\Xi}}_c$	Matriz Estequiométrica de complexos ($n_c \times n_c$)
z	Variável Independente Posição Axial no casco (m)

4.3. Modelo para Absorção Química em Contactoras de Membranas

Têm-se as seguintes considerações para modelagem do processo:

(i) Regime estacionário de operação;

(ii) Apenas uma variável independente: a posição axial (z) na unidade;

(iii) Variáveis dependentes: $P_V, \mathrm{H}_V, V_k \ (k = 1...n_r)$, $P_L, \mathrm{H}_L, L_k \ (k = 1...n_r)$

(iv) Termodinâmica Rigorosa em sistema multicomponente pela Equação de Estado Peng-Robinson, para cálculo de Entalpias, Capacidades Caloríficas, Densidades, Fugacidades e Coeficientes Diferenciais da Densidade com Temperatura e Pressão;

(v) Escoamento Compressível Rigoroso Unidimensional em cada fase, incluindo Efeitos Térmicos, Cisalhamento e Compressibilidade;

(vi) Balanço de Energia Rigoroso em cada fase, incluindo termos de Troca Térmica entre a fase V e o exterior da unidade e entre fase V e fase L;

(vii) Fluxo de Permeação de cada espécie proporcional ao diferencial de Fugacidade da espécie entre fases;

(viii) Especificações de variáveis dependentes em condições de contorno:

$$z = 0 \quad : P_V^{(0)}, H_V^{(0)}, V_k^{(0)} \ (k = 1...n_r),$$
$$z = Z_C \ : P_L^{(Z_C)}$$

(ix) Especificações do Material de Permeação: $K_k \ (k = 1...n_r)$

(x) Especificações de Dimensionamento para Simulação do Processo: $D, Z_C, d, d_o, \theta, Z_{HF}, N_{HF}, N_M$

(xi) Especificações de Parâmetros Físicos Térmicos: T_E, Ω, Ω_E

(xii) Equilíbrio líquido-vapor apenas para espécies reais (CO_2, H_2O, MEA, MDEA) no interior das fibras-ocas;

(xiii) Equilíbrio químico das reações de formação dos complexos somente na fase L (permeado);

(xiv) Formação de espécies fictícias (complexos) não-voláteis e não-iônicos;

(xv) Complexos confinados na fase líquida, devido a pressões de vapor nulas;

(xvi) Propriedades termodinâmicas em ambas as fases rigorosamente calculadas via equação de estado convencional

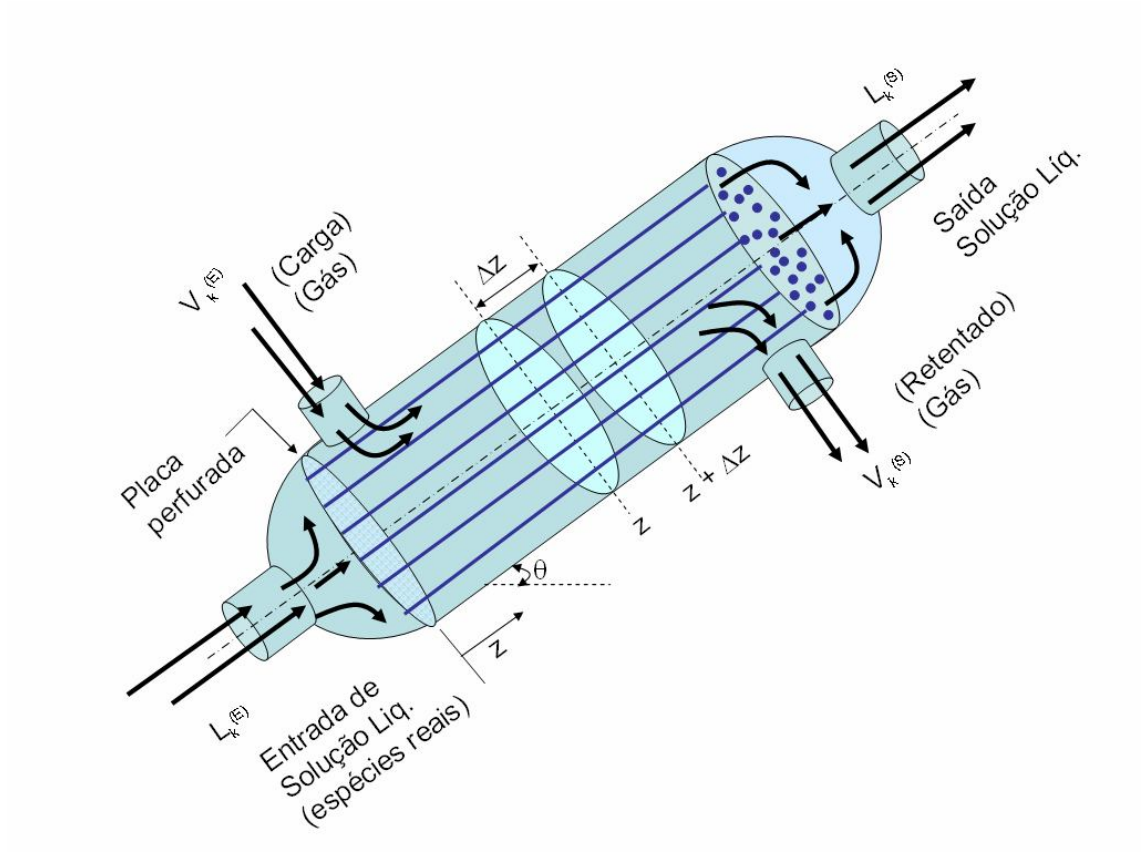


Figura 4. 1 Representação da Contactora de Membranas de Fibras-Ocas do SPM2010

As equações de conservação para as fases L e V, aplicáveis à operação descrita na Figura 4.1, são constituídas de um Sistema de EDOs em z a serem resolvidas numericamente, por meio de integradores adaptativos apropriados para PVIs. Para a resolução das EDOs foram utilizadas as ferramentas de resolução do software MATLAB (e.g. ode45; ode15s, ode23s).

4.3.1 Variáveis de Estado

4.3.1.1 Retentado

$$\mathrm{H}_V, P_V, V_1, \ldots V_{n_r}$$

A Resolução de Equilíbrio fornece:

$$T_V, f_V, \hat{f}_1^V \ldots \hat{f}_{n_r}^V, etc$$

Relações Diferenciais com posição (z): ρ_V

$$d\rho_V = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial \mathrm{H}_V}\right)_{P_V, \underline{V}} d\mathrm{H}_V + \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial P_V}\right)_{\mathrm{H}_V, \underline{V}} dP_V + \sum_k \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial V_k}\right)_{P_V, \mathrm{H}_V, V_{i \neq k}} dV_k \tag{4.1}$$

Onde:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\mathrm{H}_V} &= \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial \mathrm{H}_V}\right)_{P_V, \underline{V}} \\ \Gamma_{P_V} &= \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial P_V}\right)_{\mathrm{H}_V, \underline{V}} \\ \Gamma_{V_k} &= \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial V_k}\right)_{P_V, \mathrm{H}_V, V_{i \neq k}} \end{aligned} \tag{4.2}$$

Logo

$$\frac{d\rho_V}{dz} = \Gamma_{\mathrm{H}_V} \frac{d\mathrm{H}_V}{dz} + \Gamma_{P_V} \frac{dP_V}{dz} + \sum_k \Gamma_{V_k} \frac{dV_k}{dz} \tag{4.3}$$

Relações Diferenciais com forças: q_V

$$q_V = \sum_k V_k M_k \tag{4.4}$$

$$\frac{dq_V}{dz} = \sum_k M_k \frac{dV_k}{dz} \tag{4.5}$$

$$\frac{dq_V}{dz} = \sum_k M_k \left(-SaN_k\right) \tag{4.6}$$

$$\frac{d\rho_V}{dz} = -qSa \tag{4.7}$$

4.3.1.2 Permeado

$$\mathrm{H}_L, P_L, L_1, \ldots L_{n_r}$$

A Resolução de Equilíbrio fornece

$$T_L, f_L, \hat{f}_1^L \ldots \hat{f}_{n_r}^L, \underline{x}, \underline{y}, \underline{x_c}, \underline{\eta}, L_L, L_V$$

onde

$\underline{x}$ = fração molar da parte líquida do permeado (reais)

$\underline{y}$ = fração molar da parte vapor do permeado (reais)

$\underline{x_c}$ = fração molar dos complexos da parte líquida do permeado

L_L = Taxa da fase líquida (mol/s) no permeado

L_V = Taxa da fase vapor (mol/s) no permeado

η_k = Taxa do grau de avanço da reação k no permeado (mol/s)

Relações Diferenciais com posição (z): $\underline{\rho_L}$

$$d\rho_L = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial \mathrm{HL}}\right)_{P_L, \underline{L}} d\mathrm{H}_L + \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial P_L}\right)_{\mathrm{H}_L, \underline{L}} dP_L + \sum_k \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial L_k}\right)_{P_L, \mathrm{H}_L, L_{i \neq k}} dL_k \qquad (4.8)$$

onde:

$$\Gamma_{\mathrm{H}_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial \mathrm{H}_L}\right)_{P_L, \underline{L}}$$

$$\Gamma_{P_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial P_L}\right)_{\mathrm{H}_L, \underline{L}} \tag{4.9}$$

$$\Gamma_{L_k} = \left(\frac{\partial \rho L}{\partial L_k}\right)_{P_L, \mathrm{H}_L, L_{i \neq k}}$$

Logo

$$\frac{d\rho_L}{dz} = \Gamma_{\mathrm{H}_L} \frac{d\mathrm{H}_L}{dz} + \Gamma_{P_L} \frac{dP_L}{dz} + \sum_k \Gamma_{L_k} \frac{dL_k}{dz} \tag{4.10}$$

<u>Relações Diferenciais com forças: q_L</u>

$$q_L = \sum_k L_k M_k \tag{4.11}$$

$$\frac{dq_L}{dz} = \sum_k M_k \frac{dL_k}{dz} \tag{4.12}$$

$$\frac{dq_L}{dz} = \sum_k M_k SaN_k \tag{4.13}$$

$$\frac{d\rho_L}{dz} = qSa \tag{4.14}$$

4.3.2 Balanço de Massa para Reais

4.3.2.1 Retentado

$$V_k\big|_z = V_k\big|_{z+\Delta z} + S\Delta zaN_k \tag{4.15}$$

4.3.2.2 Permeado

$$L_k\big|_z = L_k\big|_{z+\Delta z} - S\Delta zaN_k \tag{4.16}$$

Dividindo as equações por Δz e aplicando $\lim_{\Delta z \to 0}$

$$\frac{dV_k}{dz} = -SaN_k$$
$$\frac{dL_k}{dz} = SaN_k \tag{4.17}$$

4.3.3 Balanço de Momento

4.3.3.1 Retentado

$$\rho_V S_V \big|_z + q_V \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right) \Bigg|_z = \rho_V S_V \big|_{z+\Delta z} + q_V \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right) \Bigg|_{z+\Delta z} +$$
$$+ S_V \Delta z \rho_V g sen\, \theta + \psi_V (\pi D + Sa) \Delta z + q \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right) Sa \Delta z \tag{4.18}$$

Dividindo as equações por Δz e aplicando $\lim_{\Delta z \to 0}$

$$S_V \frac{dP_V}{dz} + \frac{1}{S_V} \frac{dq_V^2 / \rho_V}{dz} = -S_V \rho_V g sen\, \theta - q \left(\frac{q_V}{\rho_V S_V} \right) Sa -$$
$$- \psi_V (\pi D + Sa) \tag{4.19}$$

Onde

$$\psi_V = \frac{1}{8} f_V \left(\frac{q_V^2}{\rho_V S_V^2} \right)$$
$$f_V = f_V (\Re e_V)$$
$$\Re e_V = \frac{4 q_V}{\wp_V \mu_V} \tag{4.20}$$

4.3.3.2 Permeado

$$\rho_L S_L\big|_z + q_L\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)\Bigg|_z = \rho_L S_L\big|_{z+\Delta z} + q_L\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)\Bigg|_{z+\Delta z} + \\ + S_L \Delta z \rho_L g sen\,\theta + \psi_L Sa\Delta z - q\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right) Sa\Delta z \tag{4.21}$$

Dividindo as equações por Δz e aplicando $\lim_{\Delta z \to 0}$

$$S_L \frac{dP_L}{dz} + \frac{1}{S_V}\frac{dq_L^2/\rho L}{dz} = -S_L \rho_L g sen\,\theta + q\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right) Sa - \\ - \psi_L Sa \tag{4.22}$$

onde

$$\psi_L = \frac{1}{8} f_L\left(\frac{q_L^2}{\rho_L S_L^2}\right) \\ f_L = f_L(\Re e_L) \\ \Re e_L = \frac{4 q_L}{\wp_L \mu_L} \tag{4.23}$$

$$\frac{d}{dz}\left(\frac{q_L^2}{\rho_L}\right) = \frac{2q_L}{\rho_L}\sum_k M_k \frac{dL_k}{dz} - \left(\frac{q_L}{\rho_L}\right)^2 \frac{d\rho_L}{dz} \tag{4.24}$$

Nas Equações (4.20) e (4.23) utiliza-se a Equação Generalizada de Churchill para o Fator de Atrito de Darcy (MEDEIROS, 2008). Nestas fórmulas deve-se entrar também com as rugosidades relativas das superfícies de contato com o fluido.

4.3.4 Balanço de Energia

4.3.4.1 Retentado

$$\left\{ \mathrm{H}_V + \frac{q_V}{2}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + q_V gh \right\}\Bigg|_z + \Omega_E(z)\pi D\Delta z(T_E - T_V) - \\ - \Omega(z)Sa\Delta z(T_V - T_L) - Sa\Delta z\sum_k N_k E_k^V = \left\{ \mathrm{H}_V + \frac{q_V}{2}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + q_V gh \right\}\Bigg|_{z+\Delta z} \tag{4.25}$$

onde

$$E_k^V = \overline{H}_k^V + \frac{M_k}{2}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + M_k gh \tag{4.26}$$

Dividindo as equações por Δz e aplicando $\lim_{\Delta z \to 0}$

$$\frac{d}{dz}\left(\mathrm{H}_V + \frac{q_V}{2}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + q_V gh \right) = \Omega_E(z)\pi D(T_E - T_V) - \\ - \Omega(z)Sa(T_V - T_L) - Sa\sum_k N_k E_k^V \tag{4.27}$$

4.3.4.2 Permeado

$$\left\{ \mathrm{H}_L + \frac{q_L}{2}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2 + q_L gh \right\}\Bigg|_z + \Omega(z)Sa\Delta z(T_V - T_L) + Sa\Delta z\sum_k N_k E_k^V = \\ \left\{ \mathrm{H}_L + \frac{q_L}{2}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2 + q_L gh \right\}\Bigg|_{z+\Delta z} \tag{4.28}$$

onde

$$E_k^V = \overline{H}_k^V + \frac{M_k}{2}\left(\frac{q_V}{\rho_V S_V}\right)^2 + M_k gh \tag{4.29}$$

Dividindo as equações por Δz e aplicando $\lim_{\Delta z \to 0}$

$$\frac{d}{dz}\left(\mathrm{H}_L + \frac{q_L}{2}\left(\frac{q_L}{\rho_L S_L}\right)^2 + q_L gh\right) = \Omega(z) Sa(T_V - T_L) + Sa\sum_k N_k E_k^V \tag{4.30}$$

4.3.5 Equilíbrio Químico e de Fases no Permeado

O permeado é suposto bifásico com Equilíbrio Químico na conversão de gases ácidos. As Equações Químicas válidas dependem das aminas presentes. A Figura 4.2 ilustra os processos que ocorrem dentro de um fibra-oca.

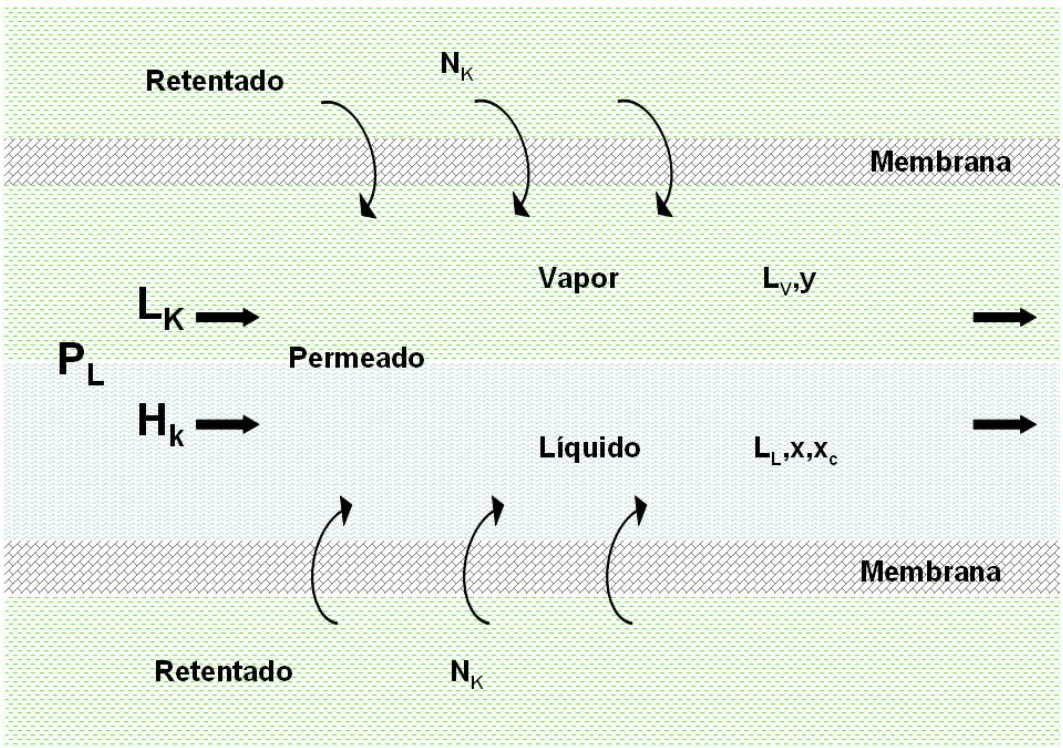


Figura 4. 2 Processo dentro de um Fibra-oca

Tabela 4. 1 Definições

Espécies reais	CO_2, CH_4, H_2O, MEA, MDEA, etc.
Espécies complexas	CO_2H_2OMEA, CO_2H_2OMDEA.
Índice k	Espécies reais (k=1,...,nr)
Índice j	Espécies_complexas(j=1,...,nc)
Nº de reações químicas independentes	nc

4.3.5.1 Reações Químicas

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} + MEA_{(g)} \xleftrightarrow{k_1} CO_2.H_2O.MEA_{(l)} \tag{4.31}$$

$$CO_{2(g)} + H_2O_{(g)} + MDEA_{(g)} \xleftrightarrow{k_2} CO_2.H_2O.MDEA_{(l)} \tag{4.32}$$

4.3.5.2 Matrizes Estequiométricas

$\underline{\underline{\Xi}}$ = Matriz Estequiométrica de espécies reais ($n_R \times n_c$)

$\underline{\underline{\Xi}}_c$ = Matriz Estequiométrica de complexos ($n_c \times n_c$)

Produtos com coeficiente estequiométrico >0
Reagentes com coeficiente estequiométrico <0

4.3.5.3 Características das Espécies

Tabela 4. 2 Características das Espécies Químicas

Reais	Participam do ELV + EQ Estado de Referência: Gás Ideal, T, 1 bar
Complexos	Não voláteis; só afetam EQ Estado de Referência: Líquido Puro, T, 1 bar

4.3.5.4 Mudanças de Variáveis para ELV-EQ

$$\begin{aligned} \underline{y} &= \exp(\Theta_y) \backslash \Theta_y \in (-\infty, \infty) \Rightarrow \underline{y} \geq \underline{0} \\ \underline{x} &= \exp(\Theta_x) \backslash \Theta_x \in (-\infty, \infty) \Rightarrow \underline{x} \geq \underline{0} \\ \underline{x_c} &= \exp(\Theta_{x_c}) \backslash \Theta_{x_c} \in (-\infty, \infty) \Rightarrow \underline{x_c} \geq \underline{0} \end{aligned} \tag{4.33}$$

4.3.5.5 Vetor de Variáveis de Estado para ELV-EQ

$$\underline{E}^t = \begin{bmatrix} \underline{\Theta}_x^t & \underline{\Theta}_y^t & \underline{\Theta}_c^t & \underline{\eta}^t & L_L & L_V & T \end{bmatrix}$$

(tamanho $2n_c + 2n_r + 3$)

4.3.5.6 Vetor de Especificações de Estado para ELV-EQ

$$\underline{U}^t = \left[P_L \quad \mathrm{H}_L \quad \underline{L}^t \right]$$

onde $\underline{L} = \begin{bmatrix} L_1 \\ \vdots \\ L_{n_r} \end{bmatrix}$

(tamanho $n_r + 2$)

4.3.5.7 Sistema de Equações ELV-EQ

$$\underline{F}\left(\underline{E}, \underline{U}\right) = \underline{0}$$

Onde

$$\underline{F} : \left(2n_r + 2n_c + 3\right) \times 1$$
$$\underline{E} : \left(2n_r + 2n_c + 3\right) \times 1$$
$$\underline{U} : \left(n_r + 2\right) \times 1$$

Balanço de Massa dos Componentes Reais

$$\underset{n_R \times 1}{L_L \underline{x} + L_V \underline{y} - \underline{L} - \underline{\underline{\Xi}}\underline{\eta} = \underline{0}} \tag{4.34}$$

Balanço de Massa dos Complexos

$$\underset{n_c \times 1}{L_L \underline{x}_c - \underline{\underline{\Xi}}\underline{\eta} = \underline{0}} \tag{4.35}$$

Normalização no Líquido

$$\underset{1 \times 1}{\underline{1}^t \underline{x} + \underline{1}^t \underline{x}_c - 1 = \underline{0}} \tag{4.36}$$

Normalização no Vapor

$$\underset{1 \times 1}{\underline{1}^t \underline{y} - 1 = \underline{0}} \tag{4.37}$$

ELV Reais

$$\underset{n_R \times 1}{\ln \underline{\hat{\phi}}^{L_V} + \ln \underline{y} - \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L} + \ln \underline{x} = \underline{0}} \tag{4.38}$$

Equilíbrio Químico

$$\underset{n_c \times 1}{\ln \underline{x}_c - \ln \mathrm{K} + \underline{\underline{\Xi}}^t \ln \underline{x} + \underline{\underline{\Xi}}^t \ln P_L \underline{\hat{\phi}}^{L_L} = \underline{0}} \tag{4.39}$$

Balanço de Energia

$$\underset{1 \times 1}{L_L \overline{H}_{L_L} + L_L \overline{H}_{L_V} - \mathrm{H}_L = 0} \tag{4.40}$$

Total: $(2n_r + 2n_c + 3) \times 1$

4.3.5.8 Sistema de Equação ELV-EQ com mudanças de variáveis

$$\begin{aligned}
&L_L \exp(\underline{\Theta}_x) + L_V \exp(\underline{\Theta}_y) - \underline{L} - \underline{\underline{\Xi}}\underline{\eta} = \underline{0} \\
&L_L \exp(\underline{\Theta}_c) - \underline{\underline{\Xi}}_c \underline{\eta} = \underline{0} \\
&\underline{1}^t \exp(\underline{\Theta}_x) + \underline{1}^t \exp(\underline{\Theta}_c) - 1 = 0 \\
&\underline{1}^t \exp(\underline{\Theta}_y) - 1 = 0 \\
&\ln \underline{\hat{\phi}}^{L_V} + \underline{\Theta}_y - \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L} - \underline{\Theta}_x = \underline{0} \\
&\underline{\Theta}_c - \ln \mathrm{K} + \underline{\underline{\Xi}}^t \underline{\Theta}_x + \underline{\underline{\Xi}}^t \ln P_L \underline{\hat{\phi}}^{L_L} = \underline{0} \\
&L_L \overline{H}_{L_L} + L_V \overline{H}_{L_V} - \mathrm{H}_L = 0
\end{aligned} \tag{4.41}$$

ou

$$\underline{F}(\underline{E}, \underline{U}) = \underline{0}$$

onde

$$\underline{\mathrm{E}} = \begin{bmatrix} \underline{\Theta}_x \\ \underline{\Theta}_y \\ \underline{\Theta}_c \\ \underline{\eta} \\ L_L \\ L_V \\ T_L \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \underline{U} = \begin{bmatrix} P_L \\ \mathrm{H}_L \\ \underline{L} \end{bmatrix}$$

Total de variáveis: $(2n_r + 2n_c + 3)$
Total de equações: $(2n_r + 2n_c + 3)$

4.3.5.9 Matrizes Jacobianas do Sistema ELV-EQ

$\underline{\underline{J}}_E = \left[\underline{\nabla}_E \underline{F}^t\right]^t$: Jacobiana com variáveis de Estado

$$\underline{\underline{J}}_E = \left[\left[\underline{\nabla}_{\Theta_x} \underline{F}^t\right]^t \left[\underline{\nabla}_{\Theta_y} \underline{F}^t\right]^t \quad \left[\underline{\nabla}_{\Theta_c} \underline{F}^t\right]^t \quad \left[\underline{\nabla}_y \underline{F}^t\right]^t \quad \frac{\partial F}{\partial L_L} \quad \frac{\partial F}{\partial L_V} \quad \frac{\partial F}{\partial T_L}\right] \tag{4.42}$$

$(2n_r + 2n_c + 3) \times (2n_r + 2n_c + 3)$

$\underline{\underline{J}}_U = \left[\underline{\nabla}_U \underline{F}^t\right]^t$: Jacobiana com especificações

$$\underline{\underline{J}}_U = \left[\frac{\partial \underline{F}}{\partial P_L} \quad \frac{\partial \underline{F}}{\partial \mathrm{H}_L} \quad \left[\underline{\nabla}_L \underline{F}^t\right]^t\right] \tag{4.43}$$

$(2n_r + 2n_c + 3) \times (n_r + 2)$

Tem-se

$$d\underline{F} = \left[\underline{\nabla}_E \underline{F}^t\right]^t d\underline{E} + \left[\underline{\nabla}_U \underline{F}^t\right]^t d\underline{U} = \underline{0} \tag{4.44}$$

Logo

$$d\underline{E} = -\left(\left[\underline{\nabla}_E \underline{F}^t\right]^t\right)^{-1}\left[\underline{\nabla}_U \underline{F}^t\right]^t d\underline{U}$$

$$d\underline{E} = \left[\underline{\nabla}_U \underline{E}^t\right]^t d\underline{U} \Rightarrow \left[\underline{\nabla}_U \underline{E}^t\right]^t = -\left(\left[\underline{\nabla}_E \underline{F}^t\right]^t\right)^{-1}\left[\underline{\nabla}_U \underline{F}^t\right]^t \tag{4.45}$$

4.3.5.10 Jacobianas de Variáveis de Estado com especificações

$$\underline{\underline{J}}_{E/U} = \left[\underline{\nabla}_U \underline{E}^t\right]^t$$

$$\underline{\underline{J}}_{E/U} = -\left(\left[\underline{\nabla}_E \underline{F}^t\right]^t\right)^{-1}\left[\underline{\nabla}_U \underline{F}^t\right]^t$$

$$\underline{\underline{J}}_{E/U} = -\underline{\underline{J}}_E^{-1}\underline{\underline{J}}_U \tag{4.46}$$

$$(2n_r + 2n_c + 3)\times(n_r + 2)$$

Exemplos

$$\left(\frac{\partial T_L}{\partial \mathrm{H}_L}\right)_{P_L,\underline{L}} = J_{E/U} \quad (2n_r + 2n_c + 3{,}2)$$

$$\left(\frac{\partial \underline{\eta}}{\partial \mathrm{H}_L}\right)_{P_L,\underline{L}} = J_{E/U} \quad (2n_r + n_c + 1 : 2n_r + 2n_c{,}2)$$

$$\left(\frac{\partial L_L}{\partial \mathrm{H}_L}\right)_{P_L,\underline{L}} = J_{E/U} \quad (2n_r + 2n_c + 1{,}2)$$

4.3.5.11 Termos de Jacobianas $\underline{\underline{J}}_E$ e $\underline{\underline{J}}_U$

$$\left[\underline{\nabla}_{\Theta_x} \underline{F}^t\right]^t = \begin{bmatrix} L_L \underline{\underline{diag}}(\underline{x}) \\ \underline{\underline{0}} \\ \underline{x}^t \\ \underline{0}^t \\ -\underline{\underline{I}} - \left[\underline{\nabla}_x \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L{}^t}\right]^t \underline{\underline{diag}}(\underline{x}) \\ \underline{\underline{\Xi}}^t \left(\underline{\underline{I}} + \left[\underline{\nabla}_x \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L{}^t}\right]^t \underline{\underline{diag}}(\underline{x})\right) \\ L_L \left[\underline{\nabla}_x \overline{H}_{L_L}\right]^t \underline{\underline{diag}}(\underline{x}) \end{bmatrix} \tag{4.47}$$

$$\left[\underline{\nabla}_{\Theta_y} \underline{F}^t\right]^t = \begin{bmatrix} L_V \underline{\underline{diag}}(\underline{y}) \\ \underline{\underline{0}} \\ \underline{0}^t \\ \underline{y}^t \\ \underline{\underline{I}} + \left[\underline{\nabla}_y \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_V{}^t}\right]^t \underline{\underline{diag}}(\underline{y}) \\ \underline{\underline{0}} \\ L_V \left[\underline{\nabla}_y \overline{H}_{L_V}\right]^t \underline{\underline{diag}}(\underline{y}) \end{bmatrix} \tag{4.48}$$

$$\left[\underline{\nabla}_{\Theta_c} \underline{F}^t\right]^t = \begin{bmatrix} \underline{\underline{0}} \\ L_L \underline{\underline{diag}}\left(\underline{x}_c\right) \\ \underline{x}_c{}^t \\ \underline{0}^t \\ -\left[\underline{\nabla}_{x_c} \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L{}^t}\right]^t \underline{\underline{diag}}(\underline{x}_c) \\ \underline{\underline{I}} + \Xi^t \left[\nabla_{x_c} \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L{}^t}\right]^t diag\left(x_c\right) \\ L_L \left[\underline{\nabla}_{x_c} \overline{H}_{L_L}\right]^t \underline{\underline{diag}}(\underline{x}_c) \end{bmatrix} \tag{4.49}$$

$$\left[\underline{\nabla}_{\eta}\,\underline{F}^{t}\right]^{t} = \begin{bmatrix} -\underline{\underline{\Xi}} \\ -\underline{\underline{\Xi}}_{c} \\ \underline{0}^{t} \\ \underline{0}^{t} \\ \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} \\ \underline{0}^{t} \end{bmatrix} \tag{4.50}$$

$$\frac{\partial \underline{F}}{\partial L_L} = \begin{bmatrix} \underline{x} \\ \underline{x_c} \\ 0 \\ 0 \\ \underline{0} \\ \underline{0} \\ \overline{H}_{L_L} \end{bmatrix} \tag{4.51}$$

$$\frac{\partial \underline{F}}{\partial L_V} = \begin{bmatrix} \underline{y} \\ \underline{0} \\ 0 \\ 0 \\ \underline{0} \\ \underline{0} \\ \overline{H}_{L_V} \end{bmatrix} \tag{4.52}$$

$$\frac{\partial \underline{F}}{\partial T_L} = \begin{bmatrix} \underline{0} \\ \underline{0} \\ 0 \\ 0 \\ \dfrac{\partial \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_V}}{\partial T_L} - \dfrac{\partial \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L}}{\partial T_L} \\ -\dfrac{\partial \ln \underline{\mathrm{K}}}{\partial T_L} + \underline{\underline{\Xi}}^t \dfrac{\partial \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L}}{\partial T_L} \\ L_L \overline{Cp}_{L_L} + L_V \overline{Cp}_{L_V} \end{bmatrix} \tag{4.53}$$

$$\frac{\partial \underline{F}}{\partial P_L} = \begin{bmatrix} \underline{0} \\ \underline{0} \\ 0 \\ 0 \\ \dfrac{\partial \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_V}}{\partial P_L} - \dfrac{\partial \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L}}{\partial P_L} \\ \underline{\underline{\Xi}}^t \dfrac{\partial \ln \underline{\hat{\phi}}^{L_L}}{\partial P_L} + \left(\underline{\underline{\Xi}}^t \underline{1}\right)\left(1/P_L\right) \\ L_L \dfrac{\partial \overline{H}_{L_L}}{\partial P_L} + L_V \dfrac{\partial \overline{H}_{L_V}}{\partial P_L} \end{bmatrix} \tag{4.54}$$

$$\frac{\partial \underline{F}}{\partial H_V} = \begin{bmatrix} \underline{0} \\ \underline{0} \\ 0 \\ 0 \\ \underline{0} \\ \underline{0} \\ -1 \end{bmatrix} \tag{4.55}$$

$$\left[\underline{\nabla}_L \underline{F}^t\right]^t = \begin{bmatrix} -\underline{\underline{I}} \\ \underline{\underline{0}} \\ \underline{0}^t \\ \underline{0}^t \\ \underline{\underline{0}} \\ \underline{\underline{0}} \\ \underline{0}^t \end{bmatrix} \tag{4.56}$$

4.3.6 Expressões Finais do Modelo de Contactor em variáveis

$$T_V, P_V, \underline{V}, T_L, P_L, \underline{L}$$

4.3.6.1 Balanço de Massa para Reais

$$\frac{dV_k}{dz} = -SaN_k \tag{4.57}$$

$$\frac{dL_k}{dz} = SaN_k \tag{4.58}$$

4.3.6.2 Balanço de Momentum

<u>*Retentado (Fase V)*</u>

$$\begin{aligned} &\Gamma_{T_V}\lambda_V^2\left(\frac{dT_V}{dz}\right) + \left\{\Gamma_{P_V}\lambda_V^2 - 1\right\}\frac{dP_V}{dz} + \sum_k^{n_r}\left\{\Gamma_{V_k}\lambda_V^2\right\}\frac{dV_k}{dz} = \\ &\rho_V g sen\,\theta - \left(\frac{\lambda_V}{S_V}\right)qSa + \psi_V\left(\frac{\pi D + Sa}{S_V}\right) \end{aligned} \tag{4.59}$$

onde

$$\Gamma_{T_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial T_V}\right)_{P_V, \underline{V}}$$
$$\Gamma_{P_V} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial P_V}\right)_{T_V, \underline{V}} \qquad (4.60)$$
$$\Gamma_{V_k} = \left(\frac{\partial \rho_V}{\partial V_k}\right)_{P_V, T_V, V_{j \neq k}}$$

$$\lambda_V = \frac{q_V}{\rho_V S_V}$$
$$\psi_V = \frac{1}{8} f_V \rho_V \lambda_V^2$$
$$f_V = f_V(\Re e_V) \qquad (4.61)$$
$$\Re e_V = \frac{4 q_V}{\wp_V \mu_V}$$

Permeado(Fase L)

$$\Gamma_{T_L} \lambda_L^2 \left(\frac{dT_L}{dz}\right) + \left\{\Gamma_{P_L} \lambda_L^2 - 1\right\} \frac{dP_L}{dz} + \sum_k \left\{\Gamma_{L_k} \lambda_L^2\right\} \frac{dL_k}{dz} =$$
$$\rho_L g sen\theta + \left(\frac{\lambda_L}{S_L}\right) qSa + \psi_L \left(\frac{Sa}{S_L}\right) + \left(\frac{\lambda_L - \lambda_V}{S_L}\right) qSa \qquad (4.62)$$

onde

$$\Gamma_{T_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial T_L}\right)_{P_L, \underline{L}}$$
$$\Gamma_{P_L} = \left(\frac{\partial \rho_L}{\partial P_L}\right)_{T_L, \underline{L}}$$
$$\Gamma_{L_k} = \left(\frac{\partial \rho L}{\partial L_k}\right)_{P_L, T_L, L_{j \neq k}}$$

(4.63)

$$\begin{aligned}
\lambda_L &= \frac{q_L}{\rho_L S_L} \\
\psi_L &= \frac{1}{8} f_L \rho_L \lambda_L^2 \\
f_L &= f_L(\Re e_L) \\
\Re e_L &= \frac{4 q_L}{\wp_L \mu_L}
\end{aligned} \tag{4.64}$$

4.3.6.3 Balanço de Energia

<u>*Retentado (Fase V)*</u>

$$\begin{aligned}
&\left\{\frac{\rho_V \overline{Cp}^V}{M_V} - \Gamma_{T_V}\lambda_V^2\right\}\frac{dT_V}{dz} + \left\{1 + \frac{T_V}{\rho_V}\Gamma_{T_V} - \Gamma_{P_V}\lambda_V^2\right\}\frac{dP_V}{dz} - \sum_k^{n_r}\left\{\Gamma_{V_k}\lambda_V^2\right\}\frac{dV_k}{dz} = \\
&\left(\frac{\lambda_V}{S_V}\right)qSa - \rho_V g sen\theta + \frac{\Omega_E \pi D \rho_V}{q_V}(T_E - T_V) - \left(\frac{\Omega Sa \rho_V}{q_V}\right)(T_V - T_L)
\end{aligned} \tag{4.65}$$

<u>*Permeado (Fase L)*</u>

$$\begin{aligned}
&\left\{\frac{\rho_L \overline{Cp}^L}{M_L} - \Gamma_{T_L}\lambda_L^2\right\}\frac{dT_L}{dz} + \left\{1 + \frac{T_L}{\rho_L}\Gamma_{T_L} - \Gamma_{P_L}\lambda_L^2\right\}\frac{dP_L}{dz} - \sum_k\left\{\Gamma_{L_k}\lambda_L^2\right\}\frac{dL_k}{dz} = \\
&-\left(\frac{\lambda_L}{S_L}\right)qSa - \rho_L g sen\theta + \left(\frac{\Omega Sa \rho_L}{q_L}\right)(T_V - T_L) + \left(\frac{Sa \rho_L}{q_L}\right)\sum_k N_k\left(E_k^V - E_k^L\right)
\end{aligned} \tag{4.66}$$

4.3.7 Estimação de Constantes de Equilíbrio de Formação de Complexos

Para o presente trabalho, as Constantes de Equilíbrio de Formação de Complexos foram ajustadas, utilizando a mesma metodologia adotada por Barbosa em 2004. O reajuste destas constantes se dá a melhorias tanto nos métodos numérico envolvidos na programação, como no próprio software Matlab, que tem se tornado mais robusto a cada versão.

Barbosa (2004) utiliza o Critério de Máxima Verossimilhança para estimar as Constantes de Equilíbrio das reações de formação de complexos $CO_2.MEA.H_2O$ e $CO_2.MDEA.H_2O$ em fase líquida em temperaturas especificadas, sequencialmente, uma temperatura por vez. Em cada uma destas estimações, os dados utilizados pertenciam a experimentos na temperatura em questão.

Para cada temperatura o autor utilizou o processo descrito a seguir para a estimação de Constantes de Equilíbrio. As variáveis e símbolos utilizadas por Barbosa (2004) são:

Tabela 4. 3 Variáveis e Símbolos utlizados por Barbosa (2004)

Símbolo	Variável	dimensão
$\underline{z}_i$	Valores de observações do experimento i	$n_z \times 1$
$\underline{Z}_i, \hat{\underline{Z}}_i$	Valores corretos e estimados para o experimento i, respectivamente	$n_z \times 1$
$\underline{\theta}, \hat{\underline{\theta}}$	Valores corretos e estimados de parâmetros, respectivamente	$n_F \times 1$
$\underline{F}$	Restrições a serem atendidas por $\underline{Z}_i$ e $\underline{\theta}$	$n_F \times 1$
σ_ε^2	variância fundamental	
$\underline{\underline{W}}_i$	Matriz diagonal conhecida para variâncias de observações do exp. i	$n_z \times n_z$
N_E	Número de experimentos	
$\underline{\underline{z}}$	Matriz de observações experimentais	$n_z \times N_E$
FD	Função densidade de probabilidade	

Admitiram-se as seguintes hipóteses de cunho estatístico:

- Observações (*k=1..Nz*) de cada experimento *i* (P_i^{sat}) são independentes e seguem distribuição normal ao redor dos respectivos valores ($Z_{i,k}$) corretos. Assim P_i^{sat} onde $\ln P^{sat}$ é a variância experimental da observação *k* no experimento *i*. A função densidade de probabilidade associada é dada por (4.67). A independência entre observações de cada experimento permite escrever (4.68), a qual implica em (4.69), onde $\underline{\underline{R}}_i$ é a matriz de variâncias-covariâncias das observações do experimento i. Substituindo-se $\underline{\underline{R}}_i = \sigma_\varepsilon^2 \cdot \underline{\underline{W}}_i^{-1}$ em (4.69), obtém-se a expressão (4.70) para a Função Densidade de Observações do experimento i.

$$\mathrm{FD}\left(z_{i,k}\right)=\mathrm{N}\left(\mathrm{Z}_{i,k},\sigma_{i,k}^{2}\right)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\frac{1}{\sqrt{\sigma_{i,k}^{2}}}\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\left(z_{i,k}-Z_{i,k}\right)^{2}}{\sigma_{i,k}^{2}}\right) \tag{4.67}$$

$$\mathrm{FD}\left(\underline{z}_{i}\right)=\prod_{\mathrm{k}=1}^{n_Z}\mathrm{FD}\left(z_{i,k}\right) \tag{4.68}$$

$$\mathrm{FD}\left(\underline{z}_{i}\right)=\frac{1}{\left(2\pi\right)^{\mathrm{n_Z}/2}\cdot\left(\det\left(\underline{\underline{\mathrm{R}}}_{\mathrm{i}}\right)\right)^{1/2}}\cdot\exp\left(-\frac{1}{2}\left(\underline{z}_{i}-\underline{Z}_{i}\right)^{\mathrm{t}}.\underline{\underline{\mathrm{R}}}_{\mathrm{i}}^{-1}.\left(\underline{z}_{i}-\underline{Z}_{i}\right)\right) \tag{4.69}$$

$$\underline{\underline{R}}_{i}=\underline{\underline{COV}}\left(\underline{z}_{i}\right)=\sigma_{\varepsilon}^{2}\cdot\underline{\underline{W}}_{i}^{-1}=\begin{bmatrix}\sigma_{T}^{2} & 0 & \dots & 0\\ 0 & \sigma_{P_{S_1}}^{2} & \dots & 0\\ . & . & \dots & .\\ 0 & 0 & \dots & \sigma_{L}^{2}\end{bmatrix}$$

$$\mathrm{FD}\left(\underline{z}_{i}\right)=\frac{\sqrt{\det\left(\underline{\underline{W}}_{i}\right)}}{\left(2\pi\cdot\sigma_{\varepsilon}^{2}\right)^{\mathrm{n_Z}/2}}\cdot\exp\left(-\frac{1}{2\sigma_{\varepsilon}^{2}}\left(\underline{z}_{i}-\underline{Z}_{i}\right)^{\mathrm{t}}.\underline{\underline{W}}_{i}.\left(\underline{z}_{i}-\underline{Z}_{i}\right)\right) \tag{4.70}$$

- O erro em cada observação do experimento i ($\varepsilon_{\ell k}=z_{\ell k}-\phi_{\ell k}$) é escrito como $\varepsilon_{\ell k}=\varepsilon\sqrt{w_{\ell\ell k}}$, onde $\ln K$ representa um erro aleatório fundamental com variância $\ln K_{i}^{(l)}$, e $\ln P^{sat}$ é a k-ésima posição diagonal em $\ln K_{i}^{(g)}$, significando o inverso da variância experimental característica da medida.

- Experimentos são independentes entre si:

$$\mathrm{FD}\left(\underline{\underline{z}}\right)=\prod_{i=1}^{N_E}\mathrm{FD}\left(\underline{z}_{i}\right) \tag{4.71}$$

A partir destas hipóteses, o problema corresponde a estimar os valores de $\underline{\hat{Z}}_{i}$ e $\underline{\hat{\theta}}$ de modo a maximizar a função verossimilhança global (L) da massa experimental da temperatura em questão. Esta função é criada, por sua vez, a partir de $\mathrm{FD}\left(\underline{z}_{i}\right)$ pela inserção de $\underline{\hat{Z}}_{i}$ no lugar de $\underline{\hat{z}}_{k}$, sob as restrições $\underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_{i},\underline{\hat{\theta}}\right)$. A função verossimilhança do experimento i é dada em (4.72). A função verossimilhança global é dada em (4.73) pelo

produto das respectivas funções de cada experimento. O critério de estimação é apresentado em (4.74). Este critério equivale à resolução do problema de minimização (4.75).

$$L\left(\underline{z}_i,\hat{\underline{Z}}_i\right)=\frac{\sqrt{\det\left(\underline{\underline{W}}_i\right)}}{\left(2\pi\cdot\sigma_\varepsilon^2\right)^{n_Z/2}}\cdot\exp\left(-\frac{1}{2\sigma_\varepsilon^2}\left(\underline{z}_i-\hat{\underline{Z}}_i\right)^t.\underline{\underline{W}}_i.\left(\underline{z}_i-\hat{\underline{Z}}_i\right)\right) \tag{4.72}$$

$$L=\prod_{i=1}^{N_E}L\left(\underline{z}_i,\hat{\underline{Z}}_i\right) \tag{4.73}$$

$$\underset{\left\{\hat{\underline{Z}}_i,\hat{\underline{\theta}}\right\}}{Max}\ \ln L \quad sob \quad \underline{F}\left(\hat{\underline{Z}}_i,\hat{\underline{\theta}}\right)=\underline{0}\ ,\ \mathrm{i}=1..\mathrm{N_E} \tag{4.74}$$

$$\underset{\left\{\hat{\underline{Z}}_i,\hat{\underline{\theta}}\right\}}{Min}\ \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_E}\left(\hat{\underline{Z}}_i-\underline{z}_i\right)^t.\underline{\underline{W}}_i.\left(\hat{\underline{Z}}_i-\underline{z}_i\right) \quad sob \quad \underline{F}\left(\hat{\underline{Z}}_i,\hat{\underline{\theta}}\right)=\underline{0}\ ,\ \mathrm{i}=1..\mathrm{N_E} \tag{4.75}$$

O problema (4.75) implica ponto estacionário da função Lagrangeana (4.76), onde $\underline{\lambda}_\mathrm{k}$ é o vetor de multiplicadores de Lagrange das restrições do experimento i. O ponto estacionário de (4.75) corresponde às Eqs. (4.76) a (4.79). Matrizes jacobianas das restrições são simbolizadas em (4.80).

$$\Lambda=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_E}\left(\hat{\underline{Z}}_i-\underline{z}_i\right)^t.\underline{\underline{W}}_i.\left(\hat{\underline{Z}}_i-\underline{z}_i\right)+\sum_{i=1}^{N_E}\underline{\lambda}_i^t\cdot\underline{F}\left(\hat{\underline{Z}}_i,\hat{\underline{\theta}}\right) \tag{4.76}$$

$$\sum_{i=1}^{N_E}\underline{\underline{J}}_i^t\cdot\underline{\lambda}_i=\underline{0} \qquad (i=1..\ N_E) \tag{4.77}$$

$$\underline{\underline{W}}_i.\left(\hat{\underline{Z}}_i-\underline{z}_i\right)+\underline{\underline{H}}_i^t\cdot\underline{\lambda}_i=\underline{0} \qquad (\mathrm{i}=1..\ N_E) \tag{4.78}$$

$$\underline{F}_i\equiv\underline{F}\left(\hat{\underline{Z}}_i,\hat{\underline{\theta}}\right)=\underline{0} \qquad (\mathrm{i}=1..\ N_E) \tag{4.79}$$

$$\underline{\underline{J}}_i \equiv \left[\underline{\nabla}_{\hat{\theta}} \underline{F}^t_i\right]^t$$

$$\underline{\underline{H}}_i \equiv \left[\underline{\nabla}_{\hat{z}_i} \underline{F}^t_i\right]^t \tag{4.80}$$

Este sistema é resolvido pelo Método Gauss-Newton, com sucessivas linearizações de (4.79) sobre estimativas $\underline{\hat{Z}}_i^{(m)}$, $\underline{\hat{\theta}}^{(m)}$ conforme mostrado em (4.81).

$$\underline{F}_i \cong \underline{F}_i^{(m)} + \underline{\underline{J}}_i\left(\underline{\hat{\theta}} - \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right) + \underline{\underline{H}}_i\left(\underline{\hat{Z}}_i - \underline{\hat{Z}}_i^{(m)}\right) \tag{4.81}$$

As matrizes jacobianas $\underline{\underline{J}}_i$ e $\underline{\underline{H}}_i$ são recalculadas sucessivamente à medida que o ponto base $\underline{\hat{Z}}_i^{(m)}$, $\underline{\hat{\theta}}^{(m)}$ é deslocado ao longo da busca.

As equações (4.81) inseridas no lugar de (4.79) convertem o sistema (4.77) a (4.79) em linear, permitindo sua resolução para determinação de novas estimativas de $\underline{\hat{Z}}_i$ e $\underline{F}_k(\underline{\hat{\theta}}) \cong \underline{F}_k(\underline{\hat{\theta}}^u) + \underline{\underline{f}}_k \cdot \Delta\underline{\hat{\theta}}$. O sistema (4.77) a (4.79) é resolvido iterativamente, pelo algoritmo apresentado abaixo. Este algoritmo estimará o vetor de parâmetros $\underline{\hat{\theta}}$ correspondendo a valores de Constantes de Equilíbrio de formação de complexos na temperatura selecionada.

Há que se lembrar que as Constantes assim estimadas corresponderão à escolha de Estados de Referência do tipo (l) para a formação dos complexos, i.e Líquidos Puros Saturados em T.

4.3.7.1 Algoritmo de Estimação Não Linear Implícita e Isotérmica para Constantes de Equilíbrio

1) Inicialização do algoritmo e definição de estimativas iniciais:

$\underline{\hat{\theta}}^{(0)}$; $\underline{\hat{Z}}_i^{(0)} = \underline{z}_i$, (i=1.. N_E); tolerância: $TOL = 10^{-6}$; contador de iteração m = 0;

2) Calcular $\underline{F}_i^{(m)} = \underline{F}\left(\underline{\hat{Z}}_i^{(m)}, \underline{\hat{\theta}}^{(m)}\right)$, $\underline{\underline{J}}_i$, $\underline{\underline{H}}_i$ (i=1.. N_E)

3) Calcular $\underline{\underline{\Omega}}_i = \left[\underline{\underline{H}}_i \underline{\underline{W}}_i^{-1} \underline{\underline{H}}_i^{\,t}\right]^{-1}$ (i=1.. N_E)

4) Calcular $\underline{\underline{\Xi}} = \sum_{i=1}^{N_E} \underline{\underline{J}}_i^{\,t} \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \cdot \underline{\underline{J}}_i$

5) Calcular vetor de busca de parâmetros

$$\underline{S}^{(m)} = -\underline{\underline{\Xi}}^{-1}\left\{\sum_{i=1}^{N_E} \underline{\underline{J}}_i^{\,t} \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \cdot \left[\underline{F}_i^{(m)} + \underline{\underline{H}}_i \cdot \left(\underline{z}_i - \underline{\hat{Z}}_i^{(m)}\right)\right]\right\}$$

6) Calcular vetor de busca de variáveis do experimento i (i=1.. N_E)

$$\underline{SS}_i^{(m)} = -\underline{\underline{W}}_i^{-1} \cdot \underline{\underline{H}}_i^{\,t} \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \left[\underline{F}_i^{(m)} + \underline{\underline{J}}_i \cdot \underline{S}^{(m)}\right] + \left[\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{W}}_i^{-1} \cdot \underline{\underline{H}}_i^{\,t} \cdot \underline{\underline{\Omega}}_i \cdot \underline{\underline{H}}_i\right] \cdot \left(\underline{z}_i - \underline{\hat{Z}}_i^{(m)}\right)$$

7) Calcular $ERRO = \left\|\underline{S}^{(m)}\right\| + \sum_{i=1}^{N_E} \left\|\underline{SS}_i^{(m)}\right\|$

8) Atualizar estimativas com $t \in [0,1]$:

$\underline{\hat{\theta}}^{(m+1)} = \underline{\hat{\theta}}^{(m)} + t * \underline{S}^{(m)}$, $\underline{\hat{Z}}_i^{(m+1)} = \underline{\hat{Z}}_i^{(m)} + t * \underline{SS}_i^{(m)}$, (i=1.. N_E)

9) Se $ERRO > TOL$ $\rightarrow$ Atualizar contador $m = m + 1$ e voltar ao Passo **2**.

10) Fim. Solução obtida com $\underline{\hat{\theta}}^{(m+1)}$ e $\underline{\hat{Z}}_i^{(m+1)}$, (i=1.. N_E)

4.3.7.2 Resultados da Estimação de Constantes de Equilíbrio

As constantes de Equilíbrio estimadas pelo modelo de absorção de CO_2 em soluções aquosas de MEA e MDEA, para cada temperatura estudada, são consolidadas na Tabela 4.4.

Tabela 4. 4 Constantes de Equilíbrio

Constante de Equilíbrio	Temperatura de Estimação (K)			
	313	333	353	373
K_1 (CO_2+MEA)	1313.4799	55.712008	10.6222	1.55238
K_2 (CO_2+MDEA)	702899.09	8345.0419	57.26324	4.17989

Para correlacionar as Constantes de Equilíbrio com a temperatura, propôs-se um modelo de três parâmetros dado pela equação 4.82.

$$\ln(K_i) = A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \cdot \ln(T) \tag{4.82}$$

4.3.7.3 Regressão Linear para obtenção dos parâmetros de Equilíbrio

Pontos Experimentais : $i = 1 \ldots N$

Tabela 4. 5 Regressão Linear dos Parâmetros de Equilíbrio

x_i	Y_i ($\ln(k_i)$)	
	MEA+CO_2	MDEA+CO_2
313	7.180435	13.470622
333	4.020196	9.029423
353	2.362946	4.047659
373	0.439789	1.430285

A Equação 4.82 pode ser representada como

$$\hat{Y} = \underline{\underline{F}} \cdot \underline{\hat{\beta}} \tag{4.83}$$

Onde

$$\underline{\underline{F}} = \left[F_1(x) \quad F_2(x) \quad F_3(x)\right] \tag{4.84}$$

$$\underline{\hat{\beta}} = \left[\hat{A}_i \quad \hat{B}_i \quad \hat{C}_i\right]$$

e

$$\hat{Y} = \ln(k) \tag{4.85}$$

$$F_1 = 1 \tag{4.86a}$$

$$F_2 = \frac{1}{x} \tag{4.86b}$$

$$F_3 = \ln(x) \tag{4.86c}$$

Logo

$$\hat{Y}_i = \left[F_1(x_i) \quad F_2(x_i) \quad F_3(x_i)\right] \cdot \underline{\hat{\beta}} \tag{4.87}$$

Temos que

$$\hat{Y}^t = \underline{\hat{\beta}}^t \cdot \underline{\underline{F}}^t \tag{4.88}$$

$$\underline{\nabla}_{\hat{\beta}} \cdot \hat{Y}^t = \left[\underline{\nabla}_{\hat{\beta}} \cdot \underline{\hat{\beta}}^t\right] \cdot \underline{\underline{F}}^t = \underline{\underline{F}}^t \tag{4.89}$$

Como função objetivo

$$\Phi = \frac{1}{2} \cdot \left(\underline{\hat{Y}} - \underline{\hat{Y}}^E\right)^t \cdot \left(\underline{\hat{Y}} - \underline{\hat{Y}}^E\right) \tag{4.90}$$

Minimizando a função objetivo

$$\underset{\{\underline{\beta}\}}{Min} \; \Phi \qquad \underline{\nabla}_{\hat{\beta}} \Phi = \underline{0} \tag{4.91}$$

$$\left[\underline{\nabla}_{\hat{\beta}} \underline{\hat{Y}}^t\right]\left(\underline{\hat{Y}} - \underline{Y}^E\right) = \underline{0} \tag{4.92}$$

$$\underline{\underline{F}}^t \left(\underline{\underline{F}}\,\underline{\hat{\beta}} - \underline{Y}^E\right) = \underline{0} \tag{4.93}$$

$$\left[\underline{\underline{F}}^t \underline{\underline{F}}\right] \cdot \underline{\hat{\beta}} - \underline{\underline{F}}^t \cdot \underline{Y}^E = \underline{0} \tag{4.94}$$

Logo

$$\left[\underline{\underline{F}}^{t}\,\underline{\underline{F}}\right]\cdot\underline{\hat{\beta}} = \underline{\underline{F}}^{t}\cdot\underline{Y}^{E} \tag{4.95}$$

$$\underline{\hat{\beta}} = \left[\underline{\underline{F}}^{t}\,\underline{\underline{F}}\right]^{-1}\cdot\underline{\underline{F}}^{t}\cdot\underline{Y}^{E} \tag{4.96}$$

Dados para a elaboração de $\left[\underline{\underline{F}}^{t}\,\underline{\underline{F}}\right]^{-1}$ e de $\underline{\underline{F}}^{t}\cdot\underline{Y}^{E}$

Tabela 4. 6 Dados para a resolução dos parâmetros da reação do CO_2 + MEA

x_i	F_1	$F_2(1/x_i)$	$F_3(\ln(x_i))$	k_i	$Y_i(\ln(k_i))$
313	1	0.003194888	5.746203191	1313.479998	7.180435
333	1	0.003003003	5.80814249	55.712008	4.020196
353	1	0.002832861	5.866468057	10.622200	2.362946
373	1	0.002680965	5.92157842	1.552380	0.439789

Tabela 4. 7 Dados para a resolução dos parâmetros da reação do CO_2+MDEA

x_i	F_1	$F_2(1/x_i)$	$F_3(\ln(x_i))$	k_i	$Y_i(\ln(k_i))$
313	1	0.003194888	5.746203191	708299.099600	13.47062
333	1	0.003003003	5.80814249	8345.041900	9.029423
353	1	0.002832861	5.866468057	57.263240	4.047659
373	1	0.002680965	5.92157842	4.179890	1.430285

Resultados

Tabela 4. 8 Parâmetros da equação de cálculo das constantes de equilíbrio

	A	B	C
$\ln(k_1)$	-800.331809	51085.4307	112.1171871
$\ln(k_2)$	-857.695252	63723.5039	116.20798

Gráficos apresentando os ajustes gerados no Matlab

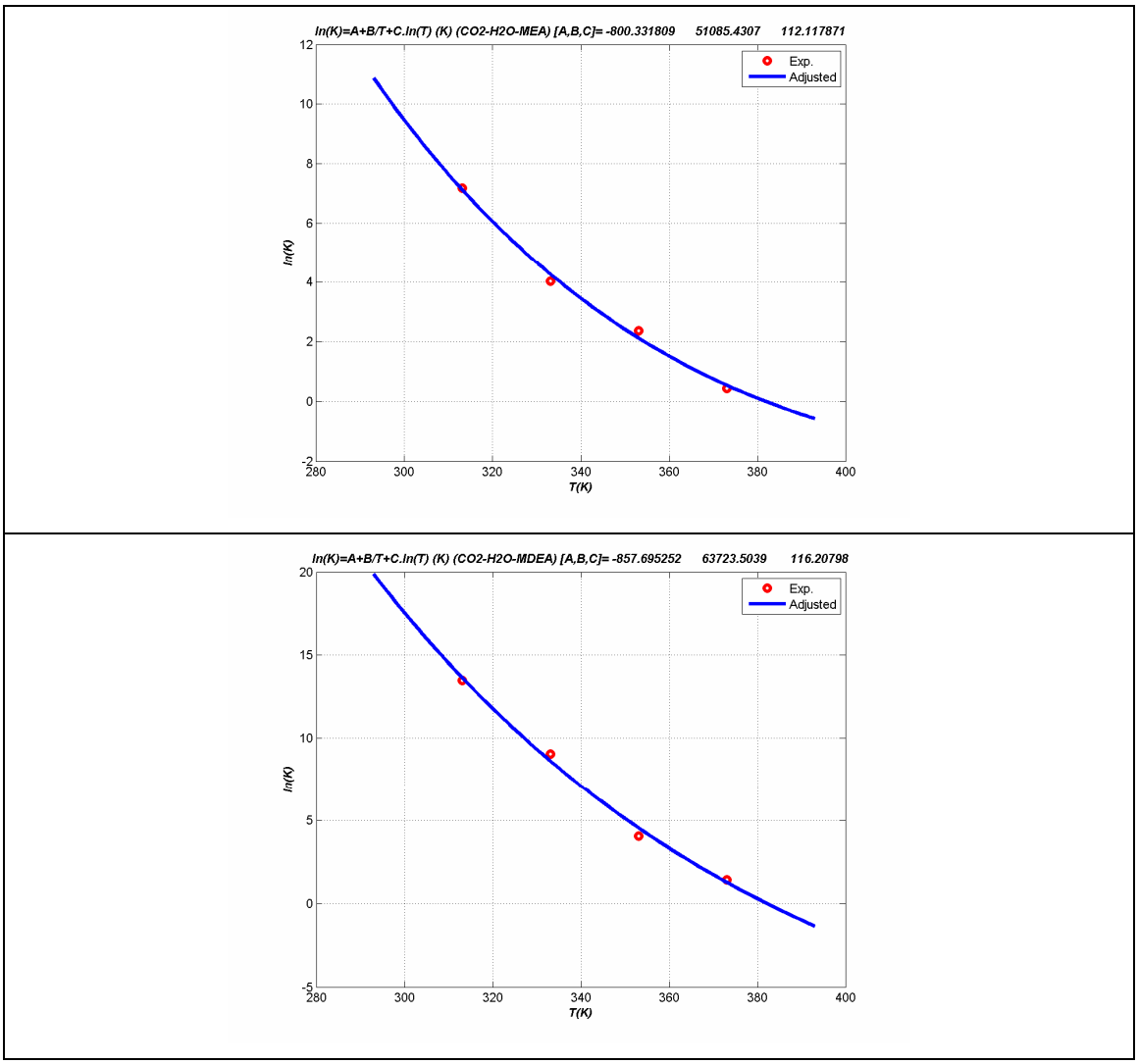


Figura 4. 3 Curvas das Equações de Constantes de Equilíbrio contra a Temperatura

4.3.7.4 Conversão de Estado de Referência

No trabalho de Barbosa (2004), as equações de equilíbrio químico de formação de complexos empregaram o Estado de Referência de Líquido Puro Saturado (l) em T. Para os reagentes, aplicou-se o Estado de Referência de Gás Ideal Puro (g) em T e P=1 bar, conforme reações abaixo.

$$CO_2(g) + H_2O(g) + MEA(g) \xleftrightarrow{K_1^{(l)}} CO_2 \cdot MEA \cdot H_2O(l)$$
$$CO_2(g) + H_2O(g) + MDEA(g) \xleftrightarrow{K_2^{(l)}} CO_2 \cdot MDEA \cdot H_2O(l)$$

(4.97)

A metodologia para a estimação das constantes de equilíbrio de formação dos complexos foi realizada a partir de dados isotérmicos de equilíbrio líquido-vapor no sistema CO_2, H_2O, MEA, MDEA. Conseqüentemente, não foi necessário o conhecimento de propriedades térmicas como C_P de gás ideal e entalpia padrão de formação de gás ideal ($\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$) para os compostos do problema, pois não havia observações experimentais relacionadas a efeitos térmicos.

Entretanto, para a modelagem de processos de absorção, como nos contactores, que não operam isotermicamente, os balanços de energia ao longo das mesmas são essenciais. Nesse contexto, o conhecimento de propriedades de formação de gás ideal ($\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$, $\overline{C}_P^{(g)}(T)$) das espécies presentes torna-se indispensável para o cálculo de entalpias de fase e aplicação em balanços de energia. Note-se que tanto entalpias de fases líquidas quanto as de fases vapor serão obtidas adicionando-se o termo de entalpia residual correspondente – gerado, via equação de estado tipo SRK, ao valor de entalpia de gás ideal da fase.

Para CO_2 e H_2O, as propriedades de gás ideal são facilmente obtidas em tabelas termodinâmicas (Reid et al., 1987). Para as aminas MEA e MDEA, essas propriedades foram parcialmente encontradas, de modo que optou-se pela estimação das mesmas pelo Método de Joback. Como a estrutura molecular destas aminas é definida, o Método de Joback será razoavelmente bem sucedido.

Para os complexos, todavia, o Método de Joback foi empregado apenas para estimar constantes críticas (Tc, Pc, ω). Como suas estruturas moleculares são fictícias ou imprecisamente conhecidas, seria temerário aplicar este método para estimar propriedades térmicas como $\overline{H}^{0,(g)}(T_0)$ e $\overline{C}_P^{(g)}(T)$.

Por outro lado, as propriedades de formação de complexos no estado de referência de gás ideal (g) podem ser facilmente determinadas a partir do conhecimento da dependência com a temperatura de Constantes de Equilíbrio com os complexos no Estado

de Referência (g) de gás ideal puro ($K_i^{(g)}(T)$). Estas últimas formas podem ser obtidas via tratamento termodinâmico sobre as expressões $K_i^{(l)}(T), (i = 1,2)$.

A transformação $K_i^{(l)}(T) \rightarrow K_i^{(g)}(T)$ $(i = 1,2)$ define o procedimento aqui chamado de conversão do estado de referência de líquido puro saturado em T para gás ideal puro em T e 1 bar. Como resultado, obtém-se $K_i^{(g)}(T)$ a partir de $K_i^{(l)}(T)$.

A Figura 4.4 apresenta uma trajetória de estados que pode ser traçada na transição entre o estado de referência (l) e o estado de referência (g), para cada complexo i puro. Considerando-se a via percorrida nesta figura entre os dois estados de referência, tem-se as variações seguintes de potencial químico de complexo i:

$$\Delta\mu_i^{(A)} = R \cdot T_0 \cdot \ln P_i^{sat}(T_0) \tag{4.98}$$

$$\Delta\mu_i^{(B)} = 0 \text{, pois } P_i^{sat}(T_0) \cong 0 . \tag{4.99}$$

$$\Delta\mu_i^{(C)} = 0 \text{, devido ao equilíbrio líquido-vapor.} \tag{4.100}$$

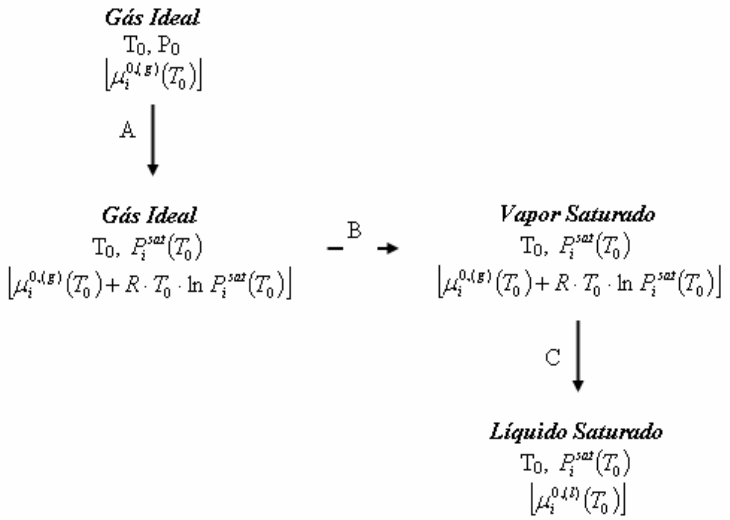


Figura 4. 4 Transição entre Estados de Referência (g) e (l) do Complexo i Puro

Com base nas equações 4.98, 4.99 e 4.100, chega-se às relações (4.101) e (4.102) entre valores de potencial químico do complexo i nos dois estados de referência:

$$\mu_i^{0,(g)}(T_0) = \mu_i^{0,(l)}(T_0) - R \cdot T_0 \cdot \ln P_i^{sat}(T_0) \tag{4.101}$$

$$\overline{G}_i^{0,(g)}(T_0) = \overline{G}_i^{0,(l)}(T_0) - R \cdot T_0 \cdot \ln P_i^{sat}(T_0) \tag{4.102}$$

Define-se $\Delta G_i^{0,(l)}$ como o ΔG padrão da reação de formação do complexo i com estado de referência (l), a partir de reagentes com estado de referência (g). Analogamente, define-se $\Delta G_i^{0,(g)}$ como o ΔG padrão da reação de formação do complexo i com estado de referência (g), a partir de reagentes com estado de referência (g). Têm-se assim:

$$\Delta G_i^{0,(l)}(T) = \overline{G}_i^{0,(l)}(T) - \overline{G}_{H_2O}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{AMINA}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{GÁS}^{0,(g)}(T) \tag{4.103}$$

$$\Delta G_i^{0,(g)}(T) = \overline{G}_i^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{H_2O}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{AMINA}^{0,(g)}(T) - \overline{G}_{GÁS}^{0,(g)}(T) \tag{4.104}$$

O que resulta, com a Equação (4.102), em:

$$\begin{aligned}\Delta G_i^{0,(g)}(T) &= \Delta G_i^{0,(l)}(T) + \overline{G}_i^{0,(g)}(T) - \overline{G}_i^{0,(l)}(T) \\ &= \Delta G_i^{0,(l)}(T) - R \cdot T \cdot \ln P_i^{sat}(T)\end{aligned} \tag{4.105}$$

ou

$$\frac{-\Delta G_i^{0,(g)}(T)}{R \cdot T} = \frac{-\Delta G_i^{0,(l)}(T)}{R \cdot T} + \ln P_i^{sat}(T) \tag{4.106}$$

Chega-se, portanto, a

$$\ln K_i^{(g)} = \ln K_i^{(l)} + \ln P_i^{sat}(T) \tag{4.107}$$

onde $K_i^{(l)}$ é a constante de equilíbrio químico para a reação de formação do complexo i com estado de referência (l), partindo-se de reagentes no estado de referência (g); $K_i^{(g)}$ é a constante de equilíbrio químico para a reação de formação do complexo i com estado de referência (g) , partindo-se de reagentes no estado de referência (g).

Considerando-se que a dependência de $\ln P_i^{sat}$ com a temperatura seja dada por uma relação na forma da Equação (4.108), e que a dependência de $\ln K_i^{(l)}$ com a temperatura seja dada pela Equação (4.82), obtém-se a relação (4.109) para $\ln K_i^{(g)}$.

$$\ln P_i^{sat}(T) = A_i^* + \frac{B_i^*}{T} + C_i^* \cdot \ln T \tag{4.108}$$

$$\ln K_i^{(l)} = A_i^{(l)} + \frac{B_i^{(l)}}{T} + C_i^{(l)} \cdot \ln(T) \tag{4.82}$$

$$\ln K_i^{(g)}(T) = A_i^{(g)} + \frac{B_i^{(g)}}{T} + C_i^{(g)} \cdot \ln T \tag{4.109}$$

onde

$$\begin{aligned} A_i^{(g)} &= A_i^{(l)} + A_i^* \\ B_i^{(g)} &= B_i^{(l)} + B_i^* \\ C_i^{(g)} &= C_i^{(l)} + C_i^* \end{aligned} \tag{4.110}$$

Os coeficientes $A_i^{(l)}$, $B_i^{(l)}$ e $C_i^{(l)}$ já foram ajustados e se encontram na Tabela 4.8. Os coeficientes para cálculo de $\ln P_i^{sat}$ (Equação. 4.108) em função da temperatura foram regredidos a partir de dados de P_i^{sat} estimados em várias temperaturas. Para cada temperatura, a estimativa de P_i^{sat} consistiu na determinação da pressão que satisfaz a Equação (4.111), calculada para o complexo i puro nas fases líquido e vapor, sendo a equação de estado SRK utilizada nos cálculos dos coeficientes de fugacidade do complexo i nas duas fases.

$$\ln \phi_i^v - \ln \phi_i^l = 0 \tag{4.111}$$

Os gráficos da Figura 4.5 mostram a dependência de $\ln P^{sat}$ com a temperatura para cada complexo, com o ajuste dos pontos à Equação (4.108). Os coeficientes ajustados são apresentados na Tabela 4.9

Tabela 4. 9 Coeficientes das Constantes de Equilíbrio ajustados

Complexo	A*	B*	C*
$CO_2.MEA.H_2O$	213,756935	-29453,736600	-26,007075
$CO_2.MDEA.H_2O$	248,516617	-35040,801900	-30,297073

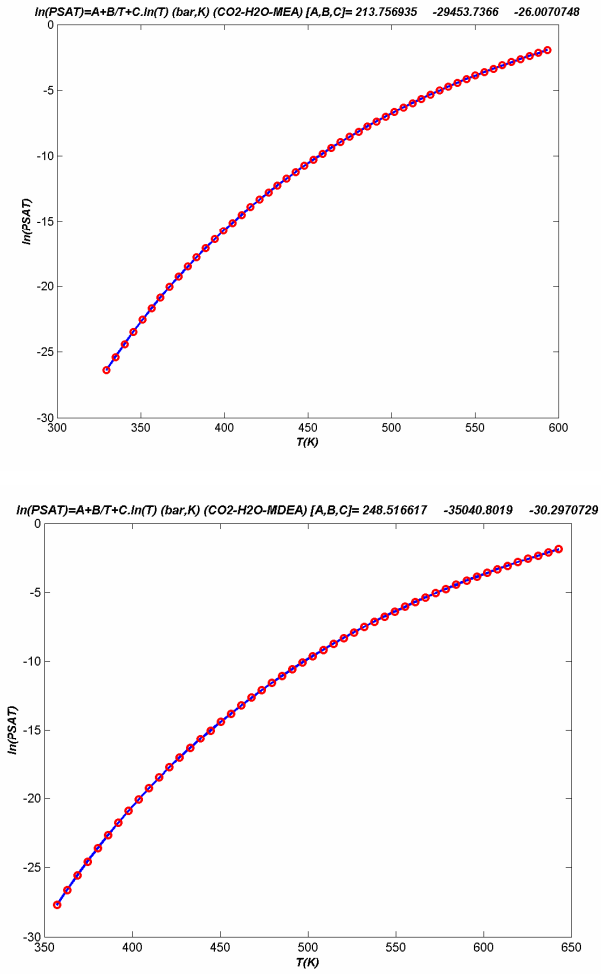


Figura 4. 5 Curva da depedência do ln(Psat) com a temperatura

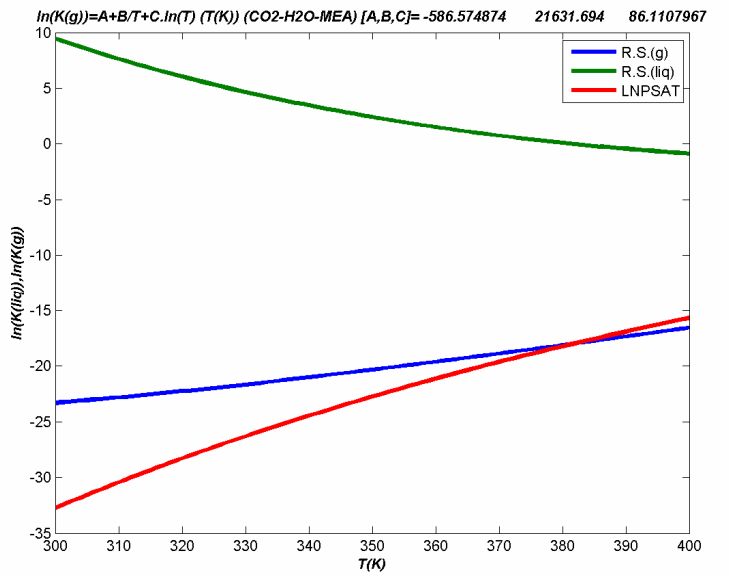
A partir dos coeficientes A*, B* e C* apresentados na Tabela 4.9 e dos coeficientes $A_{(l)}$, $B_{(l)}$ e $C_{(l)}$ apresentados na Tabela 4.8, foram calculados os coeficientes $A_{(g)}$, $B_{(g)}$ e $C_{(g)}$ para Constantes de Equilíbrio de formação de complexos no estado de referência (g) (Equação 4.110), empregando-se as relações. Os resultados são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4. 10 Coeficientes das Constantes de Equilíbrio de formação de complexos no estado de referência (g)

Complexo	$A^{(g)}$	$B^{(g)}$	$C^{(g)}$
$CO_2.MEA.H_2O$	811.756935	6438.263400	-145.007075
$CO_2.MDEA.H_2O$	112.516617	-14668.801900	-11.297073

Com base nos coeficientes determinados nos estados de referência (l) e (g), as curvas de comportamento de $\ln K$ com temperatura foram traçadas. Os gráficos de $\ln K$ (linha azul para estado de referência (g) e verde para estado de referência (l)) e $\ln P^{sat}$ (linha vermelha) versus temperatura são apresentados na Figura 4.6 para todos os complexos.

Pode-se observar nas Figura 4.6, que, usando-se complexos com estado de referência (l), suas reações de formação são exotérmicas, uma vez que $\ln K^{(l)}$ diminui com o aumento da temperatura. Entretanto, usando-se complexos com estado de referência (g), as reações são endotérmicas na maior parte da faixa de temperatura analisada. Isto ocorre devido às baixas pressões de vapor dos complexos, o que se traduz em grandes entalpias de vaporização dos mesmos, necessárias, por sua vez, para a passagem do estado (l) para o estado (g).



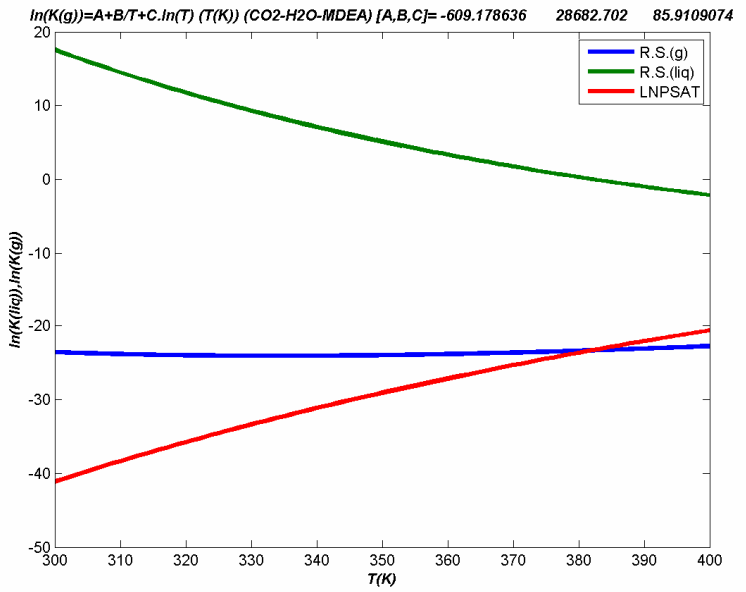


Figura 4. 6 Dependência de Ln(K) com a temperatura

4.4 – Análise Prévia do Modelo

Para verificar sua consistência termodinâmica e física , foram feitas análises numéricas prévias do modelo de Equilíbrios de Fases e Químico (ELV-EQ), ocorrendo simultaneamente, antes de se implementar no simulador do contactor. Neste sentido, foi especificada uma corrente material simples, com taxas molares atribuídas a um grupo de

componentes reais (típicos do contexto de captura de CO_2 de Gás natural) e efetuaram-se diagramas termodinâmicos de equilíbrio com duas coordenadas de estado independentes (*T*, *P*). varrendo-se, desta forma, o plano $20C \leq T \leq 100C$, e $1bar \leq P \leq 20bar$. As taxas molares de componentes reais desta corrente são apresentadas na Figura 4.7.

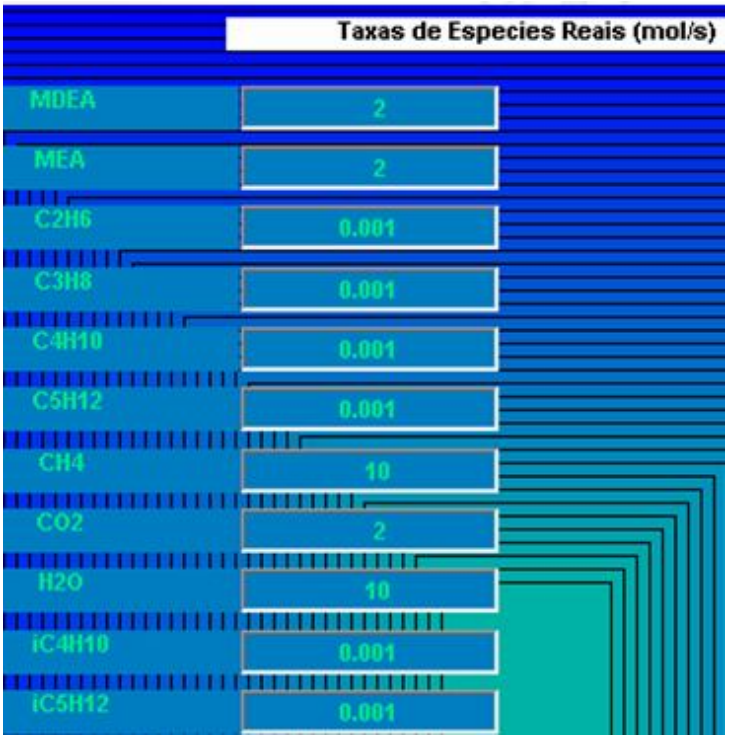


Figura 4. 7 Composição da corrente teste

Observa-se na Figura 4.8 o diagrama da fração molar de CO_2 (Y_{CO2}) na fase gasosa em função da variação de temperatura e pressão. Neste diagrama, destacam-se três regiões relevantes:

1. A região onde há baixa concentração de CO_2 na fase vapor (altas pressões e baixas temperaturas), sendo este comportamento justificado pelo consumo de CO_2 para a formação dos complexos resultantes das reações de absorção entre o CO_2 e MEA/MDEA. Como a reação de absorção é exotérmica, o equilíbrio se desloca para ambos os produtos em condições de baixas temperaturas. O CO_2, ao ser consumido, deixa a fase gasosa. Essa região define as condições ótimas

de operação para absorção química de CO_2, utilizando uma mistura de MEA+MDEA;

2. Na medida em que a pressão diminui e a temperatura aumenta na Figura 4.8, surge uma região com alto teor de CO_2 na fase vapor. A reação de absorção é portanto revertida nesse intervalo sendo CO_2 liberado para a fase gasosa – ficando, portanto, identificadas regiões reunindo condições favoráveis à absorção de CO_2 e à regeneração do solvente (esgotamento do CO_2);.

3. Por fim, observa-se que a contínua elevação de temperatura diminui a fração molar de CO_2 na fase vapor. Esta redução se deve à crescente vaporização da água. A redução da fração molar do CO_2 ocorre devido ao ingresso maciço de água na fase gasosa, permanecendo o CO_2 integral nesta fase.

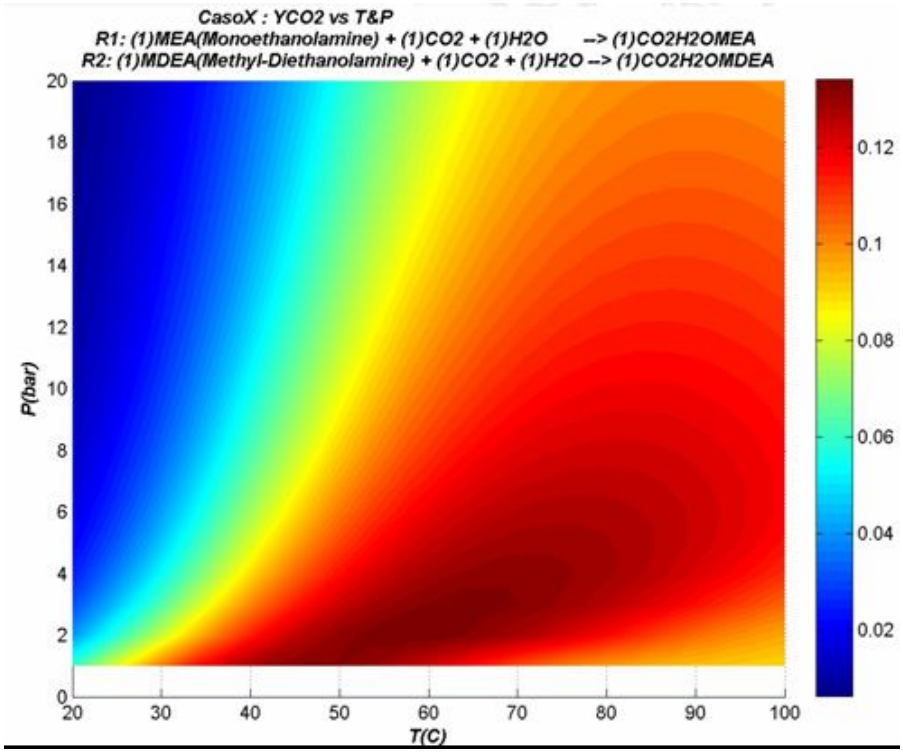


Figura 4. 8 – Diagrama y_{CO2} versus P e T

A Figura 4.9 ilustra o diagrama da conversão de MDEA em função da pressão e da temperatura. Em uma análise comparativa com a Figura 4.8, observa-se a consistência dos resultados obtidos. A região com maior conversão de MDEA é a mesma região em que o CO_2 apresenta uma maior taxa de consumo. No intervalo indicado para a regeneração de solvente, as taxas de conversão são relativamente baixas. No diagrama citado, cabe destacar que o intervalo onde a taxa de conversão é nula ocorre a mudança de fase do solvente.

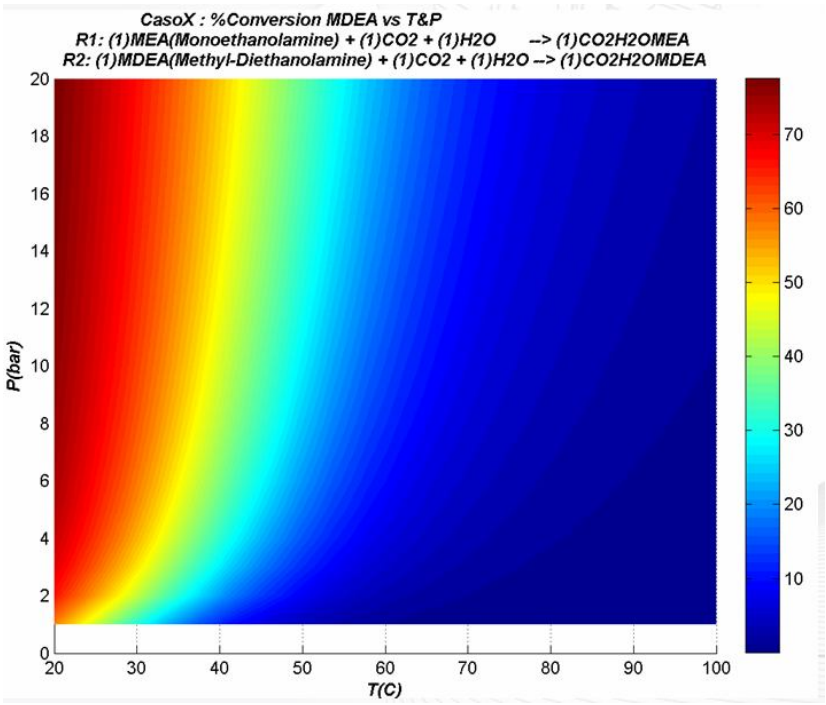


Figura 4. 9 Conversão de MDEA versus P e T

Por fim, a Figura 4.10 apresenta um diagrama da densidade global da corrente reativa bifásica (em kg/m³) em função da temperatura e pressão. A densidade global é mais alta na região em que a reação está deslocada para direita, já que o CO_2 e a água estão sendo consumidos para a formação dos complexos, havendo uma diminuição no volume da fase gasosa e crescimento da massa da fase líquida. O sistema é fechado, então não há perdas de massa, logo a densidade nesta região é mais alta. O intervalo que apresenta valores menores de densidade refere-se a temperaturas mais altas e pressões menores,

região onde não há mais reação devido ao efeito de esgotamento e à mudança de fase dos componentes da fase líquida. Isto acarreta aumento do volume da fase gasosa, resultando em densidades mais baixas.

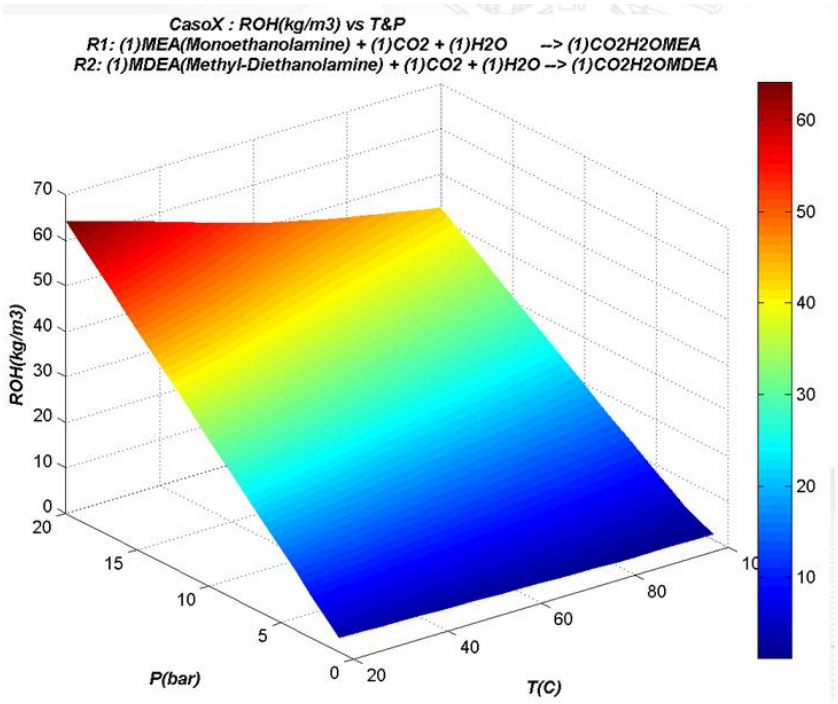


Figura 4. 10 Diagrama da densidade global em função de P e T

Os resultados obtidos nessa breve análise são consistentes com os dados encontrados na literatura, demonstrando viabilidade dos modelos propostos para a descrição de equilíbrios de fases (ELV) e químicos (EQ) a serem usados nas operações de sistemas de absorção de CO_2 e de regeneração de solventes, no contexto de contactoras de membranas.

CAPÍTULO 5
Resultados e Discussões

A simulação computacional de fluxogramas de absorção química de CO_2 do gás natural com contactoras de membranas de fibras-ocas, foi realizada conforme o procedimento descrito no capítulo anterior acerca do software SPM2010.

O fluxograma proposto no presente trabalho envolve: (i) Correntes de processo de Retentado (V) e de Permeado (L); (ii) uma bateria de 40 módulos de contactoras de absorção; (iii) um vaso de flash com aquecimento (*stripper*) para a regeneração do solvente por esgotamento do CO_2; (iv) um ponto de adição de solvente (*make-up*) para repor as perdas de água na regeneração; e (v) um resfriador de solvente que retorna do *stripper* à bateria de contactoras.

A carga de gás natural a tratar (rica em CO_2) utilizada, foi especificada com parâmetros de vazão e composição sugeridas em estudos, divulgados publicamente, acerca do Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos (FORMIGLI, 2008): em 2008, em entrevista à Gazeta Mercantil, o gerente executivo da área de Pré-Sal da Petrobrás, José Formigli, anunciou que dado o teor de CO_2 presente na região, uma das soluções de destinos possíveis, seria a re-injeção no reservatório após separação via permeação em membranas.

Partindo-se dos valores apresentados por Formigli (2008), emprega-se no presente trabalho, um fluxograma de absorção química em contactoras com membranas microporosas de Acetato de Celulose (CAM, Cellulose Acetate Membrane) configurado para processar 1 MMstm³/dia de gás natural com 10% molar de CO_2. A corrente de carga deste fluxograma recebe a identificação: GN_CONTACT_1.

5.1 – Fluxograma GN_CONTACT_1

Trata-se de processo alimentado com a corrente de gás natural GN_CONTACT_1 com teor médio de CO_2 (10%mol), pressão de 50 bar, temperatura de 26,85ºC e taxa de 1 MMm^3/dia, conforme descrição na Figura 5.1 gerada em SPM2010. Esta corrente será tratada com o auxilio da corrente SOLV5, uma corrente líquida de 17651 kg/h de solução

aquosa de MEA (20%) e MDEA (20%) a 5 bar de pressão e 26,85ºC de temperatura (Figura 5.2).

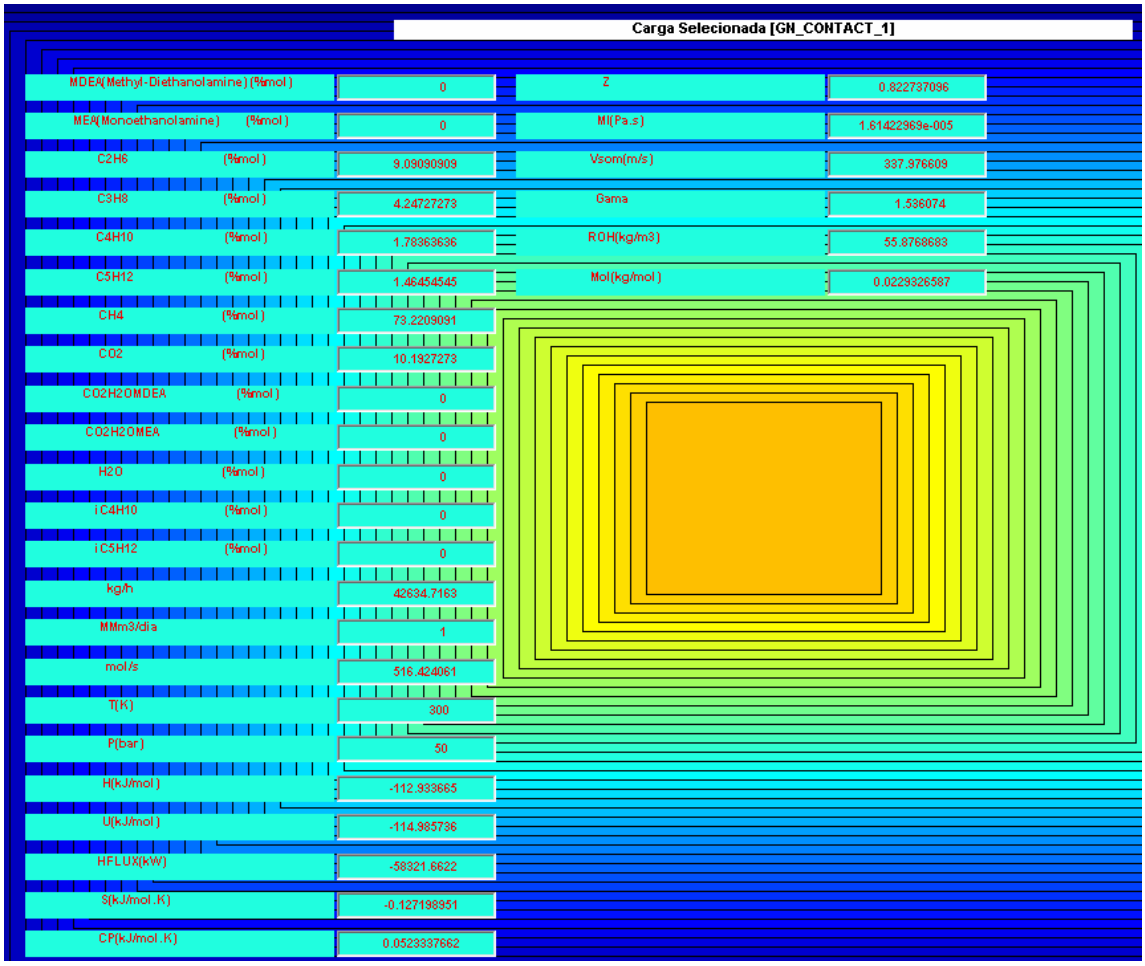
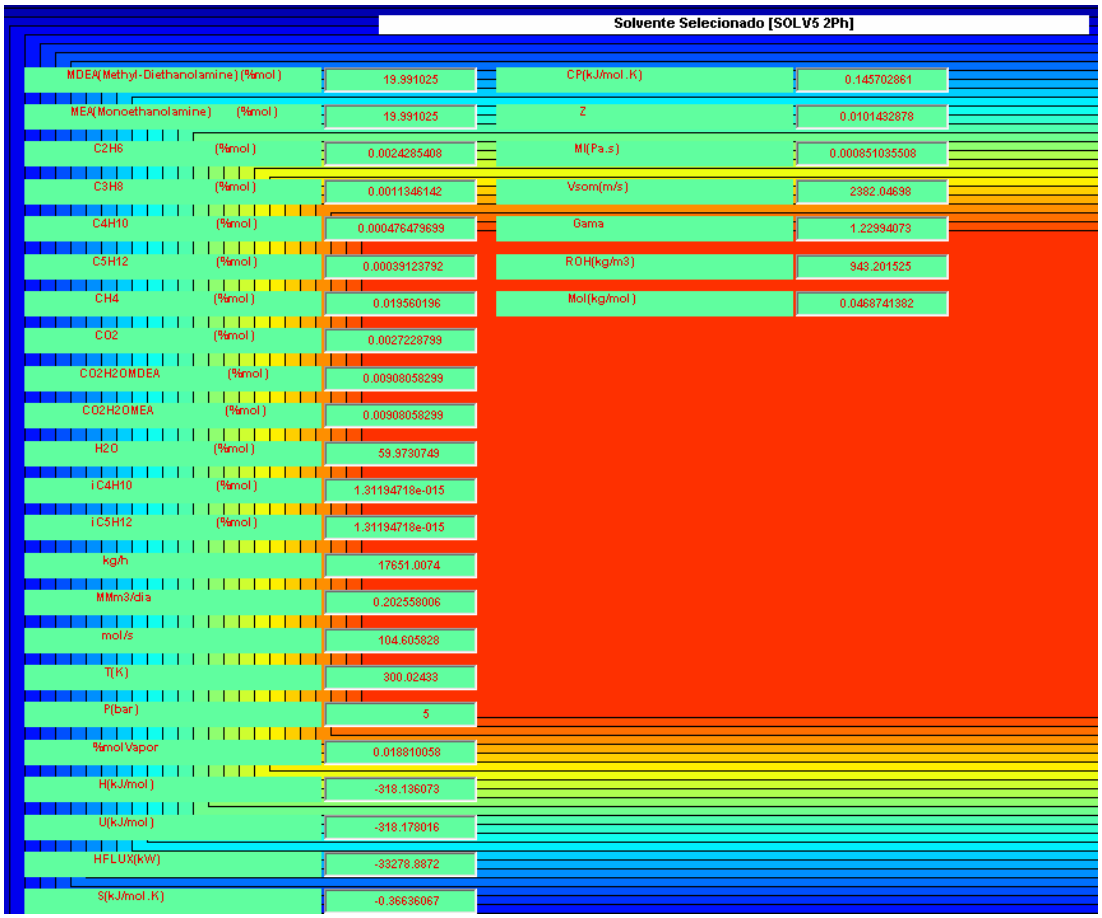


Figura 5. 1 Dados da Carga GN_CONTACT_1 – Gás Natural com teor de 10% de CO_2



Solvente Selecionado [SOLV5 2Ph]

MDEA(Methyl-Diethanolamine) (%mol)	19.991025	CP(kJ/mol.K)	0.145702861
MEA(Monoethanolamine) (%mol)	19.991025	Z	0.0101432878
C2H6 (%mol)	0.00242854 08	MI(Pa.s)	0.000851035508
C3H8 (%mol)	0.0011346142	Vsom(m/s)	2382.04698
C4H10 (%mol)	0.000476479699	Gama	1.22994073
C5H12 (%mol)	0.00039123792	ROH(kg/m3)	943.201525
CH4 (%mol)	0.019560196	Mol(kg/mol)	0.0468741382
CO2 (%mol)	0.0027228799		
CO2H2OMDEA (%mol)	0.00908058299		
CO2H2OMEA (%mol)	0.00908058299		
H2O (%mol)	59.9730749		
iC4H10 (%mol)	1.31194718e-015		
iC5H12 (%mol)	1.31194718e-015		
kg/h	17651.0074		
MMm3/dia	0.202558006		
mol/s	104.605828		
T(K)	300.02433		
P(bar)	5		
%mol Vapor	0.018810058		
H(kJ/mol)	-318.136073		
U(kJ/mol)	-318.178016		
HFLUX(kW)	-33278.8872		
S(kJ/mol.K)	-0.36636067		

Figura 5. 2 – Dados da Carga SOLV5 – Solução (Pobre) Aquosa de MEA (20%) + MDEA (20%)

A Figura 5.3 apresenta o Fluxograma simplificado proposto com uma bateria de 40 módulos de contactoras de fibras-ocas, um vaso de flash (*stripper*) para a regeneração do solvente, um resfriador, uma bomba e uma corrente de *make-up* de água.

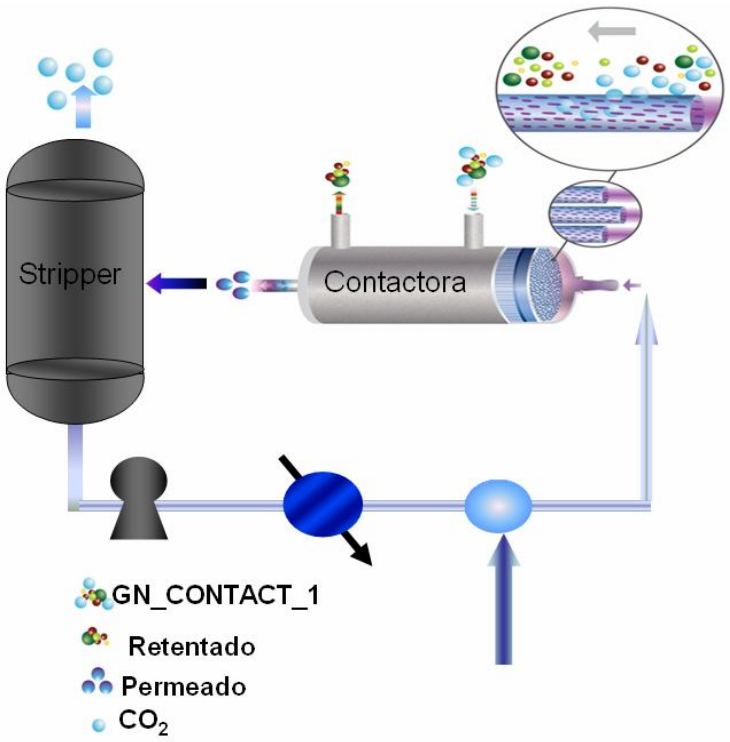


Figura 5. 3 Fluxograma GN_CONTACT_1

Os dados geométricos e de material do contactor utilizado em GN_CONTACT_1 estão na Tabela 5.1. Os demais dados do fluxograma são apresentados ao longo do texto desta dissertação.

Tabela 5. 1 Especificações do contactor do fluxograma GN_CONTACT_1

Membrana: Acetato de Celulose
Módulos Verticais ($\theta = \pi / 2$) com D = 0.8m, Zc =2m
Número de Módulos: 40
Fibras com d = 0.5mm, do = 0.502mm
Número Total de Fibras por Módulo: 2.188 E6
Área de Transferência por módulo: 6901m²
Volume do Módulo: 1.005m³
Temperatura Externa: T_E = 27 ºC
Coeficientes de Transferência de Calor Externo e Interno: $\Omega_E = 5W / m^2.K, \Omega = 2W / m^2.K$
Pressão de Descarga do Permeado: $P_L^{(Z_C)} = 4{,}9 bar$

Os valores de permeância (mol/s.m².Pa) utilizados estão apresentados na Figura 5.4.

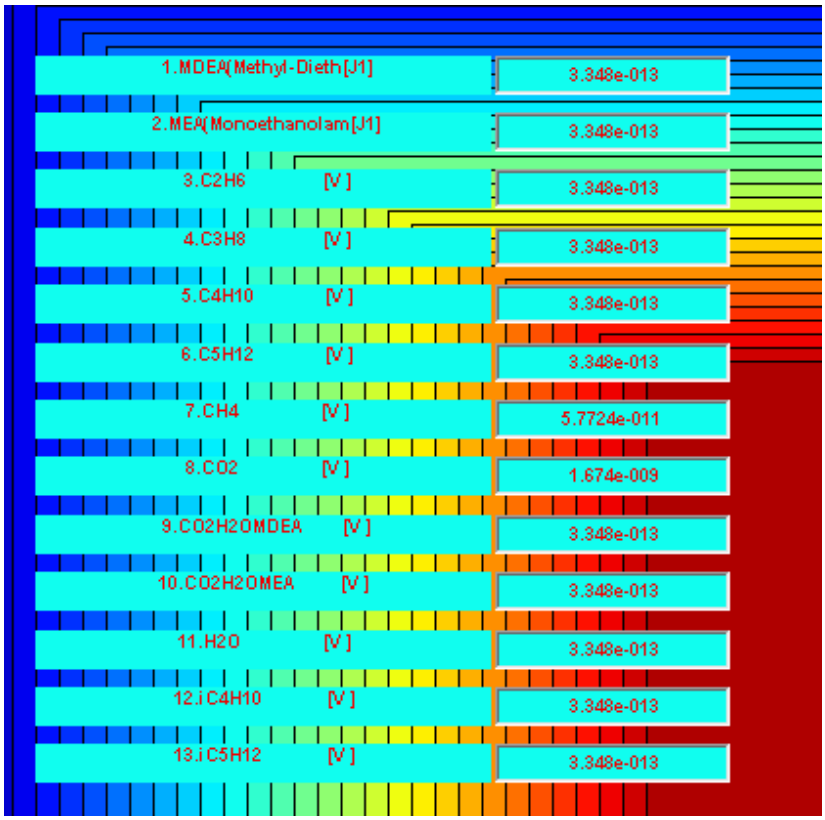


Figura 5. 4 – Permeâncias (mol/s.m².Pa) utilizadas no fluxograma GN_CONTACT_1

5.2 – Simulação e Resultados no contactor

A Figura 5.5 ilustra as condições iniciais das correntes de alimentação GN_CONTACT_1 e SOLV5, apresentadas antes de iniciar-se a simulação.

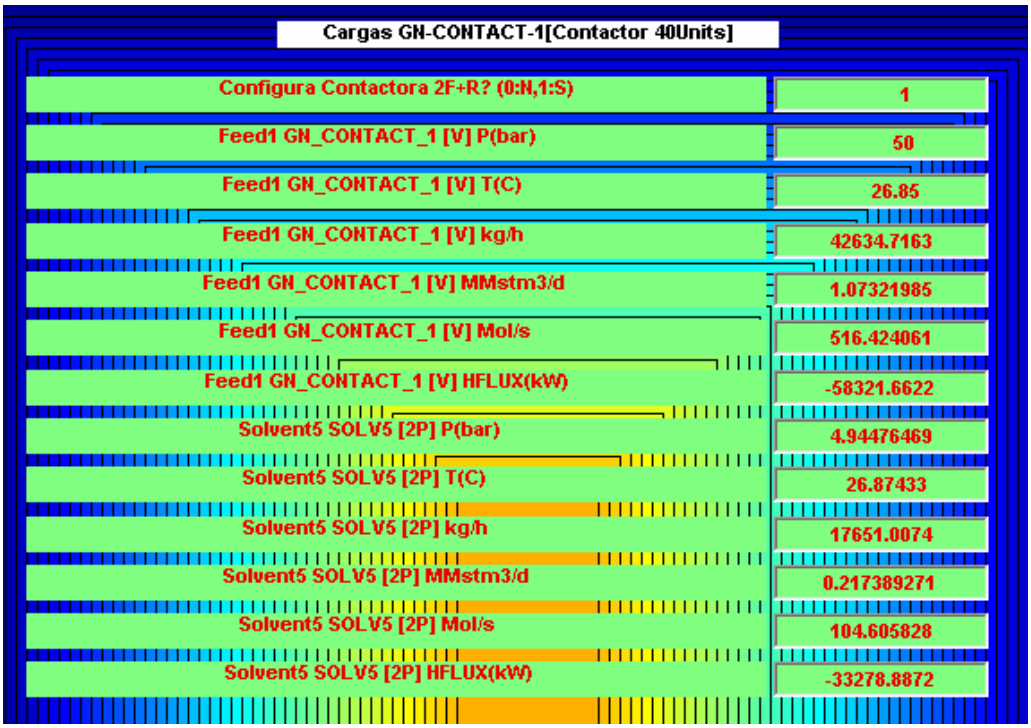


Figura 5. 5 Condições iniciais das correntes de alimentação

Para facilitar a resolução numérica ao longo do contactor, o domínio espacial do problema é dividido em quatro seções ao longo de Zc (comprimento do contactor). No fluxograma GN_CONTACT_1, a contactora tem 2 metros de comprimento, sendo assim, as seções são definidas a cada 0.5m.

Os resultados da primeira simulação no SPM2010 são apresentados Figura 5.6. Observam-se os perfis das duas fases (retentado e permeado, fases V e L, respectivamente) de pressão, temperatura, inventário, %mol de CO_2 e CH_4 e a recuperação de CO_2 ao longo do comprimento do contactor, para que o usuário possa acompanhar o andamento do processo. A linha vermelha representa a fase L, enquanto a linha azul a fase V. A linha verde representa a recuperação % de CO_2 na fase L.

As condições de processo de ambas as fases.localizam-se na parte superior da tela. Durante a simulação, estes valores são calculados rigorosamente durante o processo e se mantêm atualizados durante a simulação.

Ao final da simulação, podemos observar que as pressões das fases se mantiveram constantes e enquanto a temperatura apresentou um acréscimo de aproximadamente 12ºC.

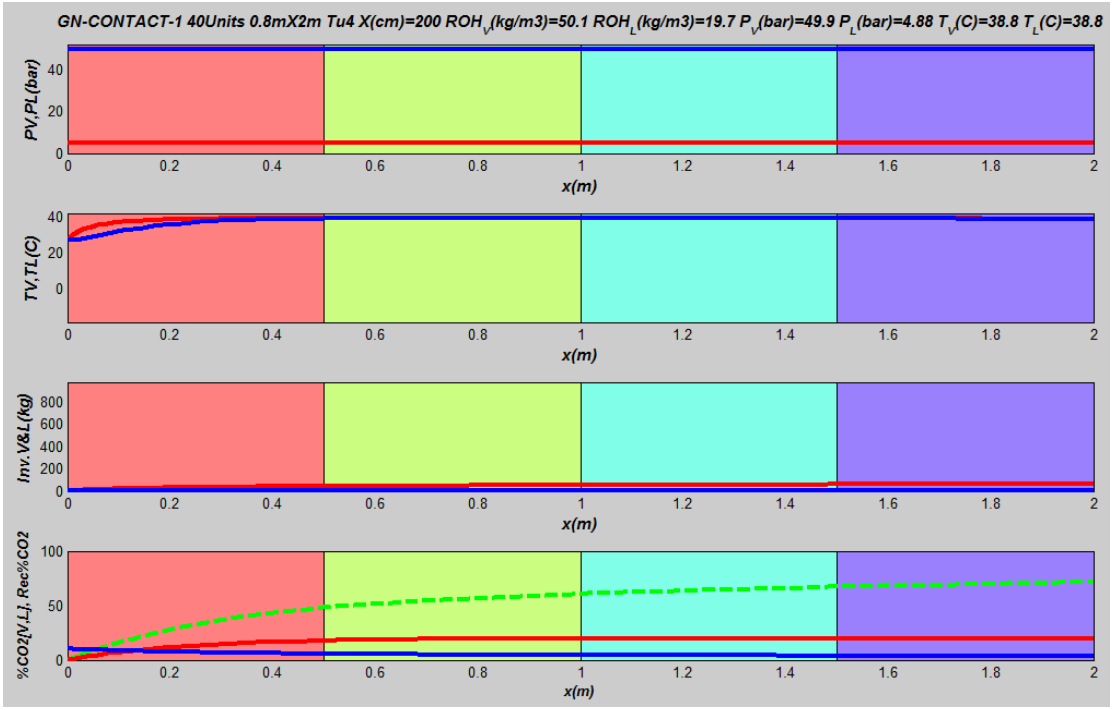


Figura 5. 6 Simulação da GN_CONTACT_1

Os resultados finais das correntes da contactora estão resumidos na Tabela 5.2.

Tabela 5. 2 Resultados das correntes do contactor

Results CTR(1) Contactor 2FR

	GN_CONTACT_1 Feed1	SOLV5 Solvent5	V@GN_CONTACT_1 Retentate6	L@GN_CONTACT_1 Permeate7
Phase	Vapor	Liquid	Vapor	Two-Phase
P(bar)	50	4.9448	49.886	4.8817
T(C)	26.85	26.874	38.807	38.814
kg/h	42635	17651	33740	26546
ROH(kg/m3)	55.877	947.79	50.101	600.16
MMstm3/d	1.0732	0.21738	0.8898	0.32355
mol/s	516.42	104.6	428.17	155.69
HFLUX(kW)	-58322	-33279	-39315	-52376
Cp(kJ/mol.K)	0.052334	0.14603	0.05309	0.20919
Vapor Fraction	1	-4.7802e-005	1	0.45086
Viscosity(Pa.s)	1.6142e-005	0.00085085	1.4354e-005	0.0016929
%mol MDEA	0	19.984	0	6.154
%mol MEA	0	19.997	0	8.771
%mol C2H6	9.091	0.002	10.957	0.023
%mol C3H8	4.247	0.001	5.12	0.009
%mol C4H10	1.784	0	2.15	0.003
%mol C5H12	1.465	0	1.766	0.002
%mol CH4	73.221	0.02	76.513	32.466
%mol CO2	10.193	0	3.494	12.265
%mol CO2H2OMDEA	0	0.017	0	7.284
%mol CO2H2OMEA	0	0.004	0	4.667
%mol H2O	0	59.974	0	28.357
%mol iC4H10	0	0	0	0
%mol iC5H12	0	0	0	0

A partir da Tabela 5.2 observa-se que a Fase V, o retentado, permanece monofásica ao longo do processo, enquanto a Fase L, o permeado, se torna bifásica (Liq+Vap), confirmando a permeação dos gases CO_2 e CH_4 durante o processo. Destaca-se também, a redução de CO_2 do retentado e a de água do permeado, bem como a formação de complexos, ilustrando que as reações de absorção ocorrem dentro do permeado do contactor. Uma discussão mais aprofundada das principais variáveis do processo será abordada ao longo deste capítulo.

5.2.1 – Análise dos perfis de temperaturas

A Figura 5.7 apresenta o perfil de temperatura do retentado (T_V) e do permeado (T_L). A temperatura do permeado, T_L, é levemente superior à temperatura do retentado T_v. Isto se deve à ação de dois efeitos opostos: (i) redução de temperatura do gás em permeação por efeito Joule-Thomson (JT) de despressurização isentálpica; e (ii) liberação térmica das reações de absorção (exotérmicas) no permeado. Devido à superioridade dos efeitos térmicos das reações frente ao efeito JT, os perfis de temperatura de ambas as correntes são ascendentes ao longo do processo. Isto é, como conseqüência das reações químicas que ocorrem no permeado (L), já que ambas são exotérmicas, e portanto liberam calor, tem-se o aumento da temperatura desta corrente. O aquecimento gradual do retentado ocorre por transferência de calor através da membrana na direção reversa ao fluxo de permeação, já que o permeado mostra-se sempre mais quente que o primeiro e há especificação de coeficiente de troca térmica interno (Ω). O coeficiente de troca térmica externa (Ω_E), controla apenas a perda de calor do retentado para o meio externo que é, comparativamente, de menor intensidade.

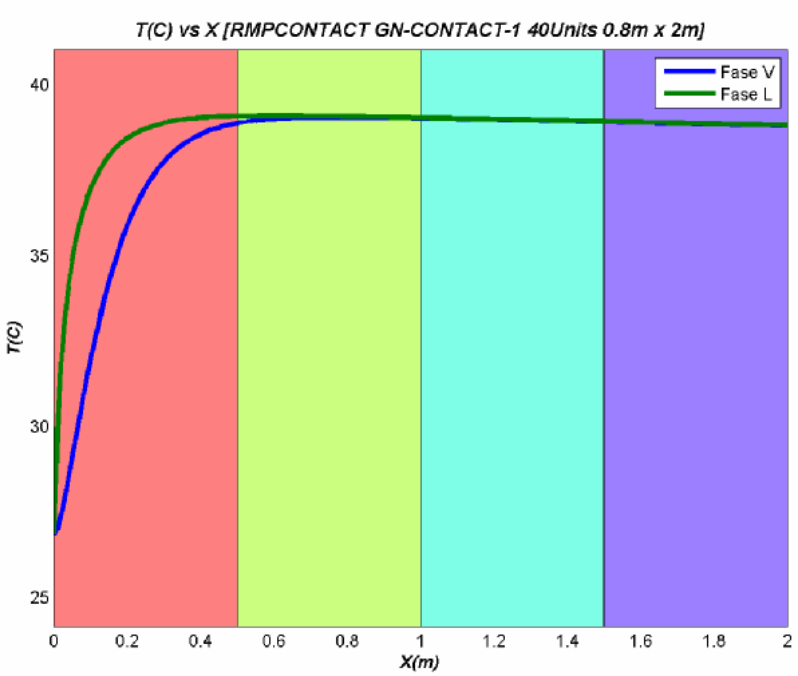


Figura 5. 7 Perfil de Temperatura ao longo do contactor

5.2.2 – Análise dos perfis de pressões

O perfil de pressões também apresentou um resultado condizente: ambas apresentam perfil levemente descendente devido ao escoamento compressível rigorosamente modelado para o retentado e para a fase gás do permeado, sendo que há uma sutil superioridade da queda de pressão do permeado devido à surgência de CH_4 em baixa pressão (i.e. baixa densidade) no permeado, responsável pela gradual aceleração desta corrente.

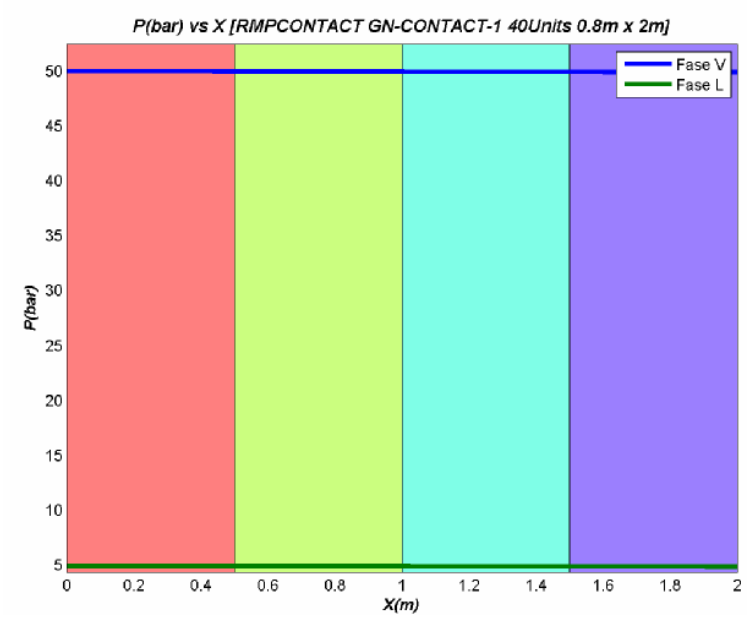


Figura 5. 8 Perfil de pressão ao longo do contactor

5.2.3 – Análise do Retentado

Como já foi dito anteriormente, o retentado continua monofásico, e ao longo do processo, teve a sua concentração (fugacidade) de CO_2 reduzida. Neste processo, o retentado só sofre uma redução de componentes, não apresentando muitos aspectos a serem discutidos. A maior preocupação seria a condensação do retentado, que poderia comprometer a integridade da membrana.

A Figura 5.9 indica uma remoção razoável de CO_2 na Fase V, pois partindo-se de 10% de CO_2 na corrente de alimentação, atinge-se um pouco mais que 3.4% ao final. Este valor, ainda não se enquadra nas especificações exigidas para comercialização, de acordo com a Portaria 16 da ANP (2008), podendo ser submetido a outro processo de absorção através de um novo contactor (Figura 5.9).

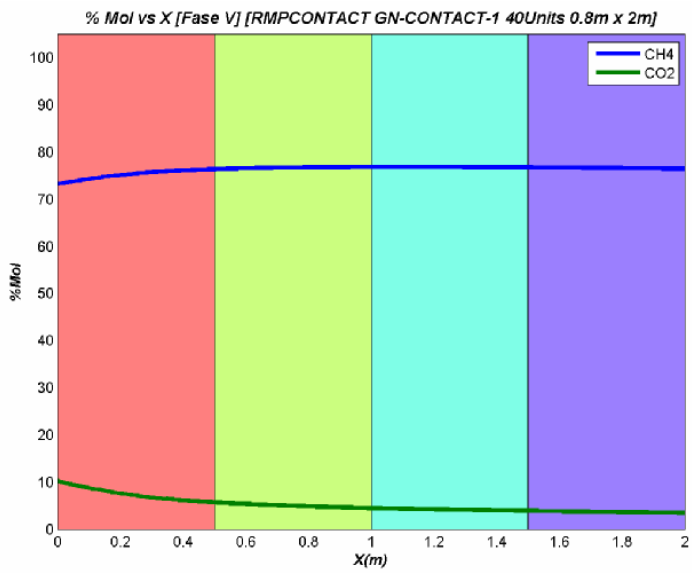


Figura 5. 9 Perfil % mol do retentado (Fase *V*)

A Figura 5.10 evidencia o perfil de vazão molar de espécies CO_2 e CH_4 na corrente do retentado. Observa-se que inicialmente, há maior redução na taxa de CO2, porém no quarto final da unidade o CH_4 passa a permear com maior intensidade apresentando maior redução de taxa molar. Esta inversão de comportamentos de fluxos de permeação resulta da redução de fugacidade do CO_2 nos trechos finais do retentado, simultânea à alta fugacidade do CH_4.

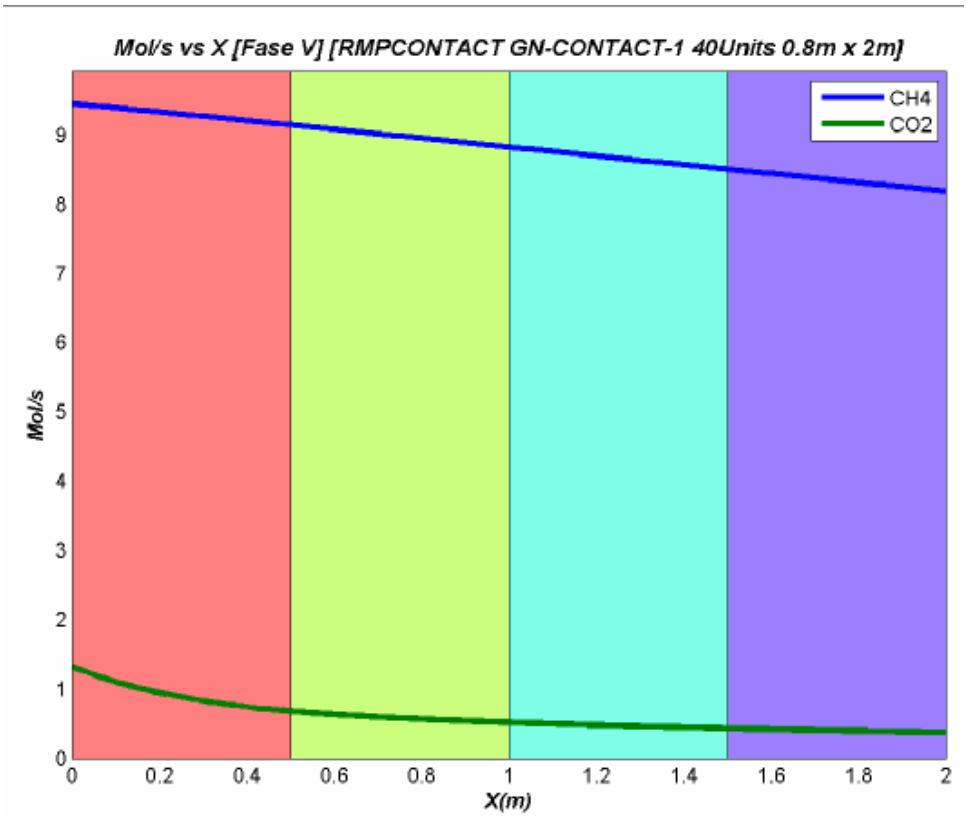


Figura 5. 10 Perfil de Taxa molares de CO_2 e CH_4 no retentado

A Figura 5.11 apresenta o comportamento da densidade do retentado ao longo do contactor. De acordo com o esperado, há uma redução da densidade ao longo do processo, uma vez que o CO_2 da corrente de Gás Natural está sendo absorvido preferencialmente. A discreta elevação da densidade do retentado no último quarto da unidade deve-se à superioridade da taxa de permeação do CH_4 sobre a do CO_2 neste ponto, já que, apesar da maior seletividade da membrana pelo CO_2, o fluxo de permeação CH_4 neste trecho é superior devido à baixissima fugacidade de CO_2 nos trechos finais comparativamente à do CH_4.

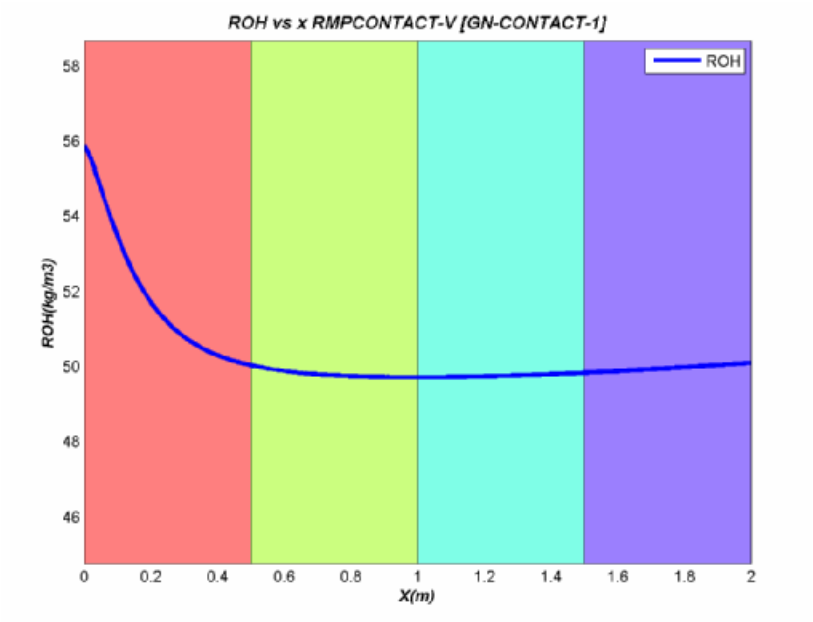


Figura 5. 11 Comportamento da densidade ao longo da contactora

Uma das preocupações dos processos que envolvem membranas é a ocorrência ou não de condensação do Retentado (Fase V) ao longo do casco do contactor por resfriamentos via efeito JT. A formação de condensado pode afetar as características da membrana, prejudicando o processo e podendo levar a até uma substituição do material.

Os principais fatores desta condensação são:

- A alta pressão dentro do casco (P_V @ 50 bar);
- T_v poderá se aproximar da temperatura de orvalho do retentado, a qual também varia em função das mudanças de composição: as perdas de CO_2 e CH_4 elevam a temperatura de orvalho pela concentração de espécies mais pesadas, já que o retentado também contém substâncias de maior peso molecular, como C_2H_6, C_3H_6, etc, e, ao longo do processo, perde, gradativamente, moléculas leves como CO_2 e CH_4, conseqüentemente, aumentando esta temperatura de orvalho.

Resumindo, o Retentado migra inapelavelmente para a sua curva de orvalho, podendo atingi-la e iniciar condensação.

É possível visualizar-se esta migração traçando-se a Trajetória de Estado do Retentado no plano P vs T, concomitante com os Loci de Coexistência Bifásica (Orvalho e Bolha) em Composição Constante.

O Locus Bifásico para uma corrente de composição fixa é definido por:

- Curva de Ponto de Orvalho P vs T da corrente;
- Curva de Ponto de Bolha P vs T da corrente; e
- Ponto Crítico da corrente.

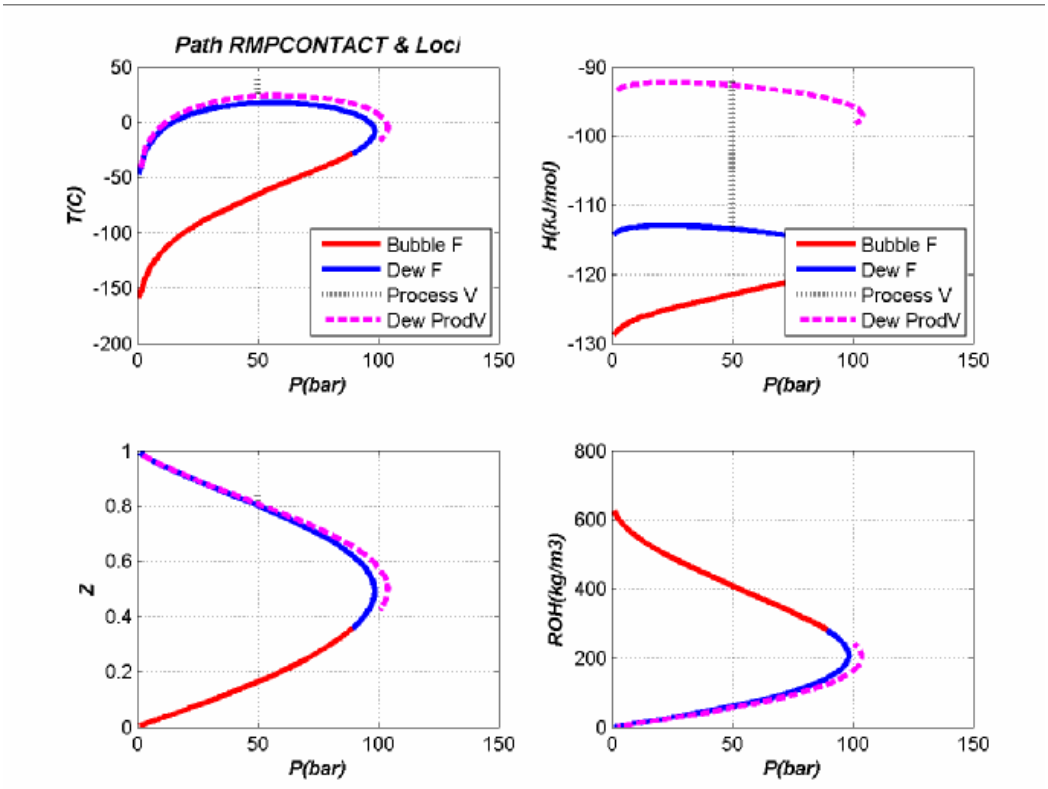


Figura 5. 12 Path da Fase V

Tem-se que:

A linha vermelha (curva de bolha) + a linha azul (curva de orvalho) formam o Locus Bifásico nas condições de entrada do retentado. A linha lilás representa o Locus de Orvalho da Fase V final.

Ao longo do processo, o Locus Bifásico (i.e. a sua vertente de orvalho) se desloca ligeiramente para cima, enquanto a trajetória T vs P do Retentado dirige-se também para cima (i.e. fugindo do locus de orvalho) devido ao aquecimento (ver Figura 5.7) pela troca térmica proveniente do permeado que esquenta pela absorção química do CO_2 superando o possível resfriamento por efeito Joule-Thomson, conforme já discutido. Estes Efeitos são mostrados na Figura 5.12, a qual apresenta os mesmos Loci e a trajetória da Fase V (*Path* do retentado em tracejado preto) em gráficos T vs P, Z vs P, H vs P, ρ vs P. A Figura 5.12 também evidencia que nas condições simuladas não há condensação, posto que o retentado mantém-se afastado do lócus de orvalho em toda a unidade.

5.1.4 – Análise do Permeado

O Permeado é um sistema bifásico onde ocorrem o Equilíbrio Químico e o Equilíbrio Líquido-Vapor das espécies. As reações químicas de absorção ocorrem nos poros da membrana, enquanto o solvente escoa através do lúmen da membrana.

Para uma melhor descrição do Permeado, Fase L, usaram-se os termos L_V, L_L para representar a fase gasosa do permeado e a fase líquida do permeado, respectivamente.

A Figura 5.13 ilustra as percentagens molares de CO_2 (verde) e CH_4 (azul) no Permeado ao longo do contactor.

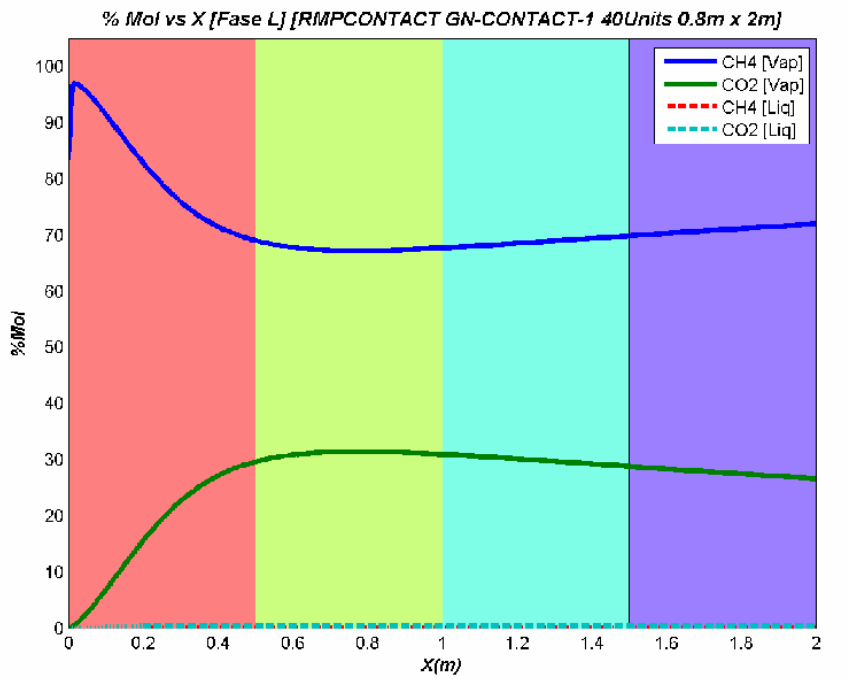


Figura 5. 13 – % CO_2 e CH_4 nas Fases do Permeado (L) ao longo da contactora

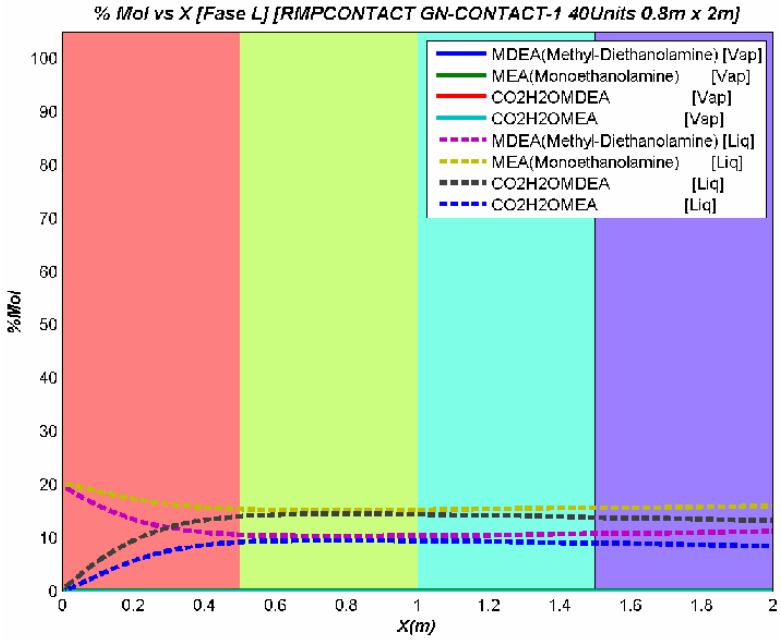


Figura 5. 14 % mol de MEA, MDEA, CO_2H_2OMEA e CO_2H_2OMDEA na Fase L ao longo do contactor

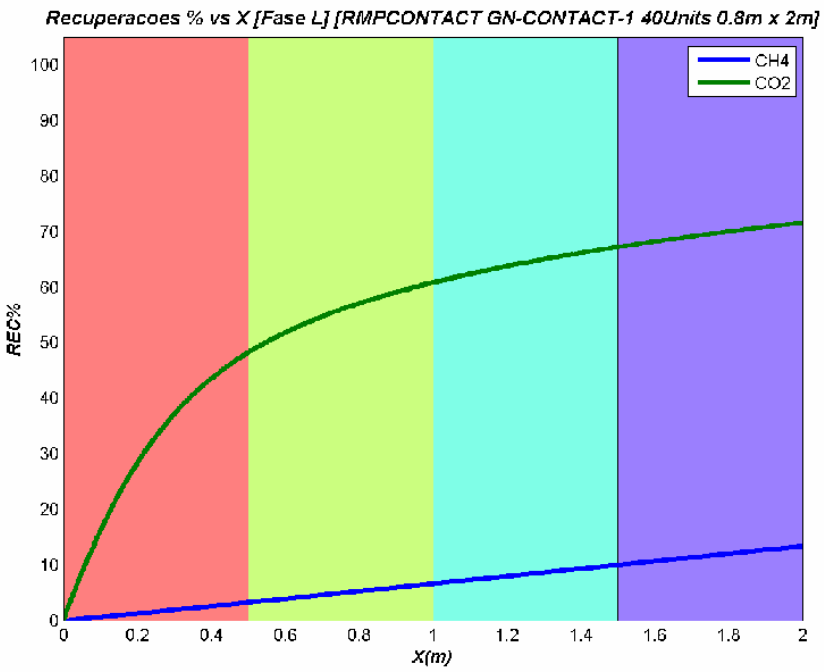


Figura 5. 15 Recuperação % de CO2 e CH4 na Fase L

A Figura 5.15 apresenta recuperações finais aproximadas de 73% para CO_2 e de 14% para CH_4. Estas recuperações retratam quantos moles destas espécies migraram da carga GN_CONTACT_1 para o permeado até o ponto do contactor em questão.

As Figuras 5.13 e 5.14 apresentam a %mol dos componentes em ambas as fases (líquido e vapor) do permeado. A fase líquida do permeado praticamente não contém espécies CO_2 e CH_4, ao passo que a fase vapor praticamente não contém aminas (água não está representada) nem os complexos não voláteis formados na absorção. Nota-se que a fase gasosa contém uma quantidade expressiva de CH_4 no começo do processo, isso ocorre devido à total captura do CO_2 pelas reações de formação de complexos ao passo que o CH_4 não é "metabolizado pelo solvente" acumulando como vapor.

As fugacidades dos gases do retentado são superiores às respectivas do permeado, de maneira que, em busca do equilíbrio termodinâmico, as moléculas do gás atravessam pelos poros da membrana. Estas moléculas atravessam a membrana, sofrendo uma expansão adiabática, reduzindo inicialmente suas temperaturas. (via Efeito Joule-Thomson). Esta redução da temperatura afeta beneficamente o equilíbrio químico da reação exotérmica de absorção ao dificultar excessivo aquecimento do permeado pelo calor

liberado na absorção. Nos trechos iniciais do contactor, o CO_2 permeado é imediatamente consumido para a formação dos complexos devido à alta disponibilidade das aminas. O que justifica a alta %mol de CH_4 na fase L_V nesta região do contactor.

Ao longo do contactor, o gradiente de fugacidade atua, transportando uma maior quantidade de CO_2 para a fase gasosa do permeado aumentando a fugacidade do CO_2 no permeado e diminuindo a fugacidade do CH_4 (Figura 5. 16). O aumento da % mol de CO_2 ao longo do contactor deve-se ao equilíbrio químico atingindo saturação das reações de formação dos complexos. A partir de $X=0.5m$ observa-se na Figura 5.14 uma estabilização na %mol dos complexos, indicando que não há maiores graus de conversão.

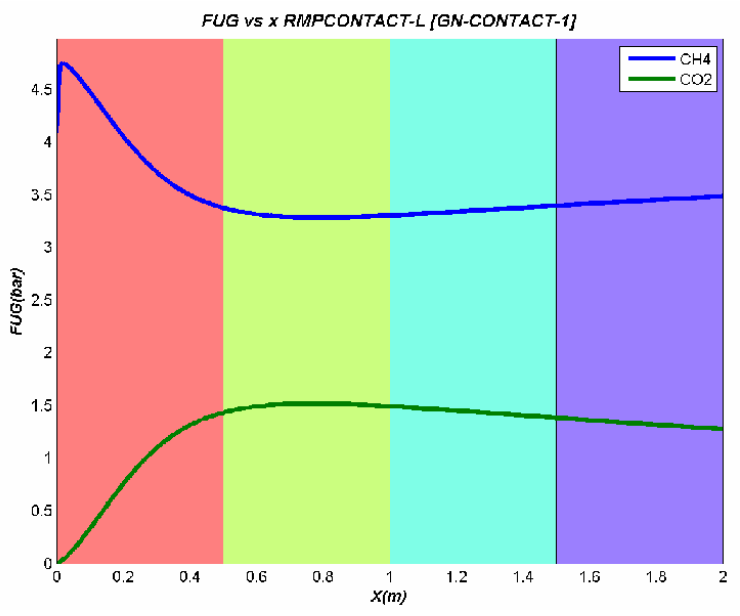


Figura 5. 16 Fugacidade da Fase L

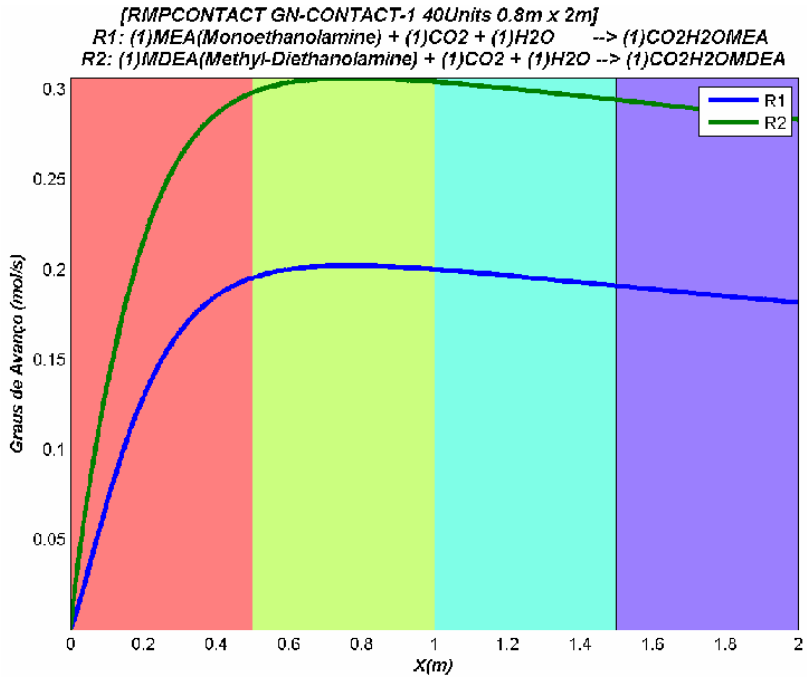


Figura 5. 17 Graus de avanço das reações de formação de complexos

A Figura 5.17 apresenta os (taxas de) graus de avanço (mol/s) das reações de formação de complexos. Como esperado, os valores são positivos. Observa-se que no intervalo da segunda seção da contactora, as curvas atingem um máximo de taxas de grau de avanço. A partir daí as reações começam, levemente, a reverter. Isto se deve ao ingresso de CH_4 no permeado gerando certa "efervescência" no líquido e esgotando o CO_2 da fase líquida o que inicia um leve deslocamento destas reações para a esquerda. Assim tais graus de avanço apresentam uma leve redução no final do contactor comparativamente aos pontos de máximo na primeira metade do contactor. A estabilização destas curvas aponta que a solução já atingiu a saturação de CO_2. Ao atingir a saturação, não há mais conversão de CO_2 a complexos, permanecendo este na fase gasosa do permeado. Como conseqüência da saturação, as curvas de %molar de MEA, MDEA, CO_2H_2OMEA e CO_2H_2OMDEA também se estabilizaram, como ilustrado na Figura 5.14.

A Figura 5.18 apresenta os fluxos das fases gasosa (L_V) e líquida (L_L) do permeado. Observa-se que L_V é crescente ao longo do contactor enquanto L_L sofre uma redução e se estabiliza. A redução no fluxo da fase líquida é conseqüência das reações para formação de complexos que consomem 3 moles de reagentes (Água, CO_2, amina) para cada mol

formado de complexo. As reações de formação de complexos, portanto, reduzem a taxa de (mol/s) da fase líquida. A curva se estabiliza, no momento que a solução atinge o patamar de saturação. Por outro lado, ao perfil de taxa molar da fase gasosa do permeado, inicialmente cresce, saindo de zero. Isto resulta do ingresso paulatino de gases no permeado: CH_4 e CO_2 permeado não convertido a complexo. Posteriormente, a taxa de vapor cresce mais rapidamente devido ao não consumo de CO_2.

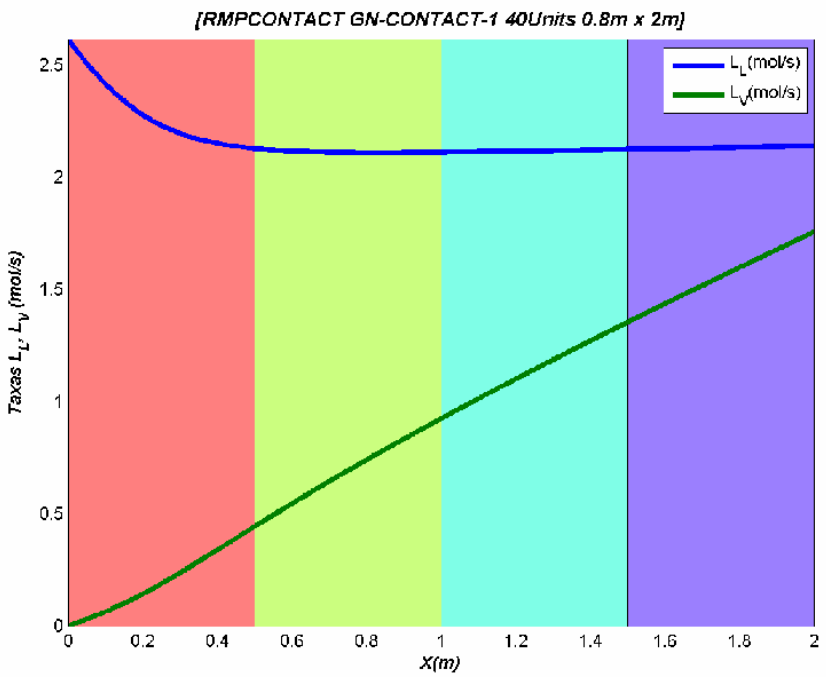


Figura 5. 18 – Taxas das fases do Permeado L_L e L_V

5.3 – Simulação do Stripper

Para a regeneração do solvente foi utilizado um *stripper* operando com despressurização a 1bar e com elevação da temperatura do efluente do permeado de modo a reverter as reações químicas de formação de complexos, liberando CO_2 gás e regenerando as aminas. Altas temperaturas favorecem as reações reversas, como visto na Figura 4.8. No caso é necessário aquecer o permeado (vazão na Tabela 5.2 de 26546 kg/h) até próximo de 103ºC conforme mostrado adiante. Isto irá requerer uma carga térmica de mais 4000kW.

A primeira etapa da regeneração foi utilizar o *stripper* como um estágio de Flash reativo e despressurizando a carga. (Sem utilização de calor). A Figura 5.19 apresenta o recurso do SPM2010 para a aplicação desta função (ELVEQH).

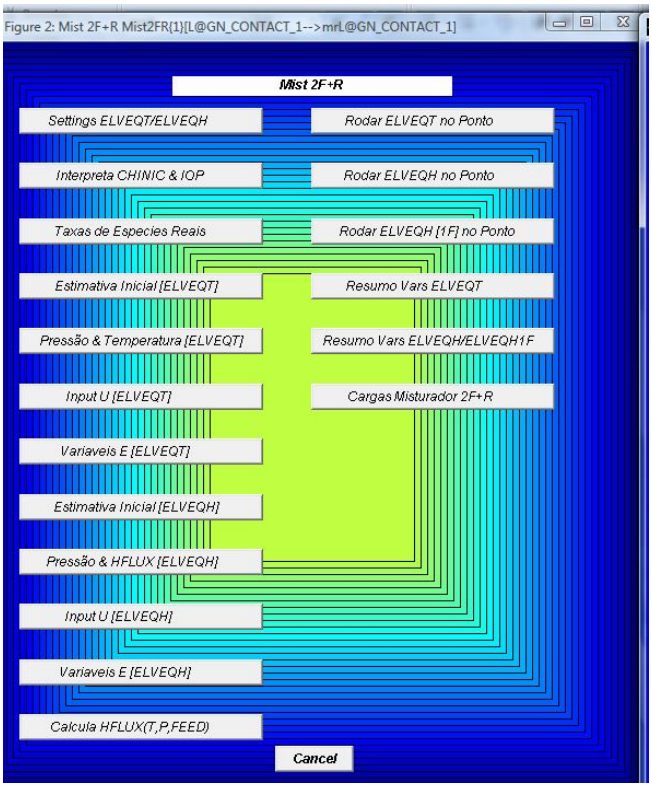


Figura 5. 19 Iniciando a regeneração do solvente

Na Tabela 5.2, vê-se que o fluxo de entalpia da carga equivale a – 52376kW. A Figura 5.20 apresenta os resultados deste primeiro estágio. (apenas despressurização da carga). Observa-se que o teor de CO_2 no vapor atinge 31,5% e como a temperatura final é de 29.6ºC havendo resolução de equilíbrio reativo de fases com fluxo de entalpia constante e igual a -52376kW.

```
<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<< ELVEQH [ 18-Aug-2010 10:50:44] >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>

<<<< ELVEQH >>>> It: 16 Chinic: 1 Erro: 2.2e-007 Errel: 1.3e-008 Sum|RES|: 0.00051 ZL: 0.00231 ZV: 0.997

ID            FEED(mol/s)            T,P,HFLX,SFLX,etc            X            Y     L,V,SX,SY,BE           BM
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------
MDEA              20.9213                 T(C)=29.733      0.13062            0         88.7072             0
MEA               20.9213                   P(bar)=1       0.19709      0.00042          78.716             0
C2H6              0.03604              HFLX(kW)=-52376           0      0.00046               0            -0
C3H8              0.01388             H(kJ/mol)=-312.84          0      0.00018               0            -0
C4H10             0.00483         L*HLIQ(kJ/mol)=-32879          0        6e-005        -0.00051            -0
C5H12              0.0033         V*HVAP(kJ/mol)=-21185          0        4e-005                            -0
CH4               50.5468            SFLX(kW/K)=-43.868    4e-005       0.6421                             -0
CO2               37.7003            ROH(kg/m3)=3.7216     0.00147      0.31544                             0
H2O               62.7544                 kg/h=26546       0.52717       0.0413                             0
iC4H10                  0                 m3/s=1.9814            0            0                             0
iC5H12                  0                mol/s=167.42            0            0                             0
                                dT/dHFLX(K/kW)=0.01163
                                   dT/dP(K/bar)=6.5226
                           dROH/dHFLX(kg/m3kW)=-0.00072
                               dROH/dP(kg/m3bar)=3.9643

ID                     XC          BMC
--------------------------------------
CO2H2OMDEA        0.10522            0
CO2H2OMEA         0.03839            0

Reaction                                                                      ETA           EQ        LnKEQ
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------
R1: (1)MEA(Monoethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O       --> (1)CO2H2OMEA        3.40544           -0      8.90044
R2: (1)MDEA(Methyl-Diethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O --> (1)CO2H2OMDEA       9.33404           -0     16.63159
```

Figura 5. 20 Primeiro estágio de regeneração

O calor será acrescentado gradativamente. A Figura 5.21 apresenta os resultados de um acréscimo de 76kW. A temperatura sobe para 30,6ºC e o teor de CO_2 vaporizado aumenta para 32%.

```
<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<< ELVEQH [ 18-Aug-2010 10:54:39] >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>

<<<< ELVEQH >>>> It: 6 Chinic: 1 Erro: 1.4e-012 Errel: 1.1e-013 Sum|RES|: 5.2e-008 ZL: 0.00229 ZV: 0.997

ID          FEED(mol/s)          T,P,HFLX,SFLX,etc          X           Y    L,V,SX,SY,BE          BM
------------------------------------------------------------------------------------------------------
MDEA            20.9213                 T(C)=30.623     0.1367           0        89.1462           0
MEA             20.9213                   P(bar)=1     0.19711     0.00044        79.6581           0
C2H6            0.03604             HFLX(kW)=-52300          0     0.00045              0          -0
C3H8            0.01388            H(kJ/mol)=-309.83         0     0.00017              0          -0
C4H10           0.00483        L*HLIQ(kJ/mol)=-32368         0      6e-005             -0          -0
C5H12            0.0033        V*HVAP(kJ/mol)=-21415         0      4e-005                         -0
CH4             50.5468           SFLX(kW/K)=-43.577    4e-005      0.6345                         -0
CO2             37.7003            ROH(kg/m3)=3.667     0.0015     0.32034                          0
H2O             62.7544                 kg/h=26546     0.52948     0.04399                          0
iC4H10                0                m3/s=2.0109           0           0                          0
iC5H12                0                mol/s=168.8           0           0                          0
                            dT/dHFLX(K/kW)=0.0118
                               dT/dP(K/bar)=6.7013
                      dROH/dHFLX(kg/m3kW)=-0.00072
                          dROH/dP(kg/m3bar)=3.9079

ID                     XC          BMC
--------------------------------------
CO2H2OMDEA        0.09798            0
CO2H2OMEA         0.03718            0

Reaction                                                               ETA          EQ       LnKEQ
------------------------------------------------------------------------------------------------------
R1: (1)MEA(Monoethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O       --> (1)CO2H2OMEA         3.31431          -0     8.73524
R2: (1)MDEA(Methyl-Diethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O --> (1)CO2H2OMDEA        8.73457          -0     16.3561
```

Figura 5. 21 Segundo estágio (+76kW)

Para o próximo estágio, adiciona-se um pouco mais de calor para se observar o comportamento da carga. A Figura 5.22 apresenta os resultados de uma adição de 800 kW. A temperatura chega a 50ºC e o teor de CO_2 a 34,9%.

<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<< ELVEQH [18-Aug-2010 11:13:59] >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>

<<<< ELVEQH >>>> It: 6 Chinic: 1 Erro: 1.5e-012 Errel: 3.2e-013 Sum|RES|: 2.5e-008 ZL: 0.0021 ZV: 0.997

ID	FEED(mol/s)	T,P,HFLX,SFLX,etc	X	Y	L,V,SX,SY,BE	BM
MDEA	20.9213	T(C)=49.486	0.22199	1e-005	88.1576	0
MEA	20.9213	P(bar)=1	0.21565	0.00153	98.5243	0
C2H6	0.03604	HFLX(kW)=-51000	0	0.00037	0	-0
C3H8	0.01388	H(kJ/mol)=-273.19	0	0.00014	0	-0
C4H10	0.00483	L*HLIQ(kJ/mol)=-26515	0	5e-005	-0	-0
C5H12	0.0033	V*HVAP(kJ/mol)=-24208	0	3e-005		-0
CH4	50.5468	SFLX(kW/K)=-38.927	6e-005	0.51299		-0
CO2	37.7003	ROH(kg/m3)=2.7938	0.00172	0.34954		-0
H2O	62.7544	kg/h=26546	0.5253	0.13534		0
iC4H10	0	m3/s=2.6394	0	0		0
iC5H12	0	mol/s=186.68	0	0		0
		dT/dHFLX(K/kW)=0.01651				
		dT/dP(K/bar)=12.576				
		dROH/dHFLX(kg/m3kW)=-0.00062				
		dROH/dP(kg/m3bar)=3.0153				

ID	XC	BMC
CO2H2OMDEA	0.01532	0
CO2H2OMEA	0.01996	0

Reaction	ETA	EQ	LnKEQ
R1: (1)MEA(Monoethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O --> (1)CO2H2OMEA	1.75968	-0	5.65761
R2: (1)MDEA(Methyl-Diethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O --> (1)CO2H2OMDEA	1.35045	-0	11.09181

Figura 5. 22 Terceiro estágio (+800kW)

Fornecendo um pouco mais de calor, 1000kW, nota-se que a água começa a mudar de fase, reduzindo o teor de CO_2 na fase gasosa, e os complexos estão sendo destruídos. Os graus de avanço (ETA) também diminuíram (Figura 5.22). A Temperatura atinge 65ºC.

```
<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<< ELVEQH [ 18-Aug-2010 11:17:14] >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>

<<<< ELVEQH >>>> It: 4 Chinic: 1 Erro: 6.7e-007 Errel: 5.6e-008 Sum|RES|: 0.00012 ZL: 0.00224 ZV: 0.996

ID            FEED(mol/s)              T,P,HFLX,SFLX,etc           X            Y    L,V,SX,SY,BE            BM
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------
MDEA              20.9213                       T(C)=64.7      0.28133       2e-005         73.4645            -0
MEA               20.9213                       P(bar)=1      0.26408      0.00447         116.941            -0
C2H6              0.03604                 HFLX(kW)=-50000           0      0.00031               0            -0
C3H8              0.01388                H(kJ/mol)=-262.6           0      0.00012               0            -0
C4H10             0.00483            L*HLIQ(kJ/mol)=-25918          0       4e-005        -0.00012            -0
C5H12              0.0033            V*HVAP(kJ/mol)=-25017          0       3e-005                            -0
CH4               50.5468               SFLX(kW/K)=-35.811     9e-005      0.43218                            -0
CO2               37.7003                ROH(kg/m3)=2.2497    0.00146       0.3108                            -0
H2O               62.7544                       kg/h=26546    0.43605      0.25202                             0
iC4H10                  0                      m3/s=3.2777          0            0                             0
iC5H12                  0                      mol/s=190.41          0            0                             0
                              dT/dHFLX(K/kW)=0.01417
                                  dT/dP(K/bar)=17.693
                        dROH/dHFLX(kg/m3kW)=-0.00047
                              dROH/dP(kg/m3bar)=2.439

ID                     XC           BMC
----------------------------------------
CO2H2OMDEA        0.00341             0
CO2H2OMEA         0.01358             0

Reaction                                                                   ETA           EQ        LnKEQ
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------
R1: (1)MEA(Monoethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O       --> (1)CO2H2OMEA         0.9977           -0      3.69355
R2: (1)MDEA(Methyl-Diethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O --> (1)CO2H2OMDEA       0.25077           -0      7.55182
```

Figura 5. 23 Quarto estágio (+1000kW)

Por fim, integralizando-se 4376kW de calor, atinge-se temperatura de 102ºC, observando-se que MEA começa a se vaporizar. Logo, a adição de calor deve ser sustada para que não haja perdas de solvente (apenas Água e CO_2 devem vaporizar) (Figura 5.24).

```
<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<<< ELVEQH [ 18-Aug-2010 11:23:17] >>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>>

<<<< ELVEQH >>>> It: 6 Chinic: 1 Erro: 6.3e-009 Errel: 1e-009 Sum|RES|: 7.8e-006 ZL: 0.00282 ZV: 0.996

ID            FEED(mol/s)            T,P,HFLX,SFLX,etc            X            Y    L,V,SX,SY,BE            BM
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------
MDEA              20.9213                     T(C)=102.42     0.50672      0.00082         41.0272            -0
MEA               20.9213                        P(bar)=1     0.35017      0.04181          151.41             0
C2H6              0.03604                  HFLX(kW)=-48000          0      0.00024               0            -0
C3H8              0.01388                H(kJ/mol)=-249.43          0       9e-005               0            -0
C4H10             0.00483          L*HLIQ(kJ/mol)=-27691          0       3e-005         -1e-005            -0
C5H12              0.0033          V*HVAP(kJ/mol)=-25471          0       2e-005                            -0
CH4               50.5468               SFLX(kW/K)=-30.124    0.00022      0.33378                            -0
CO2               37.7003               ROH(kg/m3)=1.5647     0.00094      0.24721                            -0
H2O               62.7544                      kg/h=26546     0.13629        0.376                             0
iC4H10                  0                    m3/s=4.7126          0            0                             0
iC5H12                  0                    mol/s=192.44          0            0                             0
                                 dT/dHFLX(K/kW)=0.02391
                                     dT/dP(K/bar)=15.37
                          dROH/dHFLX(kg/m3kW)=-0.00024
                              dROH/dP(kg/m3bar)=1.6402

ID                     XC          BMC
---------------------------------------
CO2H2OMDEA        0.00018            0
CO2H2OMEA         0.00548            0

Reaction                                                                          ETA            EQ        LnKEQ
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------
R1: (1)MEA(Monoethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O       --> (1)CO2H2OMEA          0.2248            -0      0.37398
R2: (1)MDEA(Methyl-Diethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O --> (1)CO2H2OMDEA        0.00746            -0      0.90698
```

Figura 5. 24 Ultimo estágio (+48000kW)

O calor total fornecido para a corrente inicial = -48000-(-52376) = 4376kW. A Figura 5.25 apresenta um resumo final do processo de *stripping*.

```
R2: (1)MDEA(Methyl-Diethanolamine) + (1)CO2 + (1)H2O --> (1)CO2H2OMDEA        0.00746



Results Mist2FR(1)[L@GN_CONTACT_1-->mrL@GN_CONTACT_1]

                      L@GN_CONTACT_1     mrL@GN_CONTACT_1
                                Feed7                 Prod8
-------------------------------------------------------------
Phase                       Two-Phase            Two-Phase
P(bar)                         4.8817               4.8817
T(C)                           38.814               102.42
kg/h                            26546                26546
ROH(kg/m3)                     600.16               1.5647
MMstm3/d                      0.32355              0.39992
mol/s                          155.69               192.44
HFLUX(kW)                      -52376               -52376
Cp(kJ/mol.K)                  0.20919              0.21685
Vapor Fraction                0.45086               0.7868
Viscosity(Pa.s)             0.0016929           0.00032625
%mol MDEA                       6.154               10.868
%mol MEA                        8.771               10.755
%mol C2H6                       0.023                0.019
%mol C3H8                       0.009                0.007
%mol C4H10                      0.003                0.003
%mol C5H12                      0.002                0.002
%mol CH4                       32.466               26.267
%mol CO2                       12.265                19.47
%mol CO2H2OMDEA                 7.284                0.004
%mol CO2H2OMEA                  4.667                0.117
%mol H2O                       28.357                32.49
%mol iC4H10                         0                    0
%mol iC5H12                         0                    0
```

Figura 5. 25 Resumo da operação de *Stripping*

CAPÍTULO 6
Conclusões e Sugestões

Tendo em vista os desafios para o tratamento do gás natural com que o atual cenário brasileiro se depara, como os altos teores de CO_2 que se encontram no pólo do Pré-Sal, este trabalho apresentou o desenvolvimento da modelagem matemática do processo de separação de CO_2 via contactores de membranas de fibras-ocas, com a utilização de soluções de etanolaminas aquosas.

O principal objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade da aplicação deste processo de separação em plataformas *offshore* atendendo a necessidade de se ampliar a área livre nas plataformas, uma vez que o processo convencional (i.e. colunas de absorção) demandaria uma área muito grande para esta remoção, e de se reduzirem os custos de produção e transporte do GN, para evitar problemas operacionais e atender as legislações existentes, deve-se reduzir os teores de CO_2 das cargas, antes que deixem a plataforma.

Para se atingir essa meta, foi necessário desenvolver um simulador capaz de prever rigorosamente o desempenho da tecnologia dos contactores. Para tanto, o SPM2010, um programa compilado em ambiente de programação do software MATLAB, foi o selecionado para a modelagem aqui desenvolvida.

A modelagem do processo foi baseada nos princípios rigorosos da termodinâmica, e.g., a aplicação da equação de estado de Peng-Robinson para a resolução do equilíbrio líquido-vapor dentro do lúmen das fibras-ocas e no cálculo das propriedades dos sistemas multi-componentes das correntes envolvidas, da mecânica dos fluidos, o escoamento foi considerado compressível e inclui os efeitos térmicos e de cisalhamento, etc.

Foi considerada, ainda, a aplicação da Teoria Química (PRAUNITZ et al, 1986), para modelar quimica e/ou fisicamente os sistemas de equilíbrios complexos, por meio de uma série de processos de equilíbrio químico, envolvendo espécies reais e fictícias.

O cálculo do equilíbrio líquido-vapor das espécies reais é sobreposto no equilíbrio químico multi-reacional para a formação das espécies fictícias (complexos não iônicos e não voláteis).

Para a resolução matemática, adotou-se o critério de máxima verossimilhança sobre os dados de equilíbrio dos sistemas para estimar as constantes de equilíbrio químico na formação do complexo e, assim, o cálculo das respectivas propriedades e de entalpias de absorção e dos efeitos térmicos.

Neste trabalho, foi apresentada a simulação de um fluxograma de separação de CO_2 de gás natural utilizando contactores de membranas com solução aquosas de etanolaminas. Para a simulação foram consideradas membranas do tipo de fibras-ocas. O objetivo consiste em verificar a viabilidade de utilização de contactores para separação de CO_2 através do programa desenvolvido pela Equipe do H2CIN.

A carga de gás natural – GN_CONTACT_1- a ser tratada tem um teor de 10%mol de CO_2 e a mistura de solventes escolhida é 20%MEA e 20%MDEA. Propriedades termodinâmicas foram estudadas e discutidas ao longo do trabalho, e mostraram coerência com os dados estudados na literatura. No final da simulação, a corrente de Gás Natural terminou com um teor de 3,4% de CO_2.

As evidências desta dissertação indicam que a tecnologia dos contactores com membranas de fibras-ocas para a remoção de gases ácidos é uma opção promissora a ser deslocada da pesquisa básica para a pesquisa aplicada, com a sua implementação em plataformas *offshore*, em particular nas condições atuais de exploração crescente de gás natural no Brasil.

Como sugestões para trabalhos futuros propõem-se:

1. O desenvolvimento e comparação de modelos que considerem o efeito do molhamento dos poros;
2. A implementação de rotinas no SPM2010 para análises de investimentos e custos de fluxogramas;
3. O desenvolvimento e avaliação experimental do processo com contactoras de membranas de fibras-ocas com diversas soluções aquosas de etanolaminas;
4. Avaliação da separação com outros solventes e membranas de outros materiais.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

AL-SAFFAR, H. B., OZTURK, B, HUGHES, R. (1997). **A Comparison of Porous and Non-Porous Gas-Liquid Membrane Contactors for Gas Separation**, *Chemical Engineering Research and Design*, 75, 685-692.

AMARAL, R. A. (2009). **Remoção de CO2 e H2S do Gás Natural por Contactores de Membranas.** Dissertação de Mestrado, PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS E BIOCOM,BUSTÍVEIS. **Boletim Mensal de Março.** 2010. Número 15.
Disponível em:
http://www.anp.gov.br/?pg=25129&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1275310772093
Acesso em 31 de maio de 2010.

ARCIS, H.; RODIER, L.; BALLERAT-BUSSEROLLES, K.; COXAM, J.Y. (2009). **Modeling of (vapor+liquid) equilibrium and enthalpy of solution of Carbon Dioxide (CO_2) in aqueous methyldiethanolamine (MDEA) solutions.** *Journal of Chemical Thermodynamics*, 41, 783-789.

AROONWILAS, A., VEAWAB, A., (2004). **Characterization and Comparison of the CO_2 Absorption Performance into Single and Blended Alkanolamines in a Packed Column**, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 2228-2237.

ATCHARIYAWUT**,** S., FEND, C.,WANG, R., JIRARATANANON, R., LIANG, D.T. (2006). **Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers.** *Journal of Membrane Science*, 285, 272-281.

ATCHARIYAWUT, S., JIRARATANANON, R., WANG, R. (2007). **Separation of CO2 from CH4 by Using Gas-liquid Membrane Contacting Process**, *Journal of Membrane Science*, 304, 163–172.

BAKER, R. W., LOKHANDWALA, K. (2008). **Natural Gas Processing with Membranes: An Overview**. *Ind. Eng. Chem. Res*, 41, 2109-2121.

BAKER, R. W. (2002). **Future Directions of Membrane Gas Separation Technology**. *Ind. Eng. Chem. Res*, 41, 1393-1411.

BALL.,M; WISTESCHEL, M. (2009). **The future of hydrogen – opportunities and challenges**, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 615-627.

BARBOSA, L. C. (2004) **Uma abordagem de Equilíbrio para absorção de CO_2 e H_2S com Misturas Aquosas de Etalonaminas.** Dissertação de Mestrado,TPQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

BHIDE, B.D., VOSKERICYAN, A., STERN, S.A. (1998). **Hybrid Processes for the Removal of Acid Gases from Natural Gas**, *Journal of Membrane Science*, 140, 27-49.

BIODIESELBR.COM **Crédito de Carbono – MDL.**
Disponível em: http://www.biodieselbr.com/credito-de-carbono/mdl/index.htm
Acesso em 15 de junho de 2010.

CARAMELLO, T.P., **Modelagem e Simulação de processos de separações de misturas gasosas multicomponentes utilizando módulos de membranas de fibra-oca.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2002.

CHUNXI, L.; FÜKRST, W. (2000). **Representation of CO_2 and H_2S solubility in aqueous MDEA solutions using an electrolyte equation of state.** *Chemical Engineering Science* 55, 2975-2988.

CO2CRC**. Cooperative Research Centre for Greenhouse Gas Technologies**
Disponível em: http://www.co2crc.com.au/
Acesso em 30 de maio de 2010.

DATTA, A. K.; SEM, P. K. (2006). **Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas.** *Journal of Membrane Science*, 283, 291-300.

DEMONTIGNY, D., TONTIWACHWUTHIKUL, P., CHAKMA, A. (2006). **Using Polypropylene and Polytetrafluoroethylene Membranes in a Membrane Contactor for CO_2 Absorption.** *Journal of Membrane Science*, 277, 99–107.

DINDORE, V. Y.; BRILMAN, D. W. F.; GEUZEBROEK, F. H.; VERSTEEG, G. F. (2004). **Membrane-solvent selection for CO_2 removal using membrane gas-liquid contactors.** *Separation and Purification*, 40, 133-145.

DOVI, V. G.; FRIEDLER, F.; HUISINGH, D.; KLEMES, J; J; (2009) **Cleaner Energy for Sustainable Future.** *Journal of Cleaner Production*, 17, 889-895.

EIA. ***International Energy Outlook 2010.*** **Apresentação elaborada por Gruenspecht, H.; Deputy Administrator.**
Disponível em : http://www.eia.doe.gov/neic/speeches/howard052510.pdf;
Acesso em: 1 de junho de 2010.

EMBRAPA – MEIO AMBIENTE *Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.* **Efeito Estufa.** (2006)

Disponível em: http://www.cnpma.embrapa.br/projetos/index.php3?sec=agrog:::81
Acesso em 15 de junho de 2010.

FENG, Z.; CHENG-GANG, F.; YOU-TING, W.; YUAN-TAO, W.; AI-MIN, L.; ZHI-BING, Z. (2010). **Absoprtion of CO_2 in the aqueous solutions of functionalized ionics liquids and MDEA.** *Chemical Engineering Journal*, 160, 691-697.

FORMIGLI, J. (2008). **O Pólo Pré-Sal da Bacia de Santos – Desafios Tecnológicos para a Área de Engenharia,** PETROBRAS

GABELMAN, A., HWANG, S.T.(1999). **Hollow-Fiber Membrane Contactors**. *Journal of Membrane Science*, 159, 61-109.

GASNET **Gás Natural**. (2010).
DisponÍvel em: http://www.gasnet.com.br/novo_gasnatural/gas_completo.asp#gas11
Acesso em: 1 de junho de 2010.

HO, M. T.; WILEY, D. E..(2005) **Economic Evaluation of Membrane Systems for Large Scale Vapture and Storage of CO2 Mixtures**. *Report, UNESCO Centre for Membrane Science*, The University of New South Wales.

HUBBARD, R (2009).**The Role of Gas Processing in the Natural-Gas Value Chain**, JPT.
Disponível em: http://www.spe.org/jpt/print/archives/2009/08/JPT2009_08_17DAS.pdf

IPCC. **Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change** [Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M.Tignor and H.L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

JARWAARDE, E. V. (2007) **Benchmarking Novel Membrane Processes for CO_2 Removal from Contamined Natural Gas.** Master Thesis, University of Twente, Enschede – The Netherlands.

KAROOR, S.; SIRKAR, K. K.(1993). **Gas Absorption studies in microporous hollow-fiber membrane modules.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 674-681.

KESHAVARZ, P.; FATHIKALAJAHI, J.; AYATOLLAHI, S. (2008). **Analysis of CO_2 separation and simulation of a partially wetted hollow fiber membrane contactor**. *Journal* of Hazardous Materials, 152, 1237–1247.

KREULEN, H., SMOLDERS, C. A., VERSTEEG, G. F. (1993a). **Microporous Hollow Fiber Membrane Modules as Gas-liquid Contactors. Part 1. Physical Mass Transfer Processes. A Specific Application: Mass Transfer in Highly Viscous Liquids**, *Journal of Membrane Science*, 78, 197-216.

KREULEN, H., SMOLDERS, C. A., VERSTEEG, G. F. (1993b). **Microporous Hollow Fiber Membrane Modules as Gas-liquid Contactors. Part 2. Mass Transfer with Chemical Reaction**, *Journal of Membrane Science*, 78, 217-238.

KUMAR, P. S.; HOGENDOORN, J. A.; FERON, P.H.M.; VERSTEEG, G. F. (2002). **New absorption liquids for the removal of CO_2 from dilute gas streams using membrane contactors.** *Chemical Engineering Science.* 57, 1639-1651.

LI, J.L.; CHEN, B.H.(2005). **Review of CO_2 Absorption using Chemical Solvents in Hollow-Fiber Membrane contactors.** *Separation and Purification Technology,* 41,109-122

LIQUE-CEL – **Lique-Cel Membrane Contactors – Gas Transfer Technology.**
Disponível em :http://www.liqui-cel.com/product-information/tour.cfm
Acesso em 31 de maio de 2010.

LU, J.G.; ZHENG, Y.F., CHENG, M.D., WANG, L.J. (2007). **Effectes of activators on mass-transfer enhancement in a hollow fiber contactor using actovated alkanolamine solutions**. *Journal of Membrane Science*, 289, 138-149.

MACEDO, A. P. F.; NAKAO, A. (2008**). Simulação de Permeação em Membranas Hollow Fiber para remoção de CO_2 de Gás Natural.** Projeto Final de Curso, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

MANSOURIZADEH, A.; ISMAIL, A.F. (2009). **Hollow fiber gas-liquid contactors for acid gas capture: A review**. *Journal of Hazardous Materials*. Article in Press.

MAVROUDI, M.; KALDIS, S. P.; SAKELLAROPOULOS, G. P. (2003). **Reduction of CO_2 emissions by a membrane contacting process.** *Fuel.*, 82, 2153-2159.

MEDEIROS, J.L., ARAÚJO, O.Q.F., VERSIANI, B.M. (2008). **Relatório 1 – Projeto Contact,** Escola de Química, UFRJ

MONTEIRO, J.G.M.-S.(2009). **Um Estudo sobre Alternativas De Seqüestro de Carbono. Modelos, Métricas e Otimalidade**. Dissertação de Mestrado, TPQB, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

NAKAO, A.; MACEDO, A.P.F.; VERSIANI, B. M., ARAÚJO, O.Q.F.; MEDEIROS, J.L. (2009). **Modeling of Flowcharts of Permeation through Membranes for Removal of CO_2 of Natural Gas. PSE -**10th International Symposium on Process Systems Engineering.

NATCO, **Oil, Gás and Water Solutions Wordwild.**
Disponível: em http://www.natcogroup.com
Acesso em: 30 de maio de 2010.

PAUL**,** S., GHOSHAL, A.K., MANDAL, B. (2007). **Removal of CO_2 by Single and Blended Aqueous Alkanolamine Solvents in Hollow-Fibers Membrane Contactor: Modeling and Simulations.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, 2576-2588.

PRAUNITZ, J. M.; LICHTENTHALER, R. M.; AZEVEDO, E. G. (1986). **Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria**. 2nd Ed, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. J.

QUI, Z., CUSSLER, E. L. (1985a). **Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. I Mass Transfer in the Liquid**, *Journal of Membrane Science*, 23, 321-332.

QUI, Z., CUSSLER, E. L. (1985b). **Microporous Hollow Fibers for Gas Absorption. II Mass across the Membrane**, *Journal of Membrane Science*, 23, 333-345.

RAJABZADEH, S.; YOSHIMOTO, S.; TERAMOTO, M.; AL-MARZOUQI, M.; MATSUYAMA, H. (2009).**CO_2 absoprtion by using PVDF hollow fiber membrane contatcors with various membrane structures.** *Separation and Purification Technology*, 69, 210-220.

REN, J.; WANG, R.; ZHANG, H.Y.; LI, Z.; LIANG, D.T.; TAY, J.H. (2006). **Effect of PVDF dope rheology on the structure of hollow fiber membranes used for CO_2 capture.** *Journal of Membrane Science.* 281, 334-344.

RIVERA-TINOCO, R. BOUALLOU, C.(2010). **Comparison of absorption rates and absorption capacity of ammonia solvents with MEA and MDEA aqueous blends for CO_2 capture**. *Journal of Cleaner Production*, article in press.

SHEKHAWAT, D.; LUEBKE, D.; PENNLINE, H. W.(2003). **A review of Carbon Dioxide Selective Membranes – A Topical Report.** Relatório DOE/NETL-2003/1200. Dezembro, 2003.

SOARES, P. **Petrobras estuda "sumir" com CO2 da camada pré-sal.** *Folha Online*, 31 de maio de 2009.
Disponível em: http://www1.folha.uol.com.br/folha/ciencia/ult306u574388.shtml. Acesso em: 30 de maio de 2010.

SOUZA**,** A. G.(2007) **Modelagem e Simulação do Processo de Absorção Reativa de CO_2 em Módulos de Membrana.** Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

WANG, R.; ZHANG, P. H. M.; FERON, D. T. (2005). **Influence of membrane wetting on CO_2 capture in microporous hollow-fiber membrane contactors.** *Separation and Purification Technology*. 46, 33-40.

WHITE**,** L.S., BLINKA, T.A., KLOCZEWSKI, H.A., WANG, I. (1995). **Properties of polyimide gas separation membrane in natural gas streams.** *Jounal of Membrane Science*, 103, 73-82.

WIND, J. D.; PAUL, D. R.; KOROS, W. J. (2004). **Natural gas permeation in polyimide membranes.** *Journal of Membrane Science*, 228, 227-236.

YEON, S. H.; LEE, K.S.; SEA, B.; PARK, Y.I.; LEE, K.H. (2005). **Application of pilot-scale membrane contactor hybrid system for removal of carbon dioxide from flue gas.** *Journal of Membrane Science.* 257, 156-160.

ZHANG, H. Y.; WANG, R.; LIANG, D. T.; TAY. J. H. (2006) **Modeling and experimental study of CO_2 absorption in a hollow fiber membrane contactor.** Journal of Membrane Science, 279, 301-310.

ZHANG, H. Y.; WANG, R.; LIANG, D. T.; TAY, H. J. (2008). **Theoretical and experimental studies of membrane wetting in the membrane gas-liquid contacting process for CO_2 absorption.** *Journal of Membrane Science*, 308, 162-170.