GABRIEL PEREIRA CRIVELLARI

**Modelagem matemática e simulação de um permeador de gases para
separação de CO₂ de gás natural**

São Paulo

(2016)

GABRIEL PEREIRA CRIVELLARI

**Modelagem matemática e simulação de um permeador de gases para
separação de CO₂ de gás natural**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

São Paulo

(2016)

GABRIEL PEREIRA CRIVELLARI

**Modelagem matemática e simulação de um permeador de gases para
separação de CO₂ de gás natural**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de
Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia
Química

Orientador: Prof. Dr. José Luís de
Paiva

São Paulo

(2016)

Catálogo-na-publicação

CRIVELLARI, GABRIEL PEREIRA

Modelagem matemática e simulação de um permeador de gases para separação de CO₂ de gás natural / G. P. CRIVELLARI -- São Paulo, 2016. 177 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Separação de misturas de gases multi-componente 2.Separação de CO₂ 3.Separação por membrana 4.Permeação de gás 5.Modelagem Matemática I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

RESUMO

A produção de petróleo no pré-sal pode ser associada a contaminantes como o CO₂. As plataformas instaladas neste polo possuem o sistema de remoção de CO₂ usando permeação em membrana polimérica, que separa a corrente de gás em uma pobre em CO₂ e outra rica neste. Este trabalho propõe um modelo para simulação da separação de gases utilizando permeador de gases do tipo espiral em contra-corrente. Este modelo utiliza equações baseadas em fenômenos de transporte e termodinâmica, tais como: comportamento real dos gases, variação da permeância com temperatura, transferência de calor dentro do equipamento e efeito Joule-Thomson. A validação foi feita utilizando dados da literatura para separações isotérmicas e dados obtidos em permeador instalado em plataforma de petróleo. Utilizou-se metodologia de reconciliação de dados e agrupamento para tratamento dos dados industriais, o que permitiu maior eficiência na reconciliação dos parâmetros do modelo. A partir da modelagem proposta determinaram-se os parâmetros de processos mais relevantes, permitindo a simulação de condições operacionais diferentes das utilizadas na regressão e a verificação da influência da variação de cada uma das condições operacionais.

Palavras-chave: Separação de misturas de gases multi-componente. Separação de CO₂. Separação por membrana. Permeação de gás. Modelagem Matemática

ABSTRACT

The production of oil in pre-salt field is associated with contaminants such as CO₂. The rigs installed in this field have a CO₂ removal system using permeation on polymer membrane, which separates the gas stream in a stream with low CO₂ content and another one with high CO₂ content. This paper proposes a model for simulation of gas separation using spiral type permeator of gases in countercurrent flow. This model uses equations based on transport and thermodynamic phenomena such as: real behavior of gases, permeance dependence with temperature, heat transfer inside the equipment and Joule-Thomson effect. The validation was performed using literature data for isothermal separations and data from permeator installed on the oil rig. Was used data reconciliation methodology and clusterization for treatment of industrial data, allowing more efficient reconciliation of the model parameters. From the proposed model were determined the most relevant process parameters, allowing the simulation of operating conditions different than those used in the regression and verification of the influence of the change of each of the operating conditions.

Keywords: Multicomponent gas mixture separation. CO₂ separation. Membrane separation. Gas permeation. Mathematical modelling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema mostrando os principais equipamentos envolvidos na produção de petróleo e gás natural (Fonte: http://www.petrobras.com.br/infograficos/tipos-de-plataformas/desktop/index.html)	6
Figura 2 - Esquema dos processos envolvidos em uma unidade de produção de óleo e gás offshore típica que opera nos campos do pré-sal.....	8
Figura 3 - Esquema do tratamento de gás em uma unidade de produção offshore típica que opera nos campos do pré-sal.....	9
Figura 4 – Esquema do mecanismo de permeação em uma membrana microporosa (à esquerda) e uma membrana densa (à direita)	10
Figura 5 – Esquema dos mecanismos de permeação que podem ocorrer em uma membrana microporosa.....	11
Figura 6 – Permeação de um componente em solução conforme o modelo de solução-difusão (adaptado de Baker (2004)).....	12
Figura 7 - Esquema que representa a diferença de permeabilidade entre componentes para certa membrana, que é expressa pela seletividade. O componente representado pelos círculos claros possui permeabilidade maior que aquele representado pelos círculos escuros.	15
Figura 8 - Difusividade em função do volume molar para vários componentes em poliisopreno (borracha) e policloreto de vinila (PVC). Fonte: Baker, 2004	16
Figura 9 - Esquema mostrando a permeabilidade relativa dos principais componentes do gás natural em função do tamanho do componente (para polímeros vítreos) e temperatura de ebulição (para polímeros elastoméricos).....	18
Figura 10 - Seletividade entre CO ₂ e metano em função da pressão de alimentação utilizando dados de componentes puros e medidos para as misturas com 30,6% de CO ₂ e 70,6% de CO ₂ em acetato de celulose. Dados de Lee et al. (BAKER, 2004)	21
Figura 11 – Tipos de estrutura de membranas encontrados para permeação gasosa (DORTMUNDT E DOSHI, 1999)	22
Figura 12 - Esquema de um permeador tipo espiral, mostrando as folhas formadas por membrana e espaçadores (adaptado de: http://www.uop.com/?document=uop-egyptian-gas-plant-membrane-upgrade-case-study&download=1).....	27
Figura 13 - Esquema da seção transversal de um permeador do tipo espiral mostrando o escoamento da corrente de permeado (adaptado de BAKER, 2004).....	27
Figura 14 - Elemento do permeador do tipo espiral dentro de um tubo onde diversos elementos são conectados em série (referência: http://www.uop.com/?document=separex-membrane-systems-brochure&download=1).....	28
Figura 15 - Esquema de um tubo do permeador do tipo espiral, mostrando os elementos em série dentro do mesmo (adaptado de http://www.membrane-guide.com/download/CO2-removal-membranes.pdf)	29
Figura 16 - Módulo de permeador tipo espiral da empresa Honeywell-UOP instalado no Egito (adaptado de http://www.uop.com/?document=separex-membrane-systems-brochure&download=1).....	30

Figura 17 - Módulo de permeador tipo espiral da empresa Honeywell-UOP instalado no Paquistão (adaptado de https://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/02/UOP-Separex-Membrane-Technologytech-presentation.pdf)	30
Figura 18 - A esquerda, uma única fibra oca; ao centro, centenas de fibra ocas, mostrando o pequeno diâmetro em relação ao comprimento; à direita, centenas de milhares de fibras saindo de um elemento de permeador. (Referência: http://filtex-ned.nl/leenders/index.php?page=membranes)	31
Figura 19 - Esquema de um módulo de permeador do tipo fibra oca com saída de permeado nas duas extremidades. Adaptado de https://www.c-a-m.com/products-and-services/separation-processing-and-treatment/gas-processing-and-treatment/cynara-co2-separation-systems	32
Figura 20 - Esquema de um módulo de permeador do tipo fibra oca com configuração contra-corrente. A entrada da alimentação é pelas aberturas na parte de baixo do módulo, onde sai o permeado, e o resíduo sai pela parte de cima (adaptado de http://www.membrane-guide.com/download/CO2-removal-membranes.pdf).....	33
Figura 21 – Módulo do permeador do tipo espiral da empresa Cameron (referência: https://www.c-a-m.com/products-and-services/separation-processing-and-treatment/gas-processing-and-treatment/cynara-co2-separation-systems).....	34
Figura 22 - Esquema do permeador usado para descrição do modelo matemático rigoroso	35
Figura 23 - Esquema de discretização usado para resolução do modelo matemático do permeador	42
Figura 24 - Fluxograma das funções utilizadas para solução do modelo matemático do permeador	44
Figura 25 - Comparação dos resultados obtidos para concentração dos componentes no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no primeiro experimento de Pan (1986) (separação de CO ₂ de corrente com hidrocarbonetos)	56
Figura 26 - Comparação dos resultados obtidos para concentração dos componentes no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Pan (1986) (separação de CO ₂ e H ₂ S de corrente com metano e nitrogênio)	59
Figura 27 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hidrogênio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no terceiro experimento de Pan (1986) (separação de H ₂ corrente com metano, nitrogênio e argônio)	62
Figura 28 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de oxigênio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no primeiro experimento de Giglia (1991) (separação de ar sintético)	66
Figura 29 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hélio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Giglia (1991) (separação de hélio e nitrogênio).....	70
Figura 30 – Pressão de permeado no lado tampado das fibras em função do stage-cut para segundo experimento de Giglia (1991) (separação de hélio e nitrogênio) - reproduzido de Giglia (1991)	71
Figura 31 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hélio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Giglia (1991) (separação de hélio e nitrogênio) para configuração co-corrente utilizando diferentes pressões de permeado	72
Figura 32 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hélio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Giglia (1991)	

(separação de hélio e nitrogênio) para configuração contra-corrente utilizando diferentes pressões de permeado	73
Figura 33 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de nitrogênio no resíduo pelo modelo proposto com os dados obtidos no primeiro experimento de Coker (1998) (separação de ar sintético)	78
Figura 34 - Comparação dos resultados de concentração de hidrogênio no permeado obtidos pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Coker (1998) (separação de hidrogênio)	82
Figura 35 – Resultado da simulação da vazão permeada de hidrogênio ao longo do permeador para dois casos: recuperação de hidrogênio de 78,2% e pressão de alimentação de 76,9 bar e recuperação de 96,8% e pressão de 42,4 bar, usando configuração do segundo experimento de Coker (1998)	83
Figura 36 - Esquema do permeador mostrando as informações disponíveis para cada corrente	84
Figura 37 – Esquema mostrando as etapas que foram seguidas para coleta e análise dos dados de operação	89
Figura 38 - Gráfico da permeância de CO ₂ (calculada pelo modelo simplificado) em função da temperatura	92
Figura 39 - Gráfico da permeância de metano (calculada pelo modelo simplificado) em função da temperatura	93
Figura 40 - Gráfico da permeância de CO ₂ (calculada pelo modelo simplificado) em função da pressão permeado utilizando equação tipo de Arrhenius em função da temperatura.....	94
Figura 41 - Gráfico do stage-cut (vazão de permeado por vazão de entrada) em função da vazão de entrada	95
Figura 42 - Gráfico da permeância de CO ₂ (calculada pelo modelo simplificado) e temperatura média do permeador em função do tempo de operação do permeador	96
Figura 43 – Similaridade do processo de agrupamento em função do número de grupos ...	97
Figura 44 - Permeância a temperatura de referência em função da vazão de alimentação para o CO ₂	108
Figura 45 - Permeância a temperatura de referência em função da vazão de alimentação para o metano.....	109
Figura 46 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de CO ₂ na corrente de resíduo	110
Figura 47 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de metano na corrente de resíduo.....	111
Figura 48 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de CO ₂ na corrente de permeado	111
Figura 49 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de metano na corrente de permeado.....	112
Figura 50 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da vazão da corrente de permeado	112
Figura 51 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da vazão da corrente de permeado	113
Figura 52 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da temperatura da corrente de resíduo	113

Figura 53 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de CO ₂ na corrente de resíduo para o novo intervalo de operação	116
Figura 54 - Perfil de CO ₂ e metano ao longo do permeador.....	118
Figura 55 – Perfil de vazão permeada e permeância de CO ₂ e metano ao longo do permeador	119
Figura 56 - Perfil de temperatura nas correntes de permeado e resíduo ao longo do permeador	119
Figura 57 - Perfil de vazão total das correntes de resíduo e permeado ao longo do permeador	120
Figura 58 – Fração de CO ₂ na corrente de resíduo em relação a vazão de entrada (estudo de caso 1).....	121
Figura 59 - Stage cut em relação a vazão de entrada (estudo de caso 1).....	122
Figura 60 - Fração de CO ₂ no resíduo em relação a pressão relativa de alimentação (estudo de caso 2).....	123
Figura 61 - Stage cut em relação a pressão relativa de entrada (estudo de caso 2)	123
Figura 62 - Fração de CO ₂ no resíduo em relação a temperatura de entrada (estudo de caso 3)	124
Figura 63 - Stage cut em relação a temperatura de entrada (estudo de caso 3)	124
Figura 64 – Recuperação de CO ₂ em relação a temperatura de entrada (estudo de caso 3)	125
Figura 65 - Fração de CO ₂ no resíduo em relação a pressão relativa de permeado (estudo de caso 4).....	126
Figura 66 - Stage cut em relação a pressão relativa de permeado (estudo de caso 4)	126
Figura 67 - Fração de CO ₂ no resíduo em relação a fração de CO ₂ na alimentação (estudo de caso 5).....	127
Figura 68 – Stage cut em relação a fração de CO ₂ na alimentação (estudo de caso 5)	127
Figura 69 - Fração de CO ₂ no resíduo em relação ao comprimento do permeador (estudo de caso 6).....	128
Figura 70 - Short cut em relação ao comprimento do permeador (estudo de caso 6)	128
Figura 71 - Comparação entre o tamanho de uma unidade de membrana e uma unidade de amina e glicol (Fonte: Dortmund e Doshi, 1999)	142
Figura 72 - Configurações de sistema de permeação por membranas poliméricas mais utilizados.....	143
Figura 73 - Perfil de pressão estimado ao longo do tubo de coleta de permeado	156

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Permeabilidade (em Barrer) medidas para gases puros, na temperatura dada, para diversos polímeros (BAKER, 2004).....	19
Tabela 2 - Seletividade para separação de impurezas do gás natural e materiais tipicamente utilizados.....	20
Tabela 3 - Valores dos parâmetros de operação encontrados para os permeadores já instaladas pela Honeywell-UOP e Cameron	26
Tabela 4 - Limites utilizados para alteração das variáveis na reconciliação de dados.....	48
Tabela 5 - Dados construtivos do permeador utilizado por Pan (1986) em seus experimentos	53
Tabela 6 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Pan (1986) no primeiro experimento (separação de CO ₂ de corrente com hidrocarbonetos)	54
Tabela 7 – Dados obtidos para concentração dos componentes no permeado com modelo proposto em comparação com obtidos experimentalmente por Pan (1986) (separação de CO ₂ de corrente com hidrocarbonetos)	55
Tabela 8 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Pan (1986) no segundo experimento (separação de CO ₂ e H ₂ S de corrente com metano e nitrogênio)	57
Tabela 9 – Dados obtidos para concentração dos componentes no permeado com modelo proposto em comparação com obtidos experimentalmente por Pan (1986) (separação de CO ₂ e H ₂ S de corrente com metano e nitrogênio)	58
Tabela 10 – Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Pan (1986) no terceiro experimento (separação de H ₂ corrente com metano, nitrogênio e argônio)	60
Tabela 11 – Dados obtidos das concentrações de hidrogênio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Pan (1986) (separação de H ₂ de corrente com metano, nitrogênio e argônio) na configuração contra-corrente.....	61
Tabela 12 - Dados obtidos das concentrações de hidrogênio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Pan (1986) (separação de H ₂ de corrente com metano, nitrogênio e argônio) na configuração co-corrente.....	61
Tabela 13 – Dados construtivos do permeador utilizado por Giglia (1991) em seus experimentos	63
Tabela 14 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Giglia (1991) no primeiro experimento (separação de ar sintético)	64
Tabela 15 – Dados obtidos das concentrações de oxigênio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Giglia (1991).....	65
Tabela 16 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Giglia (1991) no segundo experimento (separação de hélio e nitrogênio)	67
Tabela 17 – Dados obtidos da concentração hélio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Giglia (1986) (separação de corrente nitrogênio e hélio) na configuração contra-corrente	68
Tabela 18 - Dados obtidos da concentração de hélio no permeado com obtido experimentalmente por Giglia (1986) (separação de corrente nitrogênio e hélio) na configuração co-corrente	68

Tabela 19 – Dados construtivos do permeador utilizado por Coker (1998) em seus experimentos	74
Tabela 20 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Coker (1998) no primeiro experimento (separação de ar sintético).....	75
Tabela 21 – Dados obtidos das concentrações de nitrogênio na corrente de resíduo com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 1000kPa (10 bar).....	76
Tabela 22 - Dados obtidos das concentrações de nitrogênio na corrente de resíduo com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 500kPa (5 bar).....	77
Tabela 23 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Coker (1998) no segundo experimento (separação de hidrogênio)	79
Tabela 24 - Dados obtidos das concentrações de hidrogênio na corrente de permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 7690kPa (76,9 bar)	80
Tabela 25 - Dados obtidos das concentrações de hidrogênio na corrente de permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 4240 kPa (42,4 bar)	81
Tabela 26 – Informações disponíveis em cada corrente do permeador estudado	85
Tabela 27 - Média, máximo e mínimo em relação à media, das variáveis do conjunto das observações coletadas em campo para o permeador em estudo após reconciliação (parte 1/2)	87
Tabela 28 - Média, máximo e mínimo em relação à media, das variáveis do conjunto das observações coletadas em campo para o permeador em estudo após reconciliação (parte 2/2)	88
Tabela 29 – Parâmetros da equação análoga a Arrhenius para variação da permeância em função da temperatura obtidos a partir do conjunto de dados de campo	91
Tabela 30 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 1/4)	98
Tabela 31 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 2/4)	99
Tabela 32 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 3/4)	100
Tabela 33 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 4/4)	101
Tabela 34 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 1/4)	102
Tabela 35 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 2/4)	103
Tabela 36 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 3/4)	104
Tabela 37 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 4/4)	105
Tabela 38 - Parâmetros da equação análoga a Arrhenius usados na simulação do modelo rigoroso.....	106

Tabela 39 – Parâmetros da equação (32) da permeância a temperatura de referência em função da vazão de alimentação para cada componente	108
Tabela 40 – Variáveis e desvio padrão para os dados coletados para regressão do modelo e novo conjunto de dados operacionais.....	115
Tabela 41 – Dados usados para simulação do modelo (parte 1/2).....	117
Tabela 42 – Dados usados para simulação do modelo (parte 2/2).....	117
Tabela 43 – Casos estudados e valor máximo e mínimo da variável estudada.....	121
Tabela 44 – Parâmetros utilizados na Equação de Estado de Peng-Robinson.....	146
Tabela 45 – Parâmetros de interação binários entre componentes usados na Equação de Estado de Peng-Robinson (parte 1/3).....	147
Tabela 46 – Parâmetros de interação binários entre componentes usados na Equação de Estado de Peng-Robinson (parte 2/3).....	148
Tabela 47 – Parâmetros de interação binários entre componentes usados na Equação de Estado de Peng-Robinson (parte 3/3).....	149
Tabela 48 – Parâmetros da equação de Shomate para cálculo da capacidade calorífica a pressão constante na condição de gás ideal de cada componente.....	150
Tabela 49 – Comparação do cálculo de temperatura utilizando Hysys, “método 1” e “método 2”	152
Tabela 50 - Comparação do cálculo de entalpia da corrente utilizando função implementada no Matlab® e utilizando Hysys®	153
Tabela 51 – Variáveis consideradas para o estudo de perda de carga no tubo do permeador	154
Tabela 52 – Composição do gás considerada para o estudo de perda de carga no tubo do permeador	155
Tabela 53 - Pressões estimadas ao longo do tubo de permeado.....	157

LISTA DE VARIÁVEIS USADAS NAS EQUAÇÕES

α_{ij} – seletividade da membrana para o componente i em relação componente j ;

A – área da seção transversal do permeador [m^2 de permeador];

$c(i)_{feed(m)}$ – concentração do componente i na interface da membrana no lado de alimentação [g/cm^3 de membrana];

$c(i)_{p(m)}$ – concentração do componente i na interface da membrana do lado do permeado [g/cm^3 de membrana];

C_p – capacidade calorífica [$\text{J}/\text{K}.\text{gmol}$];

$D(i)$ – difusividade do componente i pela membrana [m^2/s];

d – densidade de membrana no permeador [m^2 de membrana/ m^3 de permeador];

E – energia de ativação da equação tipo de Arrhenius [J/gmol];

$h(x)$ – entalpia molar da corrente permeada pela membrana na posição x do permeador [J/gmol];

H_0 – entalpia molar da corrente a temperatura T_0 [J/gmol];

H_{feed} – entalpia molar da corrente de alimentação do permeador [J/gmol];

$HP(x)$ – entalpia molar da corrente de permeado na posição x do permeador [J/gmol];

$HR(x)$ – entalpia molar da corrente de resíduo na posição x do permeador [J/gmol];

$j(i)$ – fluxo volumétrico do componente i pela membrana [$\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2.\text{s}$];

$J(i)$ – fluxo mássico do componente i pela membrana [$\text{g}/\text{cm}^2.\text{s}$];

$K(i)^G$ – coeficiente de solubilidade da membrana [$\text{g}/\text{cm}^3.\text{Pa}$];

k – coeficiente de transferência térmica por metro de permeador [$\text{J}/\text{m}_{\text{permeador}}.\text{h}.\text{K}$];

k' – coeficiente de transferência térmica por área de membrana [$\text{J}/\text{m}^2_{\text{membrana}}.\text{h}.\text{K}$];

l – espessura da membrana [m];

$MM(i)$ – massa molar do componente i [g/gmol];

$n(i,x)$ – fluxo molar permeado pela membrana do componente i na posição x do permeador [gmol/m.h];

n_c – número de componentes na corrente gasosa alimentada no permeador;

n_r – número de variáveis a serem reconciliadas;

$N_{feed}(i)$ – vazão molar de alimentação do componente i [gmol/h];

N_{feed} – vazão molar total de alimentação do permeador [gmol/h];

N_P – vazão molar total de permeado [gmol/h];

$N_P(i,x)$ – vazão molar de permeado pela membrana do componente i na posição x do permeador [gmol/h];

N_R – vazão molar total de resíduo [gmol/h];

$N_R(i,x)$ – vazão molar de resíduo do componente i na posição x do permeador [gmol/h];

ρ_m – densidade molar do material da membrana [gmol de membrana/cm³ de membrana];

$P(i)^G$ – permeabilidade do componente i em [g.cm/cm².s.Pa];

$\mathcal{P}(i)^G$ – permeabilidade do componente i em [gmol.cm/cm².s.Pa];

P_{feed} – pressão da alimentação [Pa];

P_P – pressão do lado do permeado [Pa];

P_R – pressão do lado do resíduo [Pa];

$p(i)$ – pressão parcial do componente i (Pa);

$p(i)_{sat}$ – pressão de vapor de saturação do componente i (Pa);

R – Constante universal dos gases [J/gmol.K];

T_0 – temperatura de referência [K];

T_{feed} – temperatura da corrente de alimentação do permeador [K];

$T_P(x)$ – temperatura da corrente de permeado na posição x do permeador [K];

$T_R(x)$ – temperatura da corrente de resíduo na posição x do permeador [K];

$U_0(i)$ – Permeância do componente i a temperatura de referência por metro de permeador [gmol/Pa.m_permeador.h];

$U'_o(i)$ – Permeância do componente i a temperatura de referência por área de membrana [gmol/Pa.m²_membrana.h];

$U(i,x)$ – Permeância do componente i na posição x do permeador [gmol/Pa.m_permeador.h];

$x_f(i)$ – fração molar do componente i na alimentação do permeador;

$x_p(i,x)$ – fração molar do componente i na posição x do permeador na corrente de permeado;

$x_R(i,x)$ – fração molar do componente i na posição x do permeador na corrente de resíduo;

$y(i,x)$ – variável adimensional usada após adimensionalização dos balanços de massa e energia;

$y_r(i)$ – valor de uma variável medida do permeador que será ajustada (reconciliada) na técnica de reconciliação de dados;

$y_m(i)$ – valor real de uma variável medida do permeador, que não será ajustado, usado na função objetivo da técnica de reconciliação de dados;

$w(i)$ – valor de peso do quadrado da diferença entre a variável medida e a variável reconciliada usado na função objetivo da técnica de reconciliação de dados;

$\gamma(i)_{(m)}$ – Coeficiente de atividade do componente i na membrana;

$\gamma(i)_{feed(m)}$ – Coeficiente de atividade do componente i na interface da membrana no lado de alimentação;

$\gamma(i)_{p(m)}$ – Coeficiente de atividade do componente i na interface da membrana do lado do permeado;

$\gamma(i)_{(m)}$ – Coeficiente de atividade do componente i na membrana;

$\gamma(i)^G$ – Coeficiente de atividade do componente i no gás;

$\gamma(i)^{G_{feed}}$ – Coeficiente de atividade do componente i no gás no lado de alimentação do permeador ;

$\gamma(i)^{G_p}$ – Coeficiente de atividade do componente i no gás no lado do permeado;

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DO GÁS NATURAL	5
3.2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE PERMEAÇÃO GASOSA	10
3.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DE PERMEAÇÃO GASOSA NA LITERATURA.....	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1. PERMEADOR DE GASES.....	25
4.2. MODELO RIGOROSO DE PERMEADOR DE GASES.....	34
4.3. IMPLEMENTAÇÃO DA SIMULAÇÃO DO MODELO	41
4.4. RECONCILIAÇÃO DE DADOS PARA FECHAMENTO DE BALANÇO DE MASSA	46
4.5. AGRUPAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS.....	49
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1. COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA	52
5.1.1. EXPERIMENTOS DE PAN (1986).....	53
5.1.2. EXPERIMENTOS DE GIGLIA (1991)	63
5.1.3. EXPERIMENTOS DE COKER (1998)	73
5.2. COLETA DE DADOS E RECONCILIAÇÃO PARA FECHAMENTO DE BALANÇO DE MASSA	83
5.3. USO DE SIMPLIFICAÇÃO DO MODELO RIGOROSO PARA ANÁLISE DOS DADOS	89
5.4. AGRUPAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS.....	96
5.5. SIMULAÇÃO DO MODELO RIGOROSO.....	105
5.5.1. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS	106
5.5.2. SIMULAÇÃO DAS OBSERVAÇÕES.....	109
5.6. SIMULAÇÃO DE UM NOVO INTERVALO DE OPERAÇÃO.....	114
5.7. PERFIS AO LONGO DO PERMEADOR.....	116
5.8. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO	120
6. CONCLUSÕES.....	131
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	133
8. GLOSSÁRIO.....	137
9. APÊNDICE	141
9.1. SISTEMA DE REMOÇÃO DE CO ₂	141

9.2.	PARÂMETROS UTILIZADOS PARA EQUAÇÃO DE PENG ROBINSON.	143
9.3.	CÁLCULO DE TEMPERATURA DADO ENTALPIA E COMPARAÇÃO	150
9.4.	ESTIMATIVA DE PERDA DE CARGA NO EQUIPAMENTO.....	153

1. INTRODUÇÃO

A exploração e produção de petróleo e gás natural ocorre tanto em terra quanto em alto-mar. O petróleo, também chamado somente de óleo, e o gás natural são formados basicamente por hidrocarbonetos e são produzidos associados a água e contaminantes, como CO₂, H₂S e compostos que contêm enxofre, nitrogênio etc. Estes fluidos são obtidos do reservatório, que são formações rochosas permeáveis, porosas ou fraturadas que armazenam o óleo, gás e água e podem estar a até milhares de metros abaixo do nível do solo. No Brasil, a produção em alto-mar (chamada *offshore*) é predominante, tendo a produção em lâmina d'água ultra profunda, como as do polo pré-sal, já atingido 700 mil barris por dia (PETROBRAS, 2015).

A porcentagem em volume de CO₂ no gás produzido nos reservatórios do pré-sal pode chegar a até 35% (PETROBRAS, 2013). Este contaminante diminui o poder calorífico do gás e pode gerar problemas no transporte deste, pois, associado à água líquida, pode levar a corrosão das tubulações. As plataformas instaladas no polo do pré-sal possuem diversos processos que têm por objetivo especificar o óleo, gás e água (chamado Processamento Primário, detalhado na seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), diminuindo os teores de contaminantes. Dentre seus processos, há o sistema de remoção de CO₂, que separa a corrente de gás em uma pobre em CO₂ e outra rica no mesmo.

Atualmente, este sistema é encontrado operando em três unidades afretadas pela Petrobras instaladas no polo pré-sal, no Brasil: FPSO Cidade de Angra dos Reis, FPSO Cidade de São Paulo (operados pela empresa japonesa MODEC) e FPSO Cidade de Paraty (operado pela holandesa SBM) (PETROBRAS, 2012). Nestas unidades a tecnologia escolhida para remoção de CO₂ foi separação usando permeação em membrana polimérica (HONEYWELL-UOP, 2013; SBM, 2013; GRAVA, 2014). Novas unidades de produção serão instaladas nos campos do pré-sal com esta tecnologia (HONEYWELL-UOP, 2013; PETROBRAS, 2013). Portanto, se observa que o sistema de remoção de CO₂ usando permeador com membrana polimérica já é uma realidade na indústria do petróleo nacional e possui papel importante no processamento de gás das unidades instaladas nos campos do pré-sal.

O permeador de gases é uma operação unitária e, como tal, pode ser estudada utilizando os fundamentos da termodinâmica e fenômenos de transporte. Isto é feito a partir de um modelo matemático para a operação, expresso por um conjunto de equações baseadas nestes fenômenos, em nível macroscópico ou microscópico. Utilizando modelagem matemática é possível determinar os parâmetros e variáveis mais relevantes (avaliando o impacto da alteração das condições operacionais, por exemplo), bem como levantar curvas de concentração de componentes e temperatura das correntes ao longo do permeador.

Este trabalho propôs e implementou um modelo matemático para simulação da separação de gases utilizando permeador de gases. Este modelo incorpora o comportamento real dos gases (através do coeficiente de fugacidade), variação da permeância com a temperatura (utilizando modelo análogo a Arrhenius), balanço de energia com transferência de calor dentro do equipamento e efeito de Joule-Thomson. A validação deste modelo foi feita utilizando dados da literatura para separações isotérmicas, com os quais foi possível demonstrar que o balanço de massa modelado é capaz de prever dados experimentais de separação de diversos componentes.

Utilizaram-se dados obtidos para equipamento em operação industrial, para um período de 33 meses de operação. Estes dados foram reconciliados e agrupados de para permitir a regressão dos principais parâmetros do modelo (permeâncias de cada componente). Além disso, simularam-se novas condições operacionais (5 meses de operação do permeador industrial) distintas das utilizadas na regressão.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a operação de permeação de gás para separação de CO₂ de gás natural em sistema industrial em operação no Brasil.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolver modelo matemático para a operação unitária de separação de gases por permeação a partir da modelagem dos fenômenos de transporte e termodinâmicos;
- Aplicar o modelo para avaliação da permeação das unidades utilizando método sistemático (reconciliação e agrupamento) baseado nos dados coletados em permeador industrial;
- Aplicação do modelo para análise da influência da variação das condições operacionais típicas de um permeador;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica teve como foco buscar referências para modelagem matemática da permeação gasosa em membranas poliméricas vítreas, especificamente na aplicação da permeação gasosa na indústria de petróleo (seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.**), publicações voltadas ao estudo dos fenômenos de transporte de massa pela membrana (seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) e referências a respeito do panorama atual da modelagem matemática de um permeador de gases (seção 3.3). Atendendo este último objetivo consultaram-se publicações que mostram as abordagens já utilizadas e aquelas aplicadas hoje em dia.

3.1. PROCESSAMENTO PRIMÁRIO DO GÁS NATURAL

Nos campos de produção *offshore* se encontram três estruturas básicas que fazem parte do sistema de produção: os poços com suas árvores de natal, as linhas de produção e as plataformas de produção.

O poço é formado por tubulações e equipamentos especiais que tem por objetivo trazer os fluidos do reservatório até o fundo mar; a árvore de natal é um equipamento formado por válvulas e conexões, posicionada na cabeça do poço (fundo do mar), ligando este com a linha de produção e controlando o fluxo dos fluidos produzidos; a linha de produção é uma tubulação que leva o fluido da árvore de natal até a plataforma; a plataforma é uma unidade de produção com facilidades capazes de processar os fluidos produção e acomodar as pessoas embarcadas. A Figura 1 mostra um esquema destes equipamentos.

Figura 1 - Esquema mostrando os principais equipamentos envolvidos na produção de petróleo e gás natural (Fonte: <http://www.petrobras.com.br/infograficos/tipos-de-plataformas/desktop/index.html>)

Conforme exposto, a plataforma é capaz de processar os fluidos produzidos: óleo, gás e água. Este processamento é chamado de processamento primário, de forma a distingui-lo do processamento que estes fluidos sofrem nas refinarias. O processamento primário *offshore* tem como objetivos:

- Promover a separação do óleo, gás e água com impurezas, o que é realizado nos separadores: O óleo possui um limite de teor de hidrocarbonetos leves, que é medido pela PVR (pressão de vapor Reid);
- Tratar a fase oleosa para redução do teor de água emulsionada e sais nela dissolvido: O óleo possui um limite de teor de água e sedimentos (BS&W) e teor de sais dissolvidos;

- Tratar a fase gasosa para redução do teor de água (vapor) e outros contaminantes: O gás possui limite máximo dos teores de água (vapor), CO₂ e H₂S (chamados gases ácidos), além de que deve ser disponibilizado a pressão adequada para reinjeção no reservatório e/ou exportação.
- Tratar a água separada do petróleo, para adequação do teor de óleos e graxas (TOG) para descarte no mar;
- Captar e tratar a água do mar para adequá-la para reinjeção no reservatório;

A Figura 2 mostra um esquema dos processos que fazem parte do Processamento Primário de óleo, gás e água em uma unidade de produção *offshore* típica operando nos campos do pré-sal (SOUSA, ARAUJO e BRASIL, 2011. PETROBRAS, 2012). Deve-se notar que o gás possui três destinos, consumo dentro da unidade (geração de energia elétrica, gás de *stripping*, geração de gás inerte, *gas-lift* etc.), exportação e reinjeção, presentes paralelamente em unidades de produção recentes, enquanto que o óleo possui dois destinos, armazenagem em tanques e exportação por oleoduto, sendo o primeiro predominantemente encontrado.

Figura 2 - Esquema dos processos envolvidos em uma unidade de produção de óleo e gás *offshore* típica que opera nos campos do pré-sal

O gás separado do óleo produzido é composto por hidrocarbonetos leves (desde o metano até cadeias com no máximo nove átomos de carbonos) e teores variáveis de CO_2 , H_2S , N_2 e água (vapor). Estes contaminantes podem levar aos seguintes problemas:

- A presença de água líquida (também chamada “livre”, formada quando a concentração de água no gás está além da saturação) junto com CO_2 leva a corrosão sob tensão;
- O mesmo ocorre com H_2S na presença de água líquida, que leva a corrosão galvânica, empoamento por hidrogênio (também chamado de “efeito laranja”) e/ou corrosão sob tensão;
- O H_2S é um gás tóxico para o ser humano. É considerado tóxico para concentrações de apenas 8 ppm ou 12 mg/m³ no ar, sendo que em concentrações maiores pode levar a óbito;

- O vapor d'água pode, em certas condições de escoamento (como alta pressão e baixa temperatura), formar hidratos que bloqueiam as tubulações e provocam corrosão, na presença dos gases ácidos;
- Teores elevados de CO_2 e N_2 , que são gases inertes, reduzem o poder calorífico do gás, comprometendo seu valor de mercado, já que sua principal aplicação é como combustível;
- Da mesma forma que no item acima, quanto menor o teor de gases inertes, menor o custo de transporte do gás;

Portanto, de forma a evitar os prejuízos listados acima, o tratamento de gás envolve a desidratação (remoção de água) e remoção de gases ácidos (H_2S e CO_2). Na Figura 3 se mostra um esquema das etapas de tratamento do gás em uma planta típica que opera nos campos *offshore* do polo pré-sal (PETROBRAS, 2011).

Figura 3 - Esquema do tratamento de gás em uma unidade de produção *offshore* típica que opera nos campos do pré-sal

Portanto, se observa que o sistema de remoção de CO₂ possui papel importante no processamento de gás das unidades *offshore* instaladas nos campos do pré-sal.

3.2. FUNDAMENTOS DO PROCESSO DE PERMEAÇÃO GASOSA

Membranas densas e porosas

Basicamente dois tipos de membranas são utilizados como barreiras para permeação gasosa, a membrana porosa e a membrana densa. A Figura 4 mostra um esquema do mecanismo de separação em uma membrana microporosa (à esquerda) e em uma densa (à direita).

Figura 4 – Esquema do mecanismo de permeação em uma membrana microporosa (à esquerda) e uma membrana densa (à direita)

Na membrana microporosa, a separação dependerá do tamanho do poro:

- Grandes poros (0,1 a 10 μm) - gases permeiam por escoamento convectivo e não há separação;
- Menores que 0,1 μm - o fluxo é controlado pela difusão de Knudsen e a taxa de transporte é inversamente proporcional ao quadrado da massa molecular (lei de difusão de Graham);
- Poros da ordem de 5-20 Å - os gases são separados por peneiramento molecular, sendo o transporte regido por fenômenos complexos.

A Figura 5 mostra um esquema destes mecanismos. Nas membranas densas os poros são menores que 5 Å e a separação é comumente modelada pelo mecanismo de solução-difusão (BAKER, 2004).

Figura 5 – Esquema dos mecanismos de permeação que podem ocorrer em uma membrana microporosa

Apesar das membranas microporosas serem tópico de grande interesse em pesquisas científicas, a exemplo das membranas cerâmicas, as membranas comerciais são geralmente baseadas em membranas densas.

Modelo de solução-difusão

Conforme dito acima a separação em membranas densas é comumente modelada pelo mecanismo de solução-difusão, apresentado por Baker (2004).

O modelo de solução-difusão se aplica para separações em filmes poliméricos como osmose reversa, pervaporação e permeação gasosa. Todos esses processos envolvem a difusão de moléculas pelo polímero denso. Neste modelo considera-se que as moléculas se dissolvem na membrana e depois difundem através da mesma, sendo que a concentração dos componentes de cada lado da membrana é função do equilíbrio desta com o fluido em contato à pressão, temperatura e composição do mesmo. As principais hipóteses assumidas pelo modelo são as seguintes:

- ➔ Hipótese 1: Os fluidos em contato com a membrana estão em equilíbrio com a interface da mesma;
- ➔ Hipótese 2: A pressão na membrana é constante no sentido de sua espessura (igual à pressão do lado da alimentação) e o gradiente de potencial químico pela membrana é suave e expresso como gradiente de concentração. A Figura

6 mostra os perfis de potencial químico, pressão e atividade do componente ao longo da espessura da membrana;

Figura 6 – Permeação de um componente em solução conforme o modelo de solução-difusão (adaptado de Baker (2004))

- Hipótese 3: Os coeficientes de atividade do componente i o material da membrana é igual nos dois lados desta ($\gamma(i)_{feed(m)} = \gamma(i)_{P(m)}$) e os coeficientes de atividade na fase gasosa também são iguais para os dois lados da membrana ($\gamma(i)^{G_{feed}} = \gamma(i)^{G_P}$);

Estas hipóteses levam à expressão simplificada da Lei de Fick, que mostra o fluxo difusivo mássico do componente i dado pela diferença de concentração entre os dois lados da membrana e o coeficiente de difusividade, $D(i)$, que reflete a mobilidade das moléculas pelo material da membrana (cm²/s).

$$J(i) = \frac{D(i) \cdot (c(i)_{feed(m)} - c(i)_{P(m)})}{l} \quad (1)$$

Para o caso específico da permeação de gás, também se assume que o fator de Poynting é igual a um, o que faz com que o sistema fique independente da pressão total. Desta forma, a concentração do componente i na interface de alimentação da membrana depende da pressão parcial do mesmo:

$$c(i)_{feed(m)} = K(i)^G \cdot p(i)_{feed} \quad (2)$$

A concentração deste componente na interface de permeado fica:

$$c(i)_{P(m)} = K(i)^G \cdot p(i)_p \quad (3)$$

Sendo que o coeficiente de solubilidade da fase gasosa, tal qual a Lei de Henry, é definido como:

$$K(i)^G = \frac{MM(i) \cdot \rho_m \cdot \gamma(i)^G}{\gamma(i)_{(m)} \cdot p(i)_{sat}} \quad (4)$$

Observa-se neste ponto que o coeficiente de solubilidade foi considerado igual para os dois lados da membrana. Isto se deve à hipótese 3, na qual os coeficientes de atividade do componente i é considerado igual dos dois lados da membrana, tanto para fase gasosa, quanto no material da membrana. Tal hipótese significa que o coeficiente de solubilidade é independente da pressão total do sistema, bem como da diferença de pressão aplicada no permeador.

Combinando estas equações com a Lei de Fick, se chega a seguinte expressão do fluxo mássico do componente i (em g/cm².s):

$$J(i) = \frac{D(i) \cdot K(i)^G \cdot (p(i)_{feed} - p(i)_p)}{l} \quad (5)$$

O produto $D(i).K(i)^G$ é geralmente chamado de permeabilidade, $P(i)^G$, levando a seguinte expressão:

$$J(i) = \frac{P(i)^G \cdot (p(i)_{feed} - p(i)_P)}{l} \quad (6)$$

Definindo o fluxo em $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^2.\text{s}$, as expressões ficam:

$$j(i) = \frac{P(i)^G \cdot (p(i)_{feed} - p(i)_P)}{l} \quad (7)$$

$$P(i)^G = D(i) \cdot K(i)^G = \frac{\gamma(i)^G \cdot D(i) \cdot v(i)^G \cdot \rho(m)}{\gamma(i)_{(m)} \cdot p(i)_{sat}} \quad (8)$$

A definição acima não é usada para calcular a permeabilidade, mas auxilia na compreensão dos parâmetros que influenciam esta propriedade. Esta expressão mostra que uma alta permeabilidade seria dada por componentes com alto coeficiente de difusão ($D(i)$), uma baixa afinidade pela fase gasosa (alto $\gamma(i)^G$), alta afinidade pelo material da membrana (baixo $\gamma(i)_{(m)}$) e baixa pressão de vapor de saturação ($p(i)_{sat}$).

Na expressão acima a permeabilidade é definida nas unidades $\text{cm}^3(\text{STP}).\text{cm}/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}$. Geralmente a permeabilidade é medida em Barrer, definida como $10^{-10}.\text{cm}^3.\text{cm}(\text{STP})/\text{cm}^2.\text{s}.\text{cmHg}$, em homenagem a Richard Maling Barrer, um dos primeiros cientistas a trabalharem com medição de permeabilidade gasosa. A correlação do Barrer com outras unidades fica:

$$1 \text{ Barrer} = 3,3485.10^{-16} \text{ gmol.m}/\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa} = 1,2055.10^{-12} \text{ gmol.m}/\text{m}^2.\text{h}.\text{Pa};$$

Outra unidade comumente encontrada nos trabalhos sobre membranas de permeação gasosa é a permeância, definida como a razão da permeabilidade pela espessura da membrana. Geralmente é medida em GPU (gas permeation units), definida como a divisão de 1 Barrer por 1 micron. A correlação do GPU com outras unidades fica:

$$1 \text{ GPU} = 3,3485.10^{-10} \text{ gmol}/\text{m}^2.\text{s}.\text{Pa} = 1,2055.10^{-6} \text{ gmol}/\text{m}^2.\text{h}.\text{Pa};$$

Seletividade

Uma medida da habilidade da membrana em separar dois gases é a razão entre a permeabilidade de duas espécies, chamada seletividade:

$$\alpha_{ij} = \frac{P(i)^G}{P(j)^G} \quad (9)$$

Na Figura 7 se mostra um esquema da separação de dois componentes, um representado por círculos claros e outro por escuros, em que há diferença de permeabilidade entre os dois. No caso, se vê que o componente representado pelos círculos claros possui maior permeabilidade que o outro, de forma que se pode afirmar que a membrana é seletiva àquele composto.

Figura 7 - Esquema que representa a diferença de permeabilidade entre componentes para certa membrana, que é expressa pela seletividade. O componente representado pelos círculos claros possui permeabilidade maior que aquele representado pelos círculos escuros.

Conforme definido, a seletividade é dada pelo produto $D(i).K(i)^G$.

$$\alpha_{ij} = \left[\frac{D(i)}{D(j)} \right] \left[\frac{K(i)}{K(j)} \right] \quad (10)$$

A razão das difusividades ($D(i)/D(j)$) pode ser chamada de razão de mobilidade, refletindo os diferentes tamanhos das moléculas, e a razão ($K(i)/K(j)$) pode ser chamada de razão de solubilidade, refletindo a capacidade de condensação relativa entre os gases. Em todos os polímeros a difusividade é inversamente proporcional ao tamanho da molécula, pois moléculas maiores interagem mais com as cadeias poliméricas da membrana do que moléculas menores. A razão de mobilidade muda com o material e a temperatura. Em membranas feitas de polímeros vítreos, em que as cadeias poliméricas estão rígidas por estarem abaixo da temperatura de transição vítrea, a razão de mobilidades é mais alta do que naquelas membranas feitas

polímeros elastoméricos, onde as cadeias têm certa rotação por estarem acima da temperatura de transição. Esta diferença também pode ser vista na Figura 8, onde se nota que a difusividade decresce muito mais rapidamente com o aumento do tamanho do componente para polímero vítreo (policloreto de vinila - PVC) do que para o elastomérico (borracha natural - látex). Por exemplo, na figura o eixo de $\log_{10} D_i$ foi marcado (por segmentos de retas) para difusividade de nitrogênio e pentano nos dois polímeros, desta forma, se nota que a razão de mobilidade para nitrogênio sobre pentano é menor que 10 para borracha natural, enquanto que para PVC é maior que 100 mil.

Figura 8 - Difusividade em função do volume molar para vários componentes em poli-isopreno (borracha) e policloreto de vinila (PVC). Fonte: Baker, 2004

O outro fator que afeta a seletividade é a razão de solubilidades. Esta é uma medida da energia requerida pelo componente para ser sorvido pelo polímero, o que é diretamente proporcional a temperatura de ebulição do componente e está relacionado com a pressão de vapor de saturação, que faz parte do $K(i)$. Isto significa que o coeficiente de solubilidade ($K(i)$) aumenta com o volume molar, porque moléculas maiores geralmente tem temperatura de ebulição mais elevada que menores, ou seja, condensam com mais facilidade.

O balanço entre a influência da razão de solubilidade e da razão de mobilidade é diferente entre polímeros vítreos e elastoméricos. Na Figura 9 se mostra uma representação gráfica dos fatores que influenciam a seletividade nas separações envolvendo gás natural. Nos vítreos a razão de mobilidade é dominante, de forma que moléculas menores possuem maior permeabilidade. Logo, na separação de nitrogênio de vapores orgânicos há a permeação preferencial de nitrogênio. Enquanto isto, nos polímeros elastoméricos a razão de solubilidade é dominante e moléculas mais condensáveis (temperatura de ebulição mais alta), que geralmente são as maiores, tem maior permeabilidade. Portanto, na separação de nitrogênio e vapores orgânicos, estes permeiam preferencialmente. Nota-se também que CO_2 e H_2S podem ser separados do metano usando ambos os materiais de membrana, mas para separação de CO_2 geralmente se utiliza polímeros vítreos, enquanto para H_2S se utiliza elastoméricos.

Figura 9 - Esquema mostrando a permeabilidade relativa dos principais componentes do gás natural em função do tamanho do componente (para polímeros vítreos) e temperatura de ebulição (para polímeros elastoméricos)

Na Tabela 1 é mostrada permeabilidade em Barrer para diversos polímeros utilizados na indústria, enquanto que na Tabela 2 se mostram as seletividades e materiais utilizados em separações de contaminantes do gás natural.

Tabela 1 - Permeabilidade (em Barrer) medidas para gases puros, na temperatura dada, para diversos polímeros (BAKER, 2004)

Componente	Polímeros elastoméricos		Polímeros vítreos		
	Silicone a 25°C	Borracha natural a 30°C	Acetato de celulose a 25°C	Polissulfona a 35°C	Polimida (UBE industries) a 60°C
H ₂	550	41	23	14	50
He	300	31	33	13	40
O ₂	500	23	1.6	1.4	3
N ₂	250	9.4	0.33	0.25	0.6
CO ₂	2700	153	10	5.6	13
Metano	800	30	0.36	0.25	0.4
Etano	2100	-	0.20	-	0.08
Propano	3400	168	0.13	-	0.015
Butano	7500	-	0.10	-	-

Tabela 2 - Seletividade para separação de impurezas do gás natural e materiais tipicamente utilizados

Componente	Categoria do polímero geralmente usado	Polímeros geralmente usado	Seletividade típica em relação ao metano
CO ₂	Vítreo	Acetato de celulose, poliimida	10 – 20
H ₂ S	Elastomérico	Copolímero de éter-amida	20 – 40
Nitrogênio	Vítreo	Poliimida, polímeros perfluorados	2 – 3
H ₂ O	Vítreo ou elastomérico	Diversos polímeros	>200
Butano	Elastomérico	Elastômero de silicone	7 - 10

O cálculo da seletividade utilizando os dados da Tabela 1 deve ser feito com cuidado, pois os dados apresentados são para componentes puros, de forma que a seletividade calculada é a seletividade ideal, uma propriedade intrínseca do material da membrana. Em aplicações industriais a corrente de alimentação é formada pela mistura de vários gases, de forma que pode haver forte interação entre os componentes e o material da membrana. Isto ocorre em diversos casos, como separação de CO₂ e metano, onde o CO₂ é dissolvido no material da membrana afetando a permeabilidade do metano. Na Figura 10 se mostram resultados do experimento feito por Lee, em que a seletividade calculada para os componentes puros é muito mais alta que aquela observada para as misturas, principalmente quando se eleva a pressão.

Figura 10 - Seletividade entre CO_2 e metano em função da pressão de alimentação utilizando dados de componentes puros e medidos para as misturas com 30,6% de CO_2 e 70,6% de CO_2 em acetato de celulose. Dados de Lee et al. (BAKER, 2004)

Membranas compostas e assimétricas

Pelo exposto acima se pode notar que a permeação é favorecida por uma alta permeabilidade associada à maior seletividade possível. Desta forma, as membranas densas geralmente são feitas com materiais com alta seletividade, mas com pequenas espessuras, o que aumenta a permeabilidade. Como pequenas espessuras tornam a membrana frágil, a solução encontrada foi posicionar esta fina camada sobre uma camada mais grossa de material poroso. Esta estrutura é encontrada nas chamadas membranas assimétricas, em que se tem uma fina camada densa sobre uma camada porosa do mesmo material, e nas membranas compostas, em que a camada densa de um material é posicionada sobre uma camada assimétrica de outro material. As membranas compostas vem sendo as mais usadas para aplicação em separação de CO_2 (DORTMUNDT E DOSHI, 1999). Na Figura 11 é mostrada imagem destas duas estruturas.

Figura 11 – Tipos de estrutura de membranas encontrados para permeação gasosa (DORTMUNDT E DOSHI, 1999)

3.3. MODELAGEM MATEMÁTICA DE PERMEAÇÃO GASOSA NA LITERATURA

Diversos modelos matemáticos são citados na literatura para descrição da permeação gasosa em membrana. Em sua maior parte, são baseados no modelo de solução-difusão, já apresentado. Baker (2004) e McCabe (2005) apresentam modelos para misturas binárias baseados nas equações de balanço de massa global e por componente, bem como na transferência de massa utilizando o modelo de solução-difusão. Por sua simplicidade, podem ser resolvidos analiticamente.

Pan (1986) propôs modelo para membrana do tipo fibra oca em operação contracorrente e cocorrente para separação de vários componentes usando modelo de solução-difusão, incluindo a perda de carga ao longo dos tubos utilizando equação de Hagen-Poiseuille. Foi realizada validação usando dados experimentais de separações de diversos gases, como gás carbônico, nitrogênio, hidrogênio, metano, etano, propano etc. Este modelo é composto do acoplamento de equações diferenciais que são resolvidas como *boundary value problem* ou problema de valor sobre contorno. Giglia (1991) propôs modelo semelhante, mas para misturas binárias, tendo-o validado experimentalmente para separação de oxigênio de nitrogênio e hélio de nitrogênio. Qi e Henson (1996) propuseram modelo análogo ao de Pan (1986), mas

para membrana espiral, utilizando a simplificação de que a vazão de permeado se mantém constante, o que simplifica a solução do modelo. Pettersen (1993) propôs modelo para mistura multicomponente em permeador fibra oca, utilizando perda de pressão, análogo ao comumente usado em trocador de calor. O modelo descreve o fluxo de componentes pela membrana utilizando modelo solução-difusão, mas em termos da diferença de pressão parcial média logarítmica.

Os modelos destacados acima não levam em conta a variação de temperatura ao longo do permeador, ou seja, não calculam o balanço de energia. Entretanto, conforme destacado por Rautenbach e Dahm (1987), esta consideração leva a desvios devido a suposição da condição isotérmica. Conforme Rautenbach e Dahm (1987) e Scholz (2012) a variação de temperatura ocorre pelo efeito de Joule-Thomson, que deriva da queda de pressão da corrente permeada, bem como pela troca térmica entre a corrente de entrada/resíduo e a corrente de permeado. A modelagem da variação de temperatura dentro do equipamento se torna importante, pois a permeabilidade da membrana varia com a temperatura. Isto ocorre porque a difusividade e solubilidade da membrana aumentam com a temperatura, levando ao consequente aumento da permeabilidade. Conforme McCabe (2005), Rautenbach e Dahm (1987), Adewolea *et. al.* (2013) e Scholz (2012), se pode modelar a variação deste parâmetro com a temperatura utilizando equação tipo Arrhenius.

Os efeitos decorrentes do comportamento real dos gases também não são levados em conta para os modelos aqui apresentados. A pressão parcial dos componentes da mistura é calculada utilizando a Lei de Dalton ($p(i)=P.x(i)$), sendo aplicada no modelo solução-difusão a diferença de pressão parcial entre os dois lados da membrana. Entretanto, a eficiência de separação é afetada a altas pressões, nas quais o coeficiente de fugacidade dos componentes se afasta de um de forma relevante. Conforme Alpers *et. al.* (1999) e Wind, Donald e Koros (2004) é mais apropriado substituir a diferença de pressão parcial pela diferença de fugacidades entre os lados da membrana no modelo solução-difusão.

A modelagem do permeador utilizando os efeitos de não-idealidade foi realizada por Scholz (2012) para membrana espiral. Foi proposto modelo matemático capaz de prever os efeitos de queda de pressão no lado do permeado, variação de temperatura, variação da permeabilidade com a temperatura, concentração por polarização e comportamento real dos gases (cálculo do coeficiente de fugacidade dos

componentes). Demonstra-se que efeitos como variação de temperatura e comportamento real dos gases são os mais impactantes, enquanto que queda de pressão e concentração por polarização são menos relevantes, por não apresentarem resultados muito diferentes daqueles do modelo ideal para separação de gás carbônico e metano. O efeito de concentração por polarização é também mostrado pouco relevante para esta separação por Baker (2004).

Modelos com abordagem diferentes dos apresentados acima foram publicados. Por exemplo, Marriott e Bogle (2001), publicaram modelo para diversos tipos de permeador, em duas dimensões, dinâmico, leva em conta polarização por concentração (2D), efeitos de não-idealidade no escoamento e difusão axial. Fedkiw, Koros e Chern (1985) e Koros, Donald e Wind (2004), também propuseram alternativa em relação ao modelo solução-difusão tradicional, utilizando o modelo dual-mode, no qual o fluxo difusivo é a soma de dois fluxos: um dependente do gradiente de concentração da parte dissolvida e outro dependente das micro fissuras do polímero vítreo.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção tem como foco apresentar as ferramentas que foram usadas no desenvolvimento do trabalho, bem como o equipamento sob o qual o trabalho foi desenvolvido. Desta forma, apresentam-se as características construtivas principais do permeador de gases e sua aplicação na indústria do petróleo (seção 4.1), a construção do modelo matemático proposto para descrição deste equipamento (seção 4.2), a implementação da simulação deste modelo matemático (seção 4.3) e a técnica de reconciliação (seção 4.4) e agrupamento de dados (seção 4.5) que foram usadas para tratamento dos dados.

4.1. PERMEADOR DE GASES

Os conceitos apresentados nas seções anteriores mostram que o fluxo obtido pela membrana depende de diversos fatores operacionais, como temperatura, pressão, composição etc. Entretanto, a área de membrana utilizada é fundamental, pois quanto maior a área, maior a vazão de gás processada. Desta forma, plantas industriais de separação por permeação necessitam de centenas de metros quadrados de membrana para atingirem o processamento requerido, o que levou ao desenvolvimento de métodos para empacotamento deste material nos menores volumes possíveis. Os dois principais módulos usados atualmente são espiral e fibra oca, e vem sendo aplicados em escala industrial a décadas, tanto em ambiente onshore quanto offshore por empresas como Honeywell-UOP e Cameron. No Brasil, estes equipamentos se encontram operando em FPSO's nos campos do pré-sal. Os módulos espiral e fibra oca são concorrentes diretos na remoção de CO₂ de gás natural, na Tabela 3 se apresentam as condições de operação de permeadores instalados neste tipo de aplicação, conforme SBM Offshore (2013), Dortmund e Doshi (1999), Lewis (2013), Cnop e Braeuer (2009), UOP (2011) e UOP (2009).

Tabela 3 - Valores dos parâmetros de operação encontrados para os permeadores já instaladas pela Honeywell-UOP e Cameron

Parâmetro de operação	Valores típicos
Pressão relativa de alimentação (bar)	28 a 111
Pressão relativa de permeado (bar)	3,5
Temperatura de alimentação (°C)	16 a 65
Vazão de alimentação (milhões de Nm ³ /d)	0,085 a 19
Fração molar de CO ₂ na alimentação	3% e 90%
Fração molar de CO ₂ no resíduo	>2%

Tipos de equipamentos de permeação gasosa

Permeador do tipo espiral

O permeador do tipo espiral é construído utilizando folhas de membrana assimétricas compostas, que são combinadas em camadas de membrana e espaçadores enrolados em volta de um tubo perfurado (chamado tubo de coleta), sendo o módulo colocado dentro de um casco de aço pressurizado, o que forma o chamado elemento. A alimentação passa axialmente ao módulo pelas “folhas”, escoando pelo espaçador de alimentação. Uma parte da alimentação permeia pelas camadas de membrana atingindo o espaçador de permeado, onde escoar em espiral até o tubo de coleta. Geralmente o sentido das correntes de alimentação e permeado é contra-corrente, ou seja, a corrente de permeado provinda do tubo de coleta sai pelo mesmo lado que a alimentação é inserida, conforme mostrado pela Figura 12. Pode-se notar que cada “folha” é composta por duas camadas de membrana (geralmente do tipo composta) com o espaçador de permeado separadas pelos espaçadores de alimentação. As camadas de membrana e espaçador de permeado são seladas em três lados, sendo o quarto lado aberto para o tubo de permeado, de forma a garantir uma saída única à corrente de permeado.

Figura 12 - Esquema de um permeador tipo espiral, mostrando as folhas formadas por membrana e espaçadores (adaptado de: <http://www.uop.com/?document=uop-egyptian-gas-plant-membrane-upgrade-case-study&download=1>)

Na Figura 13 se mostra um esquema da seção transversal do permeador tipo espiral. A corrente de alimentação escoar sobre a superfície da membrana, de forma que uma parte permeia por esta atingindo o espaçador de permeado onde escoar de forma espiralada até o tubo de coleta central.

Figura 13 - Esquema da seção transversal de um permeador do tipo espiral mostrando o escoamento da corrente de permeado (adaptado de BAKER, 2004)

Conforme dito, o permeador do tipo espiral é construído por elementos, que são módulos tubulares geralmente de 20 cm de diâmetro (aproximadamente 8 polegadas) e 1 m de comprimento (aproximadamente 40 polegadas) preenchidos com as “folhas” enroladas no tubo de coleta. Os elementos são conectados em série em um tubo maior, na quantidade de 4 a 10 elementos. Na Figura 14 é mostrado um elemento dentro de um tubo, enquanto na Figura 15 é mostrado um esquema do tubo com vários elementos em série. Esta figura mostra que o tubo de coleta de permeado é aberto no mesmo lado que a alimentação, levando a um escoamento praticamente contracorrente, apesar do escoamento dentro do elemento ser mais próximo do escoamento cruzado. Com esta configuração é possível posicionar diversos tubos em paralelo, que formam os bancos de tubos, que permitem garantir flexibilidade ao sistema, já que se pode alinhar a quantidade de bancos necessária para processar certa vazão de alimentação.

Figura 14 - Elemento do permeador do tipo espiral dentro de um tubo onde diversos elementos são conectados em série (referência:<http://www.uop.com/?document=separex-membrane-systems-brochure&download=1>)

Figura 15 - Esquema de um tubo do permeador do tipo espiral, mostrando os elementos em série dentro do mesmo (adaptado de <http://www.membrane-guide.com/download/CO2-removal-membranes.pdf>)

Na Figura 16 e Figura 17 são apresentadas unidade de permeador espiral instaladas pela empresa Honeywell-UOP no Egito e Paquistão, indicando a localização dos tubos e bancos de tubos, que fazem parte da configuração típica destes módulos de permeação.

Figura 16 - Módulo de permeador tipo espiral da empresa Honeywell-UOP instalado no Egito (adaptado de <http://www.uop.com/?document=separex-membrane-systems-brochure&download=1>)

Figura 17 - Módulo de permeador tipo espiral da empresa Honeywell-UOP instalado no Paquistão (adaptado de <https://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/02/UOP-Separex-Membrane-Technologytech-presentation.pdf>)

Permeador do tipo fibra oca

O permeador do tipo fibra oca é construído usando as chamadas fibras ocas, que são longos tubos de pequeno diâmetro feitos de membranas assimétricas compostas. Para separação de gases a alta pressão cada fibra tem da ordem de 100 μm , de forma que para obtenção da área de permeação necessária para aplicações industriais centenas de milhares destas fibras devem ser utilizadas. Portanto, as fibras são organizadas em um feixe e inseridas dentro de um casco, formando um elemento. Na Figura 18 são mostradas imagens destas fibras.

Figura 18 - A esquerda, uma única fibra oca; ao centro, centenas de fibra ocas, mostrando o pequeno diâmetro em relação ao comprimento; à direita, centenas de milhares de fibras saindo de um elemento de permeador. (Referência: <http://filtex-ned.nl/leenders/index.php?page=membranes>)

O elemento de permeador é construído com centenas de milhares de fibras, que tem suas extremidades conectadas a um “espelho” de epóxi (semelhante aos usados em trocadores de calor), que separa a corrente de alimentação da corrente permeado. A alimentação escoar sobre a parte externa das fibras, havendo permeação de parte da corrente radialmente para o interior da fibra. A corrente de permeado de cada fibra escoar até as extremidades do módulo onde se mistura com o que sai de cada fibra, formando a corrente de permeado total, que é retirada do módulo. A corrente de alimentação que não permeou atinge o tubo central, que é perfurado de forma análoga ao tubo central do permeador espiral, onde é recolhida a corrente de resíduo.

Tanto o local de saída da corrente de permeado quanto o local de entrada da alimentação podem variar. Na Figura 19 se mostra um módulo com entrada no meio

e saída do permeado nas duas extremidades, enquanto que na Figura 20 se mostra um módulo contra-corrente.

Figura 19 - Esquema de um módulo de permeador do tipo fibra oca com saída de permeado nas duas extremidades. Adaptado de <https://www.c-a-m.com/products-and-services/separation-processing-and-treatment/gas-processing-and-treatment/cynara-co2-separation-systems>

Figura 20 - Esquema de um módulo de permeador do tipo fibra oca com configuração contra-corrente. A entrada da alimentação é pelas aberturas na parte de baixo do módulo, onde sai o permeado, e o resíduo sai pela parte de cima (adaptado de <http://www.membrane-guide.com/download/CO2-removal-membranes.pdf>)

As instalações de permeador fibra-oca geralmente são verticais, diferentemente das instalações de permeador espiral, geralmente horizontais. Na Figura 21 se mostra uma instalação industrial de um permeador tipo fibra oca.

Figura 21 – Módulo do permeador do tipo espiral da empresa Cameron (referência: <https://www.c-a-m.com/products-and-services/separation-processing-and-treatment/gas-processing-and-treatment/cynara-co2-separation-systems>)

4.2. MODELO RIGOROSO DE PERMEADOR DE GASES

Neste capítulo se descreve o modelo matemático proposto para simulação do permeador de gases. Na Figura 22 se apresenta o esquema do equipamento que será estudado. O tipo de membrana considerado é o espiral, na configuração contra-corrente, de forma que a alimentação entra no equipamento pelo lado esquerdo do equipamento (posição $x=0$), onde está a saída da corrente permeada, enquanto a saída da corrente de resíduo ocorre pelo lado direito (x igual ao comprimento da membrana, L_{memb}), onde há um “tampão” no final da flauta que recolhe o permeado. Como não se considera queda de pressão, não é necessário se definir outras características físicas como diâmetro, espaçamento entre folhas de membrana etc.

Figura 22 - Esquema do permeador usado para descrição do modelo matemático rigoroso

Principais hipóteses e simplificações utilizadas

As principais hipóteses e simplificações utilizadas para construção do modelo matemático do permeador são as seguintes:

- i) Considera-se o escoamento das correntes dentro do permeador como contra-corrente;
- ii) A pressão do lado do permeado e resíduo/alimentação são constantes - não há perda de carga significativa. Esta simplificação é verificada no apêndice 9.6;
- iii) O modelo de solução-difusão é empregado para descrição do mecanismo de permeação e, conseqüentemente, da vazão permeada pela membrana (BAKER, 2004 e MCCABE, 2005);
- iv) Considera-se o comportamento real dos gases, incorporando o coeficiente de fugacidade no cálculo da vazão permeada (WIND E KOROS, 2004 E SCHOLZ, 2012);
- v) As permeâncias são independentes da pressão e concentração dos componentes, sendo dependentes apenas da temperatura;
- vi) A dependência das permeâncias com a temperatura é dada por modelo tipo Arrhenius (MCCABE, 2005, RAUTENBACH e DAHM, 1987, AHMAD e LEO, 1993, e SCHOLZ, 2012);

- vii) Para cálculo da entalpia da corrente permeada pela membrana utiliza-se a pressão e temperatura da corrente de resíduo, pois se considera que os materiais da membrana e suporte poroso estão nesta pressão e temperatura (SCHOLZ, 2012);
- viii) Despreza-se o efeito da concentração por polarização, pois se sabe que é pouco importante para a separação de gases como CO₂, metano, nitrogênio e hidrogênio (BAKER, 2004);
- ix) Despreza-se a transferência de calor entre o equipamento e o ambiente, mas considera-se a troca de energia entre as correntes, como será mostrado a seguir;
- x) Utiliza-se a equação de estado de Peng-Robinson para o cálculo dos coeficientes de fugacidade, entalpia e capacidade calorífica;
- xi) A temperatura da corrente é calculada a partir da entalpia da mesma utilizando a diferença entre a entalpia a T₀ e na temperatura de interesse (maiores detalhes no apêndice 9.3);

Definição de permeância

O principal parâmetro do modelo matemático do permeador é a permeância da membrana utilizada. Conforme destacado anteriormente, este parâmetro é definido nas unidades SI como gmol/m².s.Pa, sendo a área de referência a área superficial de membrana. Neste modelo optou-se por utilizar a permeância por metro de permeador, pois esta definição é adequada aos balanços de massa realizados no sistema discretizado ao longo do equipamento. A correlação desta definição de permeância com a definição original é realizada utilizando a densidade de membrana por volume de permeador e área transversal do mesmo, ambos parâmetros relacionada às características físicas da membrana e equipamento (comprimento, largura, empacotamento de membrana etc.). Portanto, a correlação entre as definições de permeância ocorre da seguinte forma:

$$U(i, x) = U'(i, x) \cdot d \cdot A \quad [gmol/Pa.m.h] \text{ sendo } i = 1 \text{ a } nc \quad (11)$$

Balanço de massa

A principal equação do modelo matemático é aquela que define o fluxo de permeação. Conforme explicado, é dada pelo modelo solução-difusão com os coeficientes de fugacidade incorporados. Serão nc equações de fluxo, ou seja, uma para cada componente:

$$n(i, x) = U(i, x) \cdot (x_r(i, x) \cdot Pr \cdot \varphi_r(i, x) - x_p(i, x) \cdot Pp \cdot \varphi_p(i, x)) \quad [gmol/m.h] \quad (12)$$

Sendo $i = 1$ a nc e $x = 0$ a $Lmemb$

A variação da vazão de resíduo é dada pela perda de massa permeada, sendo nc equações:

$$\frac{dNR(i, x)}{dx} = -n(i, x) \quad [gmol/m.h] \text{ Sendo } i = 1 \text{ a } nc \text{ e } x = 0 \text{ a } Lmemb \quad (13)$$

Do lado da corrente permeada, esta incorporará a massa que for permeada, mas possui um sinal negativo devido ao sentido contra-corrente em relação à alimentação:

$$\frac{dNP(i, x)}{dx} = -n(i, x) \quad [gmol/m.h] \text{ Sendo } i = 1 \text{ a } nc \text{ e } x = 0 \text{ a } Lmemb \quad (14)$$

Conforme destacado na seção 3.2, a variação da permeância com a temperatura pode ser descrita por equação análogo à de Arrhenius (MCCABE, 2005; RAUTENBACH e DAHM (1987), AHMAD e LEO (2013) e SCHOLZ (2012)). Admite-se que a permeância de cada componente varie com a temperatura do lado do resíduo da seguinte forma:

$$U(i, x) = U_0(i) \cdot \exp \left[-\frac{E(i)}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_R(x)} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad [gmol/Pa.m.h] \text{ sendo } i = 1 \text{ a } nc \quad (15)$$

Definição de coeficiente de transferência de calor

Para o balanço de energia do equipamento o principal parâmetro é o coeficiente de transferência de calor. Este é geralmente definido nas unidades SI como J/s.m².K, sendo a área de referência a área da superficial de membrana. Assim como para permeância optou-se por utilizar o comprimento do permeador ao invés da área de

membrana. Da mesma forma, a correlação desta definição de permeância com a definição original é realizada utilizando a densidade de membrana por volume de permeador e área transversal do mesmo, ambos parâmetros relacionada às características físicas da membrana e equipamento (comprimento, largura, empacotamento de membrana etc.). Portanto, a correlação entre as definições de coeficiente de troca térmica ocorre da seguinte forma:

$$k = k' \cdot d \cdot A \quad [J/h.m.K] \quad (16)$$

Balanco de energia

O balanço de energia considera as entalpias das correntes, que variam devido à transferência de energia da corrente permeada entre os lados do permeador, e devido à transferência decorrente da diferença de temperatura entre as correntes.

Portanto, o balanço de energia do lado do resíduo e do permeado ao longo do comprimento são dados da seguinte forma:

$$\frac{dHR(x)}{dx} = - \sum_{j=1}^{nc} n(j, x) \cdot h(x) - k \cdot (T_R(x) - T_P(x)) \quad (17)$$

[J/m.h] Sendo $x=0$ a L_{memb}

$$\frac{dHP(x)}{dx} = - \sum_{j=1}^{nc} n(j, x) \cdot h(x) - k \cdot (T_R(x) - T_P(x)) \quad (18)$$

[J/m.h] Sendo $x=0$ a L_{memb}

A entalpia da corrente permeada (h) é dada pela equação de estado de Peng e Robinson, usando a composição calculada no balanço de massa e temperatura e pressão do lado do resíduo (SCHOLZ, 2012).

$$h(x) = \text{função_peng_robinson}(T_R(x), P_R, x_R(i, x)) \quad (19)$$

Devido à variação da entalpia da corrente de resíduo e permeado, há alteração da temperatura destas correntes. Para determinação destas temperaturas utiliza-se o seguinte método:

- Calcula-se a entalpia da corrente à uma temperatura T_0 , tal que, obtendo a diferença das entalpias: $\Delta H = H - H_0$
- Calcula-se a capacidade calorífica da corrente na temperatura T_0 ;
- Finalmente, calcula-se a temperatura da corrente que corresponde à entalpia

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p} \rightarrow T = T_0 + \Delta T$$

da corrente calculada no balanço de energia:

Condições de contorno

O sistema de equações definido pelo balanço de massa e energia apresentado possui como condições de contorno as condições e características da alimentação, bem como o tamponamento do final da flauta do permeado.

Na entrada do permeador ($x=0$), do lado do resíduo, tem-se as características do fluido da alimentação:

$$NR(i, 0) = N_{feed} \cdot x_f(i) \quad [gmol/h] \text{ sendo } i = 1 \text{ a } nc \quad (20)$$

$$HR(0) = N_{feed} \cdot H_{feed} \quad [J/h] \quad (21)$$

No lado da saída do resíduo e origem do permeado ($x=Lmemb$), as condições de contorno consideram que a vazão e entalpia são nulas:

$$NP(i, Lmemb) = 0 \quad [gmol/h] \text{ sendo } i = 1 \text{ a } nc \quad (22)$$

$$HP(Lmemb) = 0 \quad [J/h] \quad (23)$$

Dimensão do modelo matemático

Conforme apresentado, o modelo matemático proposto possui a seguinte dimensão:

- 2.nc+2 equações diferenciais
 - nc equações de balanço de massa para a corrente de resíduo (equação 13)

- nc equações de balanço de massa para a corrente de permeado (equação 14)
- 2 equações de balanço de energia, uma para cada corrente (equação 17 e 18)
- 2.nc equações algébricas
 - nc equações de fluxo de permeação (equação 12)
 - nc equações de permeância em função da temperatura (equação 15)
- 2.nc+3 cálculos de equações de estado
 - 2.nc cálculos de coeficiente de fugacidade (para corrente de resíduo e de permeado)
 - 2 cálculos de temperatura (para corrente de resíduo e de permeado)
 - 1 cálculo de entalpia para a corrente permeada (equação 19)

Adimensionalização das equações

As equações de balanço de massa e energia foram adimensionalizadas de forma tornar a implementação do modelo independente das unidades utilizadas. A variável “ $y(i,x)$ ” foi escolhida para ser a variável adimensionalizadas (vetor) dos balanços de massa e energia. Sendo assim, esta variável terá (2.nc+2) linhas.

Esta variável, $y(i,x)$, tal que $i=1$ a $i=nc$, é obtida a partir do balanço de massa (equação 13), sendo expressa por:

$$\frac{dy(i,x)}{dx} = \frac{dNR(i,x)}{dx} \cdot \frac{1}{N_{feed} \cdot x_f(i)} = - \frac{n(i,x)}{N_{feed} \cdot x_f(i)} \quad [1/m] \quad (24)$$

Sendo $i=1$ a nc e $x=0$ a $Lmemb$;

A variável $y(i,x)$, sendo $i=nc+1$ a $i=2.nc$, é obtida a partir do balanço de massa (equação 14), sendo expressa por:

$$\frac{dy(i,x)}{dx} = \frac{dNP(i,x)}{dx} \cdot \frac{1}{N_{feed} \cdot x_f(i)} = - \frac{n(i,x)}{N_{feed} \cdot x_f(i)} \quad [1/m] \quad (25)$$

Sendo $i=nc+1$ a $2.nc$ e $x=0$ a $Lmemb$;

A variável $y(i,x)$, sendo $i=2.nc+1$, é obtida a partir do balanço de energia (equação 17), sendo expressa por:

$$\frac{dy(i,x)}{dx} = \frac{dHR(x)}{dx} \cdot \frac{1}{N_{feed} \cdot H_{feed}} = \frac{-\sum_{j=1}^{nc} n(j,x) \cdot h(x) - k \cdot (T_R(x) - T_P(x))}{N_{feed} \cdot H_{feed}} \quad (26)$$

[1/m]

Sendo $i=2.nc+1$ e $x=0$ a $Lmemb$

A variável $y(i,x)$, sendo $i=2.nc+2$, é obtida a partir do balanço de energia (equação 18), sendo expressa por:

Logo:

$$\frac{dy(i,x)}{dx} = \frac{dHP(x)}{dx} \cdot \frac{1}{N_{feed} \cdot H_{feed}} = \frac{-\sum_{j=1}^{nc} n(j,x) \cdot h(x) - k \cdot (T_R(x) - T_P(x))}{N_{feed} \cdot H_{feed}} \quad (27)$$

[1/m]

Sendo $i=2.nc+2$ e $x=0$ a $Lmemb$

Portanto, com a adimensionalização a corrente de entrada do permeador possui os valores do vetor “ y ” todos iguais a um. Estes valores vão caindo ao longo do equipamento, pois os valores das vazões molares de cada componente é ‘mpre menor que o da alimentação.

4.3. IMPLEMENTAÇÃO DA SIMULAÇÃO DO MODELO

O modelo matemático proposto no item 4.2 pode ser solucionado pela discretização do permeador na direção do escoamento e integração das equações discretizadas. A Figura 23 mostra o esquema dos volumes de controle usados para discretização, no qual se vê que o equipamento é dividido em elementos de volumes de controle de espessura dx , com o lado do permeado e lado do resíduo separados pela membrana. No esquema está destacado o “ j -ésimo” elemento, que possui uma vazão de resíduo e permeado para cada componente “ i ”, $NR(i,j)$ e $NP(i,j)$, respectivamente, e transfere

uma corrente do lado do resíduo para o lado do permeado através da membrana, $n(i,j)$.

Figura 23 - Esquema de discretização usado para resolução do modelo matemático do permeador

Conforme dito, as equações de variação da vazão por componente e entalpia da corrente do resíduo e permeado podem ser integradas para determinação de seus valores ao longo do permeador. Entretanto, para que esta integração seja possível é necessário o estabelecimento das condições de contorno em somente um dos lados do permeador, ou seja, no lado da entrada da alimentação ou no lado da saída do resíduo. Neste trabalho foi escolhido o lado da saída do resíduo, de forma que para a corrente de permeado foram usadas as equações 21 e 22 e para a corrente de resíduo os valores de vazão por componente e entalpia foram estimados. Com isto, o sistema de equações é integrado na direção do resíduo para a alimentação, sendo a solução obtida quando os valores da vazão por componente e entalpia da alimentação se aproximam do real. Para que a estimativa fosse ajustada utilizou-se a função “*fsolve*” do Matlab® com o algoritmo de otimização “*trust region dogleg*” para a busca dos valores da saída de resíduo que minimizem a diferença entre a alimentação calculada e a real. Para cada iteração deste algoritmo a integração do sistema de equações do permeador é feita usando a função “*ode113*”.

Conforme dito, a simulação do modelo descrito foi implementada usando software Matlab® da Mathworks®, na versão 8.2.0.701, 64 bits, em um computador com as seguintes características: processador Intel® Core™ i7-3612QM CPU @ 2.10GHz com 8.00 GB de memória RAM com sistema operacional de 64 bit. Como a resolução se mostrou sensível ao “chute” inicial (o que leva a solução demorada ou não-

convergência do método) um esquema de cálculo em etapas foi implementado de forma a criar uma estimativa inicial que leva a melhor convergência do método. Na Figura 24 mostra-se um esquema das funções utilizadas, sendo 5 funções principais (“Função principal”, “Entrada de dados”, “Balanço de massa”, “Modelo Completo” e “Cálculo dos perfis e apresentação dos resultados”), que se utilizam de outras funções auxiliares (caixas azuis para funções implementadas pelo usuário e cinza para funções nativas do software). A maior parte das funções auxiliares são chamadas dentro das etapas de cálculo, por isso são representadas por caixas internas às funções principais, com exceção da “EOS PR” que é chamada em diversas etapas da simulação, ficando externa às funções principais. Durante a simulação ocorrem diversas troca de dados, dentro das funções principais e entre as mesmas, o que é representado por setas.

Figura 24 - Fluxograma das funções utilizadas para solução do modelo matemático do permeador

Descrevem-se na sequência o funcionamento de cada função e suas correlações.

Função “Entrada de Dados”

Esta função possui os dados de entrada do problema: valores de propriedades dos componentes (entalpia padrão, pressão e temperatura crítica, coeficiente de interação de Peng-Robinson etc.), parâmetros do modelo da membrana (energia de ativação - E/R, permeâncias, comprimento da membrana, coeficiente de transferência de calor),

composição, vazão, pressão e temperatura da corrente de alimentação e pressão do permeado. Também é calculada a entalpia da corrente de alimentação.

Função “Balanço de Massa”

Esta função efetua o cálculo do modelo matemático do permeador isotérmico, ou seja, sem as equações de balanço de energia. A temperatura da corrente de resíduo dentro do permeador é considerada igual a média aritmética entre a alimentação e a saída de resíduo (supõe-se que esta está a 10°C abaixo da alimentação). A variação da permeância com a temperatura é considerada usando a temperatura média do resíduo dentro do permeador.

Conforme descrito nos primeiros parágrafos desta seção a resolução do modelo é feita usando a função “*fsolve*”, representada no esquema pela caixa cinza com mesmo nome. Esta função chama a função “ODE F BM”, implementada pelo usuário, que possui o cálculo da diferença entre os valores de vazão por componente da alimentação real e calculado que chama, por sua vez, a função “*ode113*” (caixa cinza “ODE”), que faz a integração do modelo matemático isotérmico do permeador, implementado na função “M ODE BM”. Por fim, a função “Balanço de massa” estima a entalpia da corrente de resíduo, usando para isso a função “EOS PR”, que é função que calcula as propriedades termodinâmicas da corrente usando o modelo de Peng-Robinson.

Função “Modelo Completo”

Esta função efetua o cálculo do modelo matemático do permeador completo, ou seja, incluindo as equações de balanço de energia. O método de solução desta função é o mesmo que descrito nos primeiros parágrafos desta seção. A estimativa inicial para o valor das vazões por componente da corrente de resíduo de saída é igual ao valor obtido na resolução do modelo isotérmico na etapa anterior (função “Balanço de Massa”). A função “ODE F Completo” efetua o cálculo da diferença entre os valores de vazão por componente e entalpia da alimentação real e calculado. Na integração das equações do modelo completo é necessário o cálculo das propriedades termodinâmicas das correntes ao longo do permeador, de forma que função “EOS PR”

é chamada pelo modelo “M ODE Completo”, que possui as equações do modelo completo implementadas.

Função “Cálculo dos perfis e apresentação dos resultados”

Esta função usa os resultados calculados na etapa anterior (perfil de vazão por componente e entalpia das correntes de resíduo e permeador pela função “Modelo Completo”) para calcular os perfis de composição, temperatura e permeância, bem como o desvio em relação aos dados reais com os quais se está comparando a simulação.

Função “Função Principal”

Esta função é chamada de principal, pois é aquela que possui a ordem de chamada das funções e possui a entrada de dados de cada etapa de cálculo.

4.4. RECONCILIAÇÃO DE DADOS PARA FECHAMENTO DE BALANÇO DE MASSA

Conforme visto, a modelagem do permeador de gases depende de parâmetros de processo como permeância, coeficiente de transferência de calor etc. Para determinação destes valores se fez necessário a regressão do modelo usando os dados coletados em planta de permeação em operação. Entretanto, estes dados estão sujeitos a erros, que levam a não fechamento do balanço de massa e energia, podendo levar a análises erradas.

Os erros podem ocorrer na medição, processamento e transmissão do sinal e podem ser considerados de dois tipos: grosseiros e aleatórios. Conforme o nome diz os erros aleatórios não tem origem determinada e não podem ser eliminados, tendo geralmente baixa magnitude. Os erros grosseiros, dos quais faz parte os sistemáticos, podem ser decorrentes de manutenção deficiente, calibração e desgaste dos instrumentos, por exemplo. Ambos os tipos de erros podem ser reduzidos usando a reconciliação de dados.

A reconciliação de dados é uma técnica usada para ajustar os valores de medições obtidas em processos de modo a obter um conjunto de observações consistente com balanço de massa e energia do sistema. A reconciliação geralmente se baseia na minimização de uma função de mínimos quadrados, sujeita a um sistema de equações. Neste trabalho utiliza-se a abordagem clássica que é a minimização da diferença entre as medidas reais e ajustadas (reconciliadas) de vazão e composição das correntes, sujeitas ao balanço de massa global e por componente do permeador:

$$\text{Min} \sum_{i=1}^{nr} w(i) \cdot (ym(i) - yr(i))^2 \quad (28)$$

Sujeito a:

$$g_k(yr(i), u_j) = 0 \quad (29)$$

As “ k ” equações de restrição “ g ” no presente sistema são as seguintes:

- Balanço molar global usando as vazões da entrada, resíduo e permeado;
- Balanço molar para cada componente;
- Somatório das composições de cada corrente igual a 1;

Devido às equações de balanço molar por componente, o sistema é não-linear, já que há a multiplicação entre uma variável de fração molar e uma variável de vazão molar de uma corrente. A matriz de peso “ w ” possui dimensão nr por nr e é diagonal, sendo os elementos os pesos de cada quadrado da diferença entre a variável medida e a reconciliada. Os pesos usados foram:

- Peso 1 para a diferença das vazões de cada componente na corrente de entrada e permeado;
- Peso 2 para a diferença das vazões de cada componente na corrente de resíduo – pois a composição do resíduo é a de maior interesse, por ser o produto da membrana;
- Peso 1 para a diferença da vazão global de entrada, resíduo e permeado;

Limites foram impostos à variação das medidas reconciliadas em relação a medida real. Isto impede que assumam valores fisicamente impossíveis (como valores negativos, por exemplo), bem como permite julgar se o permeador operava em regime permanente no momento da coleta da observação. Os limites de variação foram determinados com base em considerações de um valor de erro para cada medição.

Em relação a vazão de resíduo, visto que esta é medida com instrumento que possui função de medição fiscal, se considerou a variação permitida de 1%. A medição da vazão de entrada e permeado não possui essa função, de forma que foi feita a consideração de uma variação de até 5%. Para a composição se considerou a variação de 1% para as medições de metano e CO₂ por serem críticas para a análise do processo, 3% para etano por ter fração molar intermediária nas misturas, 5% e 6% para os componentes que possuem fração muito baixa nas misturas. Na Tabela 4 se mostra a variação permitida para cada variável.

Tabela 4 - Limites utilizados para alteração das variáveis na reconciliação de dados

Variável	Limite de variação na reconciliação
Vazão de entrada	5%
Vazão de resíduo	1%
Vazão de permeado	4%
Fração molar de N ₂	5%
Fração molar de CO ₂	1%
Fração molar de metano	1%
Fração molar de etano	3%
Fração molar de propano	5%
Fração molar de i-butano	5%
Fração molar de n-butano	5%
Fração molar de pentano	5%
Fração molar de hexano	6%
Fração molar de heptano	6%
Fração molar de octano	6%
Fração molar de nonano	6%

A resolução da otimização decorrente da reconciliação de dados foi feita usando o software Matlab®, usando a função *fmincon* de seu pacote de otimização. Foi usado o

algoritmo chamado Programação Quadrática Sequencial (SQP - *Sequential Quadratic Programming*) que, conforme a documentação do software (Mathworks, 2015), mimetiza o método de Newton para otimização com restrições assim como é feito na otimização irrestrita. Para cada iteração, é feita aproximação do Hessiano da função Lagrangeano usando um método de atualização quasi-Newton. Isso então é usado para gerar um subproblema de programação quadrática no qual a solução é usada para formar a direção de busca para o procedimento de busca linear.

Dispõe-se de um permeador operando continuamente, para o qual são obtidas observações para vários instantes de tempo, formadas por vazão e composição das correntes de alimentação, resíduo e permeado. Cada uma destas observações foi submetida à reconciliação de dados. O resultado foi usado para provocar o fechamento do balanço molar do equipamento, bem como julgar se o sistema estava em regime permanente, como será visto na seção 5.2. O critério de julgamento para classificar uma observação como “não fechando balanço de massa” foi:

- Balanço de massa global com resíduo maior ou igual a 0,001;
- Soma das frações molares menor ou igual a 0,999 ou maior ou igual a 1,001;
- Balanço de massa por componente com resíduo maior ou igual a 0,002;

4.5. AGRUPAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

O modelo matemático proposto apresenta diversos parâmetros que podem ter seus valores determinados através de regressão usando dados experimentais. Isto pode ser feito utilizando diversas metodologias, desde tentativa e erro até técnicas de otimização. Em qualquer uma delas o que é feito é testar-se um conjunto de parâmetros para certa condição de entrada (condições e composição da alimentação do permeador) minimizando o desvio dos resultados de saídas (condições e composições do resíduo e permeado). Quanto maior o conjunto de observações, maior será o tempo gasto no procedimento.

A técnica de agrupamento foi aplicada para escolha de algumas observações que serão usadas para regressão dos parâmetros do modelo. Os dados foram padronizados por sua média e desvio padrão, e para o agrupamento utilizou-se o software Minitab® 16.2.4.0, no qual se escolheu o método de ligação pelos centroides das observações, medindo-se suas distâncias euclidianas.

Nesta técnica é aplicado um algoritmo que leva a constituição de grupos de observações que possuem similaridade entre si, de forma que, quanto mais grupos forem montados, maior será a similaridade entre os constituintes de cada grupo. O critério de similaridade será a distância euclidiana

Desta forma, foi possível obter um conjunto de observações representativas do conjunto original.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na seção 5.1 serão apresentadas comparações entre os resultados obtidos de ensaios da literatura para operação de permeadores de gases na separação de diversas correntes gasosas com os resultados obtidos pela simulação destes equipamentos usando o modelo matemático proposto neste trabalho. Os ensaios foram obtidos dos seguintes trabalhos da literatura, a saber, Pan (1986), Giglia (1991) e Cocker (1998). Destas comparações se verificou a validade do modelo proposto para simular os resultados obtidos nestes trabalhos dentro de limitações que serão explicitadas.

Apresenta-se na seção 5.2 os resultados da coleta de dados de um permeador de gases instalado e em operação em planta industrial, bem como a reconciliação destes dados de forma a utilizar aqueles que atendem ao fechamento do balanço de massa.

Na seção 5.3 se apresenta os resultados de permeância média do permeador gasoso industrial, bem como análises de diversas variáveis (através de gráficos), permitindo observar diversas correlações entres estas.

Na seção 5.4 se mostra o resultado do agrupamento do conjunto de observações levantado para o permeador industrial.

Na seção 5.5 se mostra como foram levantados os parâmetros do modelo usando o agrupamento feito anteriormente, bem como a simulação do conjunto total de observações, mostrando que os parâmetros levantados permitiram com que o modelo proposto simulasse as condições do permeador de gases industrial.

Na seção 5.6 se mostra a simulação de um novo intervalo de operação, de forma a demonstrar que o modelo é capaz de simular condições operacionais diferentes daquelas para as quais ele foi ajustado.

Na seção 5.7 se mostram perfis de diversas variáveis calculadas pelo modelo ao longo do permeador para um estudo de caso.

Na seção 5.8 se mostra uma análise de sensibilidade do modelo, ou seja, verificando o comportamento das variáveis de saída a partir da variação de um parâmetro e diversas variáveis de entrada do modelo.

5.1. COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA

O modelo proposto foi comparado com dados experimentais obtidos por três autores: Pan (1986), Giglia (1991) e Cocker (1998). Estes experimentos vêm sendo utilizados amplamente por diversos outros autores para validação de seus modelos, como por exemplo, Marriott, Sorensen e Bogle (2001), Scholz *et al* (2014), Katoh *et al* (2011), Cruz *et al* (2005), Chowdhury *et al* (2005) e Kundu, Chakma e Feng (2013), entre outros.

Para esta comparação foi considerado o permeador em uma operação isotérmica, ou seja, possuindo temperatura uniforme ao longo de todo equipamento, o que também significa ignorar os efeitos relacionados a troca de calor no mesmo. Desta forma, para a simulação do modelo matemático proposto, as equações relacionadas ao balanço de energia não foram consideradas, utilizando somente aquelas relacionadas ao balanço de massa.

A comparação apresentada nos itens subsequentes tem por objetivo demonstrar que o modelo matemático proposto é capaz de simular os resultados experimentais da literatura utilizando os dados fornecidos por estes trabalhos (condições operacionais, permeância etc). Deve-se observar que cada experimento possui características como, tipo membrana, dimensões do permeador, vazões, entre outras características físicas. Eventuais limitações na representação do conjunto completo de resultados experimentais de cada ensaio foram explicadas com base nas simplificações do modelo matemático proposto.

A maior parte dos gráficos foram apresentadas com base no *stage cut*, que é a razão entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação. Quando esta razão está baixa significa que a maior parte da alimentação se tornou resíduo, ou seja, pouco material permeou. Este parâmetro está ligado diretamente a eficiência de separação, de forma, que quanto menor este valor, menos permeado foi formado e maior é a pureza do componente de maior permeância. Quanto maior o valor do *stage cut* maior a quantidade de componentes de menor permeância passam pela membrana, provocando uma diluição da corrente de permeado. A regulagem deste parâmetro pode ser feita de diversas formas, sendo as mais comuns: o aumento do permeador, que leva a aumento da área e consequente aumento da permeação e corrente de permeado; diminuição da pressão de permeado ou aumento da pressão de

alimentação, que levam a maior diferença de pressão pela membrana e maior permeação.

5.1.1. EXPERIMENTOS DE PAN (1986)

Pan (1986) realizou três experimentos em laboratório utilizando um permeador do tipo fibra oca utilizando membrana de acetato de celulose. A fibra possui uma fina camada suportada por estrutura porosa com aproximadamente 200 μm de diâmetro externo e 80 μm de diâmetro interno. O equipamento possui 10 fibras de 36 cm de comprimento em configuração de loop em U, com as pontas embebidas em um espelho de 3 cm de comprimento feito de epóxi. O módulo possui um casco de aço de 2,1 mm de diâmetro interno. O gás a alta pressão entra pelo casco e o permeado sai pela parte interna das fibras.

A Tabela 5 apresenta os dados construtivos do módulo utilizado, bem como o cálculo da densidade de área de membrana, feito usando o diâmetro externo das fibras. Observa-se que o permeador utilizado no experimento é pequeno comparado com os modelos industriais.

Tabela 5 - Dados construtivos do permeador utilizado por Pan (1986) em seus experimentos

Diâmetro externo da fibra	200	μm
Diâmetro interno da fibra	18	μm
Diâmetro interno do casco da membrana	2,1	mm
Comprimento das fibras	69	cm
Número de fibras	20	
Densidade de área da membrana	0,012566	$\text{m}^2\text{membrana}/\text{m}_{\text{permeador}}$

Primeiro experimento de Pan (1986)

O primeiro experimento realizado foi para separação contra-corrente de CO_2 de uma corrente contendo metano, etano e propano à pressão de alimentação em torno de 35 bar. Pan (1986) apresenta a composição, pressão e temperatura da corrente de

entrada, a pressão de permeado, bem como a permeância e seletividades dos componentes, medidas no experimento. Na Tabela 6 se apresentam os dados fornecidos e utilizados na simulação.

Tabela 6 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Pan (1986) no primeiro experimento (separação de CO₂ de corrente com hidrocarbonetos)

Pressão relativa da corrente de entrada		3528	kPa
Pressão relativa do permeado		92,8	kPa
Temperatura da corrente de entrada		10	°C
Composição da corrente de entrada (Fração molar)		CO ₂	0,485
		Metano	0,279
		Etano	0,1626
		Propano	0,0734
Permeância	CO ₂	1,34.10 ⁻⁸	gmol/m ² .s.Pa
Seletividades	CO ₂ /metano	36	
	Etano/metano	0,275	
	Propano/metano	0,0536	
Componente	Permeância [GPU]	Permeância [gmol/h.m.Pa]	
CO ₂	40,02	6,062.10 ⁻⁷	
Metano	1,11	1,684.10 ⁻⁸	
Etano	0,31	4,631.10 ⁻⁹	
Propano	0,06	9,026.10 ⁻¹⁰	

Utilizando estas informações foi possível simular os dados de saída do permeador usando o modelo proposto. O modelo utilizado foi aquele que considera o balanço de massa e transporte de massa, ou seja, considera o permeador isotérmico, não utilizando o cálculo do balanço de energia. Isto foi feito pois a permeância fornecida por Pan (1986) foi calculada utilizando seu modelo, que é isotérmico. Entretanto, no presente modelo foi considerado o coeficiente de fugacidade dos componentes em

cada lado da membrana, o que não foi considerado por Pan (1986), e não foi considerado queda de pressão no módulo, o que foi considerado naquele modelo.

Os dados medidos experimentalmente por Pan (1986) são dados pelo *stage-cut*. Estes dados são apresentados na Tabela 7 abaixo juntamente com o obtido pela simulação.

Tabela 7 – Dados obtidos para concentração dos componentes no permeado com modelo proposto em comparação com obtidos experimentalmente por Pan (1986) (separação de CO₂ de corrente com hidrocarbonetos)

Dados experimentais					Dados calculados				Desvio			
Stage cut	CO ₂	Metano	Etano	Propano	CO ₂	Metano	Etano	Propano	CO ₂	Metano	Etano	Propano
0,420	0,956	0,039	0,006	0,000	0,954	0,041	0,005	0,000	0%	4%	-12%	-
0,450	0,945	0,044	0,006	0,000	0,947	0,046	0,006	0,000	0%	5%	-6%	-
0,460	0,944	0,047	0,007	0,000	0,945	0,049	0,006	0,000	0%	5%	-10%	-
0,510	0,920	0,069	-	0,001	0,920	0,070	0,009	0,001	0%	2%	-	-17%
0,550	0,875	0,108	0,015	0,001	0,876	0,109	0,014	0,001	0%	0%	-2%	34%
0,610	0,800	0,168	0,027	0,002	0,795	0,177	0,025	0,002	-1%	5%	-4%	3%

Na Figura 25 se mostra o gráfico dos dados experimentais de Pan (1986) juntamente com as curvas obtidas pela simulação do modelo. As curvas em azul, laranja, cinza e amarela mostram as frações molares de CO₂, metano, etano e propano, respectivamente, obtidas por simulação em função do *stage cut* enquanto que o triângulo azul, quadrado laranja, círculo cinza e triângulo amarelo mostram as frações molares obtidas experimentalmente por Pan (1986). Observa-se que com *stage cut* da ordem de 0,45 é possível obter uma corrente de permeado com 95% de CO₂, mas com o aumento do *stage cut* até 0,60 concentração de CO₂ cai para menos de 80%, o que ocorre pela maior permeação dos outros componentes que provocam diluição desta corrente.

Figura 25 - Comparação dos resultados obtidos para concentração dos componentes no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no primeiro experimento de Pan (1986) (separação de CO_2 de corrente com hidrocarbonetos)

Observa-se pelos resultados obtidos que o modelo proposto prevê de forma satisfatória os dados experimentais para este experimento.

Segundo experimento de Pan (1986)

O segundo experimento realizado foi para separação contra-corrente de H_2S e CO_2 de uma corrente contendo metano e nitrogênio à pressão de alimentação em torno de 52 bar. Da mesma forma que para o primeiro experimento, Pan (1986) apresenta diversos dados, apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Pan (1986) no segundo experimento (separação de CO₂ e H₂S de corrente com metano e nitrogênio)

Pressão relativa da corrente de entrada		5245	kPa
Pressão relativa do permeado		92,8	kPa
Temperatura da corrente de entrada		50	°C
Composição da corrente de entrada (Fração molar)		CO ₂	0,0338
		Metano	0,6612
		Nitrogênio	0,0838
		H ₂ S	0,2211
Permeância	H ₂ S	2.45.10 ⁻⁸	gmol/m ² .s.Pa
Seletividades	H ₂ S/metano	18,5	
	CO ₂ /metano	18,5	
	Nitrogênio/metano	1,0	
Componente	Permeância [GPU]		Permeância [gmol/h.m.Pa]
CO ₂	73,17		1,108.10 ⁻⁶
Metano	3,95		5,991.10 ⁻⁸
Nitrogênio	73,17		5,991.10 ⁻⁸
H ₂ S	3,95		1,108.10 ⁻⁶

Da mesma forma que para o primeiro experimento foi feita a simulação do permeador usando os dados fornecidos. Na Tabela 9 apresentam-se os dados obtidos pela simulação em comparação com os experimentais.

Tabela 9 – Dados obtidos para concentração dos componentes no permeado com modelo proposto em comparação com obtidos experimentalmente por Pan (1986) (separação de CO₂ e H₂S de corrente com metano e nitrogênio)

Dados experimentais					Dados calculados				Desvio			
Stage cut	CO ₂	Metano	Nitrogênio	H ₂ S	CO ₂	Metano	N ₂	H ₂ S	CO ₂	Metano	Nitrogênio	H ₂ S
0,333	0,094	0,274	0,037	0,598	0,092	0,282	0,039	0,587	-2%	3%	6%	-2%
0,358	0,090	0,297	0,040	0,570	0,088	0,302	0,042	0,568	-2%	2%	5%	0%
0,387	0,087	0,325	0,043	0,545	0,084	0,328	0,046	0,543	-3%	1%	6%	0%
0,415	0,081	0,351	0,046	0,506	0,080	0,354	0,049	0,517	-2%	1%	6%	2%
0,451	0,075	0,393	0,051	0,482	0,074	0,388	0,054	0,484	-1%	-1%	6%	0%
0,457	0,072	0,393	0,052	0,478	0,073	0,394	0,054	0,478	1%	0%	4%	0%
0,519	0,066	0,448	0,058	0,424	0,065	0,448	0,061	0,425	-2%	0%	6%	0%
0,571	0,059	0,489	0,063	0,387	0,059	0,487	0,066	0,387	1%	0%	5%	0%

Na Figura 26 se mostra o gráfico dos dados experimentais de Pan (1986) juntamente com as curvas obtidas pela simulação do modelo. As curvas vermelha, verde, cinza e laranja mostram as frações molares de CO₂, H₂S, nitrogênio e metano, respectivamente, obtidas por simulação em função do *stage cut*, enquanto que os círculos das mesmas cores mostram as frações molares obtidas experimentalmente por Pan (1986). Da mesma forma que para o experimento anterior se pode observar que com baixo *stage cut* a corrente de permeado fica mais concentrada em CO₂ e H₂S, ou seja, a separação para estes componentes é mais eficiente do que para altos *stage cut*, nos quais há diluição da corrente pela maior permeação dos outros componentes.

Figura 26 - Comparação dos resultados obtidos para concentração dos componentes no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Pan (1986) (separação de CO_2 e H_2S de corrente com metano e nitrogênio)

Da mesma forma que para o primeiro experimento, os resultados obtidos mostram que o modelo proposto prevê de forma satisfatória os dados experimentais para este experimento.

Terceiro experimento de Pan (1986)

O terceiro experimento realizado foi para separação de H_2 de metano, nitrogênio e argônio à pressão de alimentação em torno de 69 bar em configuração contra-corrente e configuração co-corrente. Da mesma forma que para os outros experimentos, Pan (1986) apresenta diversos dados, apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Pan (1986) no terceiro experimento (separação de H₂ corrente com metano, nitrogênio e argônio)

Pressão relativa da corrente de entrada		6964	kPa	
Pressão relativa do permeado		1123	kPa	
Temperatura da corrente de entrada		25	°C	
Composição da corrente de entrada (Fração molar)		H ₂	0,5178	
		Metano	0,1957	
		Nitrogênio	0,2469	
		Argônio	0,0396	
Permeância		H ₂	2.84.10 ⁻⁸	gmol/m².s.Pa
Seletividades		H ₂ /metano	100	
		Nitrogênio/metano	1,04	
		Argônio/metano	2,71	
Componente		Permeância [GPU]		Permeância [gmol/h.m.Pa]
H ₂		84,81		1,2848.10 ⁻⁶
Metano		0,81		1,2848.10 ⁻⁸
Nitrogênio		0,88		1,3362.10 ⁻⁸
Argônio		2,30		3,4818.10 ⁻⁸

Da mesma forma que para o primeiro experimento foi feita a simulação do permeador usando os dados fornecidos, porém usando configurações diferentes para cada caso. Na Tabela 11 apresentam-se os dados obtidos pela simulação em comparação com os experimentais para configuração contra-corrente e na Tabela 12 para configuração co-corrente.

Tabela 11 – Dados obtidos das concentrações de hidrogênio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Pan (1986) (separação de H₂ de corrente com metano, nitrogênio e argônio) na configuração contra-corrente

Configuração contra-corrente			
	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Stage cut	H ₂	H ₂	H ₂
0,341	0,971	0,976	0,5%
0,379	0,967	0,973	0,5%
0,413	0,962	0,968	0,6%
0,481	0,949	0,950	0,1%
0,535	0,911	0,918	0,8%
0,558	0,886	0,900	1,7%

Tabela 12 - Dados obtidos das concentrações de hidrogênio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Pan (1986) (separação de H₂ de corrente com metano, nitrogênio e argônio) na configuração co-corrente

Configuração co-corrente			
	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Stage cut	H ₂	H ₂	H ₂
0,357	0,968	0,974	0,6%
0,464	0,949	0,944	-0,5%
0,469	0,947	0,939	-0,9%
0,528	0,911	0,865	-5,1%
0,553	0,867	0,835	-3,6%
0,599	0,807	0,786	-2,6%

Na Figura 27 se mostra o gráfico dos dados experimentais de Pan (1986) juntamente com as curvas obtidas pela simulação do modelo. As curvas cinza e marrom mostram as frações molares de H₂ para configuração contra-corrente e co-corrente, respectivamente, obtidas por simulação em função do *stage cut*, enquanto que os

círculos preto e marrom mostram as concentrações obtidas experimentalmente por Pan (1986).

Figura 27 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hidrogênio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no terceiro experimento de Pan (1986) (separação de H₂ corrente com metano, nitrogênio e argônio)

Observa-se que para a configuração contra-corrente a correspondência entre os pontos experimentais e simulados é boa com desvios menores que 2% em todos os casos. No caso da configuração co-corrente observa-se que há desvios um pouco maiores a partir de *stage-cut* em torno de 0,52. Entretanto, o autor destaca que as medidas experimentais têm erro de 3,5%, enquanto que os desvios da simulação são menores que 5,1%. Desta forma, supõe-se que estes desvios se devam a uma soma de erros experimentais e simplificações do modelo matemático. Observa-se que os dados experimentais estão posicionados entre o escoamento co-corrente e contra-corrente, de forma que se pode supor que a dentro do módulo da membrana usada no experimento tenha se estabelecido uma configuração de escoamento mais próxima do cruzado, devido ao pequeno tamanho do módulo.

5.1.2. EXPERIMENTOS DE GIGLIA (1991)

Giglia (1991) utilizou um permeador do tipo fibra oca em tubulação de aço inox de até 150 cm de comprimento e 4,8 mm de diâmetro interno. Foram utilizadas 80 fibras com diâmetro interno de 145 μm e 373 μm . Na Tabela 13 se mostram os dados construtivos do módulo utilizado, bem como o cálculo da densidade de área de membrana, feito usando o diâmetro externo das fibras. A composição da membrana não é revelada pelo autor, por ser propriedade de empresa que forneceu o produto. Assim como para Pan (1986) o permeador utilizado no experimento é pequeno comparado com os modelos industriais.

Tabela 13 – Dados construtivos do permeador utilizado por Giglia (1991) em seus experimentos

Diâmetro externo da fibra	373	μm
Diâmetro interno da fibra	145	μm
Diâmetro interno do casco da membrana	4,8	mm
Comprimento das fibras	150	cm
Número de fibras	80	
Densidade de área da membrana	0,09375	$\text{m}^2\text{membrana}/\text{m}_{\text{permeador}}$

Primeiro experimento de Giglia (1991)

O permeador descrito anteriormente foi utilizado para separação de ar sintético, composto apenas de nitrogênio e oxigênio, em configuração contra-corrente com alimentação pelo casco, ou seja, o permeado é recolhido pelo centro dos tubos. Giglia (1991) apresenta a composição, pressão e temperatura da corrente de entrada, a pressão de permeado, bem como a permeância e seletividades dos componentes, medidas no experimento. Na Tabela 14 se apresentam os dados fornecidos e utilizados na simulação.

Tabela 14 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Giglia (1991) no primeiro experimento (separação de ar sintético)

Pressão da corrente de entrada		6910	kPa
Pressão do permeado		110	kPa
Temperatura da corrente de entrada		25	°C
Composição da corrente de entrada (Fração molar)		Nitrogênio	0,7922
		Oxigênio	0,2078
Permeância	Nitrogênio	$1,256 \cdot 10^{-9}$	gmol/m ² .s.Pa
Seletividades	Oxigênio/nitrogênio	5,7	
Componente	Permeância [GPU]		Permeância [gmol/h.m.Pa]
Nitrogênio	3,75		$4,238 \cdot 10^{-7}$
Oxigênio	21,38		$2,416 \cdot 10^{-6}$

Conforme feito anteriormente, foi utilizado o modelo matemático do permeador somente com balanço de massa, ou seja, isotérmico, pois as permeâncias fornecidas foram calculadas utilizando modelo isotérmico. O experimento mediu a fração de oxigênio na corrente permeada em função do stage-cut, que é a fração de vazão de permeado total pela vazão de entrada total. Os dados obtidos na simulação são mostrados em comparação com os dados experimentais na Tabela 15.

Tabela 15 – Dados obtidos das concentrações de oxigênio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Giglia (1991)

	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Stage cut	Oxigênio	Oxigênio	Oxigênio
0,051	0,485	0,498	2,6%
0,099	0,472	0,487	3,0%
0,189	0,448	0,464	3,4%
0,272	0,425	0,441	3,7%
0,413	0,382	0,396	3,7%
0,496	0,355	0,367	3,5%
0,591	0,325	0,333	2,5%
0,691	0,293	0,296	1,3%
0,797	0,259	0,260	0,5%

Na Figura 28 se mostra o gráfico dos dados experimentais de Giglia (1991) juntamente com a curva obtida pela simulação do modelo. A curva azul mostra a fração molar de O_2 obtida por simulação em função do *stage cut* (razão da vazão de permeado pela vazão de alimentação), enquanto que os triângulos mostram as frações molares obtidas experimentalmente.

Figura 28 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de oxigênio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no primeiro experimento de Giglia (1991) (separação de ar sintético)

Observa-se pelos resultados que o modelo proposto representa bem os dados experimentais com desvios abaixo de 4%.

Segundo experimento de Giglia (1991)

O mesmo permeador foi utilizado para separação de hélio e nitrogênio também em configuração contra-corrente e também com recolhimento do permeado pelo centro da fibra. Giglia (1991) apresenta a composição, pressão e temperatura da corrente de entrada, a pressão de permeado, bem como a permeância e seletividades dos componentes, medidas no experimento. Na Tabela 16 se apresentam os dados fornecidos e utilizados na simulação.

Tabela 16 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Giglia (1991) no segundo experimento (separação de hélio e nitrogênio)

Pressão da corrente de entrada		6910	kPa
Pressão do permeado		110	kPa
Temperatura da corrente de entrada		25	°C
Composição da corrente de entrada (Fração molar)		Nitrogênio	0,6998
		Hélio	0,3002
Permeância	Nitrogênio	$1,256 \cdot 10^{-9}$	gmol/m ² .s.Pa
Seletividades	Hélio/nitrogênio	45	
Componente	Permeância [GPU]	Permeância [gmol/h.m.Pa]	
Nitrogênio	3,75	$4,238 \cdot 10^{-6}$	
Hélio	168,75	$1,907 \cdot 10^{-5}$	

Da mesma forma que para o primeiro experimento foi feita a simulação do permeador usando os dados fornecidos, porém usando configurações diferentes para cada caso. Na Tabela 17 apresentam-se os dados obtidos pela simulação em comparação com os experimentais para configuração contra-corrente e na Tabela 18 para configuração co-corrente.

Tabela 17 – Dados obtidos da concentração hélio no permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Giglia (1986) (separação de corrente nitrogênio e hélio) na configuração contra-corrente

Configuração contra-corrente			
	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Stage cut	Hélio	Hélio	Hélio
0,064	0,845	0,898	6,2%
0,194	0,790	0,856	8,4%
0,297	0,736	0,793	7,8%
0,402	0,664	0,701	5,5%
0,498	0,577	0,601	4,1%
0,595	0,497	0,513	3,1%
0,679	0,439	Não há convergência	---
0,766	0,389	Não há convergência	---

Tabela 18 - Dados obtidos da concentração de hélio no permeado com obtido experimentalmente por Giglia (1986) (separação de corrente nitrogênio e hélio) na configuração co-corrente

Configuração co-corrente			
	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Stage cut	Hélio	Hélio	Hélio
0,062	0,835	0,910	8,9%
0,195	0,768	0,828	7,9%
0,286	0,693	0,731	5,6%
0,397	0,595	0,609	2,4%
0,515	0,503	0,502	-0,2%
0,601	0,449	0,446	-0,6%
0,704	0,704	0,401	0,6%
0,778	0,778	0,372	0,9%

Na Figura 29 se mostra o gráfico dos dados experimentais de Giglia (1991) juntamente com a curva obtida pela simulação do modelo. A curva e quadrados azuis mostram a fração molar de hélio em função do *stage cut* (razão da vazão de permeado pela vazão de alimentação) obtidas por simulação e experimentalmente para configuração co-corrente, enquanto que a linha e triângulos marrons mostram os resultados simulados e experimentais, respectivamente, para configuração contra-corrente.

Figura 29 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hélio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Giglia (1991) (separação de hélio e nitrogênio)

Observa-se que para as duas configurações os desvios se tornam mais pronunciados para *stage cut* abaixo de 0,3. Supõe-se que isto se deva à simplificação do modelo proposto, que não considera perda de pressão no escoamento das correntes. Isto ocorre, pois, o experimento foi realizado através da regulação da válvula de saída de resíduo, que era aberta para obter maiores vazões de alimentação quando se queria menores valores de *stage cut* e fechada baixando a vazão de alimentação levando permeação da maior parte da corrente, levando a altos valores de *stage cut*. Desta forma, em baixos *stage cut* se tem alta pressão no lado tampado das fibras (local onde a corrente de permeado é gerada), levando a perfil pronunciado de pressão. Isto é mostrado na Figura 30, que apresenta a pressão de permeado no lado tampado das fibras em função do *short cut*. Os círculos se referem a pontos experimentais para configuração contra-corrente, enquanto os quadrados se referem a configuração co-corrente. As linhas se referem ao modelos propostos por Giglia (1991): --- modelo contra-corrente; ... modelo contra-corrente-cruzado; -.- modelo co-corrente; -.- modelo co-corrente-cruzado.

Figura 30 – Pressão de permeado no lado tampado das fibras em função do stage-cut para segundo experimento de Giglia (1991) (separação de hélio e nitrogênio) - reproduzido de Giglia (1991)

Portanto, para *stage cut* menores que 0,3, onde a pressão relativa no lado tampado chega vai de 190 kPa a 240 kPa, pressão relativa de permeado média é consideravelmente superior a 110 kPa (valor considerado em todas as simulações). Na Figura 31 se mostra o efeito da pressão de permeado nos resultados de simulação do modelo proposto, evidenciando que para *stage cut* entre 0,2 e 0,3 a pressão relativa de permeado média estava em torno de 140 kPa e para 0,05 em torno de 170 kPa.

Figura 31 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hélio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Giglia (1991) (separação de Hélio e Nitrogênio) para configuração co-corrente utilizando diferentes pressões de permeado

Para a configuração contra-corrente se encontrou problemas de convergência para *stage cut* acima de 0,6. Isto se deve ao fato que neste valor de *stage cut* a fração de hélio na corrente de resíduo já está zerada, o que leva a indeterminações na solução do modelo. Da mesma forma que para a configuração contra-corrente é possível mostrar que os desvio mais elevados para menores *short cut* são devidos ao perfil de pressão pronunciado no permeado. A Figura 32 mostra que com o aumento da pressão de permeado média é possível se obter menores desvios em relação aos dados experimentais. Para todas as curvas a simulação de maiores *stage cut* não foi possível por problemas de convergência.

Figura 32 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de hélio no permeado pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Giglia (1991) (separação de hélio e nitrogênio) para configuração contra-corrente utilizando diferentes pressões de permeado

Portanto, conclui-se que o modelo proposto representa bem a operação com baixa perda de carga, tanto do lado do resíduo quanto do permeado, principalmente. Nas situações em que a perda de carga é relevante é possível a simulação do equipamento estimando-se a pressão média dos dois lados do mesmo.

5.1.3. EXPERIMENTOS DE COKER (1998)

Coker (1998) utilizou um permeador do tipo fibra oca com 1 metro de comprimento e membrana de polisulfona. Para o primeiro experimento (separação de ar) foram utilizadas 300 mil fibras com diâmetro interno de 150 μm e 300 μm , enquanto que para o segundo experimento (separação de hidrogênio) foram utilizadas 500 mil fibras de mesma dimensão. Na Tabela 19 se mostram os dados construtivos do módulo utilizado, bem como o cálculo da densidade de área de membrana, feito usando o

diâmetro externo das fibras. Diferente de Pan (1986) e Giglia (1991), o permeador utilizado no experimento é comparável a modelos industriais.

Tabela 19 – Dados construtivos do permeador utilizado por Coker (1998) em seus experimentos

Diâmetro externo da fibra		300	μm
Diâmetro interno da fibra		150	μm
Comprimento das fibras		100	cm
Número de fibras	Separação de ar sintético	300 mil	
	Separação de hidrogênio	500 mil	
Densidade de área da membrana	Separação de ar sintético	282,5	$\text{m}^2\text{membrana}/\text{m}_{\text{permeador}}$
	Separação de hidrogênio	471,3	$\text{m}^2\text{membrana}/\text{m}_{\text{permeador}}$

Primeiro experimento de Coker (1998)

O permeador descrito anteriormente foi utilizado para separação de ar sintético, composto apenas de nitrogênio e oxigênio, em configuração contra-corrente com alimentação pelo tubo, ou seja, o permeado é recolhido pelo casco. Coker (1998) apresenta a composição, pressões (foram utilizadas 2 pressões de alimentação) e temperatura da corrente de entrada, a pressão de permeado, bem como a permeância e seletividades dos componentes, medidas no experimento. O material da membrana usado foi polisulfona com espessura de 0,1 μm . Na Tabela 20 se apresentam os dados fornecidos e utilizados na simulação.

Tabela 20 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Coker (1998) no primeiro experimento (separação de ar sintético)

Pressão da corrente de entrada (1)		1000	kPa
Pressão da corrente de entrada (2)		500	kPa
Pressão do permeado		100	kPa
Temperatura da corrente de entrada		40	°C
Composição da corrente de entrada (Fração molar)		Nitrogênio	0,7841
		Oxigênio	0,2084
		CO ₂	0,0003
		H ₂ O	0,0072
Permeância	Nitrogênio	1,195.10 ⁻⁹	gmol/m².s.Pa
Seletividades	Oxigênio/nitrogênio	5,6	
	CO ₂ /nitrogênio	16,8	
	H ₂ O/nitrogênio	280,1	
Componente	Permeância [GPU]	Permeância [gmol/h.m.Pa]	
Nitrogênio	3,57	1,216.10 ⁻³	
Oxigênio	20	6,811.10 ⁻³	
CO ₂	60	2,043.10 ⁻²	
H ₂ O	1000	3,405.10 ⁻¹	

Conforme feito anteriormente, foi utilizado o modelo matemático do permeador somente com balanço de massa, ou seja, isotérmico, pois as permeâncias fornecidas foram calculadas utilizando modelo isotérmico. O experimento mediu a fração de nitrogênio na corrente de resíduo em função do da recuperação global de resíduo, que é a razão entre a vazão de resíduo total e a vazão de entrada total. Os dados obtidos na simulação são mostrados em comparação com os dados experimentais para pressão de alimentação de 1000 kPa (10 bar) na Tabela 21 e para pressão de 500 kPa (5 bar) na Tabela 22.

Tabela 21 – Dados obtidos das concentrações de nitrogênio na corrente de resíduo com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 1000kPa (10 bar)

	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Recuperação global de resíduo	Nitrogênio	Nitrogênio	Nitrogênio
0,001	0,999	1,000	0,1%
0,099	0,997	1,000	0,2%
0,199	0,994	0,999	0,5%
0,300	0,986	0,993	0,6%
0,401	0,975	0,978	0,4%
0,500	0,954	0,955	0,1%
0,601	0,928	0,925	-0,3%
0,703	0,894	0,891	-0,4%
0,804	0,859	0,855	-0,5%
0,904	0,825	0,819	-0,7%

Tabela 22 - Dados obtidos das concentrações de nitrogênio na corrente de resíduo com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 500kPa (5 bar)

	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Recuperação global de resíduo	Nitrogênio	Nitrogênio	Nitrogênio
0,001	0,999	0,999	0,0%
0,099	0,995	1,000	0,5%
0,199	0,990	0,997	0,7%
0,300	0,978	0,986	0,8%
0,401	0,960	0,966	0,6%
0,502	0,940	0,939	-0,1%
0,601	0,915	0,908	-0,8%
0,702	0,882	0,876	-0,7%
0,804	0,850	0,844	-0,7%
0,904	0,817	0,813	-0,4%

Na Figura 33 se mostra o gráfico dos dados experimentais de Coker (1998) juntamente com a curvas obtidas pela simulação do modelo. A curva azul mostra a fração molar de nitrogênio obtida por simulação em função da recuperação global de resíduo e os quadrados os dados medidos para pressão de alimentação de 5 bar, enquanto que a linha e triângulos na cor laranja mostram os dados simulados e experimentais, respectivamente, para pressão de alimentação de 10 bar.

Figura 33 - Comparação dos resultados obtidos para concentração de nitrogênio no resíduo pelo modelo proposto com os dados obtidos no primeiro experimento de Coker (1998) (separação de ar sintético)

Observa-se pelos resultados que o modelo proposto representa bem os dados experimentais com desvios abaixo de 1%.

Segundo experimento de Coker (1998)

O mesmo permeador e membrana foi utilizado para separação de hidrogênio de uma corrente contendo este composto e hidrocarbonetos em configuração contra-corrente com alimentação pelo casco, ou seja, o permeado é recolhido pelo centro dos tubos. Coker (1998) apresenta a composição, pressões (foram utilizadas 2 pressões de alimentação) e temperatura da corrente de entrada, a pressão de permeado, bem como a permeância e seletividades dos componentes, medidas no experimento. Na Tabela 23 se apresentam os dados fornecidos e utilizados na simulação.

Tabela 23 - Dados das correntes, permeâncias e seletividades utilizadas por Coker (1998) no segundo experimento (separação de hidrogênio)

Pressão da corrente de entrada (1)		7690	kPa
Pressão da corrente de entrada (2)		4240	kPa
Pressão do permeado (1)		4240	kPa
Pressão do permeado (2)		790	kPa
Temperatura da corrente de entrada		50	°C
Vazão de alimentação		12643	gmol/h
Composição da corrente de entrada (Fração molar)		Hidrogênio	0,650
		Eteno	0,025
		Metano	0,210
		Etano	0,080
		Propano	0,035
Permeância	Hidrogênio	3,348	gmol/m².s.Pa
Seletividades	Eteno/hidrogênio	0,030	
	Metano/hidrogênio	0,029	
	Etano/hidrogênio	0,020	
	Propano/hidrogênio	0,019	
Componente	Permeância [GPU]	Permeância [gmol/h.m.Pa]	
Hidrogênio	100	5,681.10 ⁻²	
Eteno	3,03	1,721.10 ⁻³	
Metano	2,86	1,625.10 ⁻³	
Etano	2,00	1,136.10 ⁻³	
Propano	1,89	1,074.10 ⁻³	

Conforme feito anteriormente, foi utilizado o modelo matemático do permeador isotérmico. O experimento mediu a fração de hidrogênio na corrente permeada em função da recuperação de hidrogênio, que é a razão entre a vazão de hidrogênio na

corrente de permeado e a vazão de alimentação deste componente. Os dados obtidos na simulação são mostrados em comparação com os dados experimentais para pressão de alimentação de 7690 kPa (76,9 bar) na Tabela 24 e para pressão de 4240 kPa (42,4 bar) na Tabela 25.

Tabela 24 - Dados obtidos das concentrações de hidrogênio na corrente de permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 7690kPa (76,9 bar)

	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Recuperação de hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio
0,099	0,933	0,953	2,2%
0,198	0,928	0,949	2,3%
0,298	0,922	0,945	2,4%
0,399	0,917	0,939	2,4%
0,499	0,907	0,932	2,8%
0,599	0,897	0,923	2,9%
0,699	0,882	0,911	3,2%
0,799	0,853	Não converge	---
0,849	0,843	Não converge	---
0,899	0,822	Não converge	---
0,924	0,808	Não converge	---
0,949	0,787	Não converge	---
0,974	0,768	Não converge	---
0,978	0,757	Não converge	---
0,989	0,728	Não converge	---
0,995	0,673	Não converge	---

Tabela 25 - Dados obtidos das concentrações de hidrogênio na corrente de permeado com modelo proposto em comparação com obtido experimentalmente por Coker (1998) com pressão de alimentação de 4240 kPa (42,4 bar)

	Dados experimentais	Dados calculados	Desvio
Recuperação de hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio	Hidrogênio
0,098	0,974	0,982	0,8%
0,198	0,973	0,982	0,8%
0,300	0,973	0,980	0,8%
0,398	0,970	0,979	0,9%
0,498	0,968	0,977	0,9%
0,599	0,967	0,974	0,8%
0,698	0,964	0,971	0,7%
0,799	0,955	0,965	1,0%
0,850	0,949	0,961	1,2%
0,899	0,938	0,952	1,5%
0,924	0,929	0,945	1,8%
0,949	0,918	0,935	1,8%
0,973	0,888	Não converge	---
0,979	0,868	Não converge	---
0,989	0,829	Não converge	---
0,995	0,798	Não converge	---

Na Figura 34 se mostra o gráfico dos dados experimentais de Coker (1998) juntamente com a curvas obtidas pela simulação do modelo. A curva azul mostra a fração molar de hidrogênio obtida por simulação em função da recuperação de hidrogênio no permeado e os quadrados os dados medidos para pressão de alimentação de 76,9 bar, enquanto que a linha e triângulos na cor laranja mostram os dados simulados e experimentais, respectivamente, para pressão de alimentação de 42,4 bar.

Figura 34 - Comparação dos resultados de concentração de hidrogênio no permeado obtidos pelo modelo proposto com os dados obtidos no segundo experimento de Coker (1998) (separação de hidrogênio)

Observa-se pelos resultados que o modelo proposto representa bem os dados experimentais com desvios abaixo de 4%. Entretanto, alguns pontos não tiveram convergência, a partir da recuperação de 96,8% e 78,2% para as pressões de alimentação de 42,4 bar e 76,9 bar, respectivamente. Isto ocorre porque nestes níveis de recuperação a vazão de hidrogênio pela membrana atinge valores muito baixos, que dificultam a convergência do modelo. Na Figura 35 se mostra a vazão permeada de hidrogênio ao longo do equipamento, sendo a curva laranja referente a recuperação de 78,2% e pressão de alimentação de 76,9 bar e a curva azul 96,8% e 42,4 bar. Observa-se, em ambos os casos, que no final do equipamento a vazão permeada está em níveis baixos em relação a vazão na parte inicial, além de que está se alterando muito pouco, indicando que a força motriz de separação de hidrogênio está muito baixa e atingiu-se o máximo de hidrogênio que poderia ser removido do resíduo. Estes fatores levam a problemas de convergência do modelo, pois valores muito baixos causam indeterminações na resolução.

Figura 35 – Resultado da simulação da vazão permeada de hidrogênio ao longo do permeador para dois casos: recuperação de hidrogênio de 78,2% e pressão de alimentação de 76,9 bar e recuperação de 96,8% e pressão de 42,4 bar, usando configuração do segundo experimento de Coker (1998)

5.2. COLETA DE DADOS E RECONCILIAÇÃO PARA FECHAMENTO DE BALANÇO DE MASSA

Foi estudada a operação de um permeador de gás do tipo espiral instalado em plataforma de produção de óleo e gás. Este equipamento possui um estágio e tem por objetivo a diminuição do teor de gás carbônico na corrente de gás natural. Dados de operação deste equipamento foram coletados ao longo do intervalo de 33 meses de operação contínua do mesmo.

As observações foram obtidas em diferentes períodos ao longo deste intervalo, tendo como objetivo coletar dados de períodos em que a operação da unidade estava aparentemente em estado estacionário. No total, 652 observações foram coletadas, sendo cada uma formada por informações operacionais das 3 correntes do equipamento (alimentação, resíduo e permeado), perfazendo um conjunto de 47

valores. As informações obtidas em cada corrente estão representadas no esquema da Figura 36 e explicitadas na Tabela 26.

Figura 36 - Esquema do permeador mostrando as informações disponíveis para cada corrente

Tabela 26 – Informações disponíveis em cada corrente do permeador estudado

Corrente	Composição		Pressão relativa		Vazão		Temperatura	
	Frações molares	nº variáveis	unidade	nº variáveis	unidade	nº variáveis	unidade	nº variáveis
Entrada	CO ₂ , N ₂ , C ₁ , C ₂ , C ₃ , iC ₄ , nC ₄ , iC ₅ , nC ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉	13	kgf/cm ²	1	-	1	°C	1
Resíduo	CO ₂ , N ₂ , C ₁ , C ₂ , C ₃ , iC ₄ , nC ₄ , iC ₅ , nC ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉	13	kgf/cm ²	1	-	1	°C	1
Permeado	CO ₂ , N ₂ , C ₁ , C ₂ , C ₃ , iC ₄ , nC ₄ , iC ₅ , nC ₅ , C ₆ , C ₇ , C ₈ , C ₉	13	kgf/cm ²	1	-	1	-	-

Cada observação contém a média das variáveis de cada corrente no intervalo de 30 minutos. Por exemplo, para cada observação a pressão de alimentação foi monitorada por 30 minutos sendo registrada a média. O tempo de residência para as correntes dentro do permeador são menores que 30 segundos, de forma que perturbações em qualquer uma das correntes leva a alterações nas outras nesta ordem de tempo. Portanto, se pode considerar que, caso haja fechamento do balanço de massa global e por componente, o estado estacionário foi obtido para aquela observação.

Analisando os dados coletados constatou-se que há desvios no fechamento do balanço de massa global e por componente, relacionados aos erros de medição, conforme discutido na seção 4.4. Portanto, foi aplicada técnica de reconciliação de dados, se corrigindo as medidas de composição e vazão conforme discutido na mesma seção.

Aplicando-se esta técnica, das 652 observações iniciais, 47 não tiveram êxito no fechamento do balanço de massa global e foram descartadas. Portanto, se obteve 605 observações que puderam ser utilizadas para cálculo dos parâmetros do modelo matemático do equipamento, conforme descrito nas seções subsequentes. Na Tabela 27 e Tabela 28 se apresenta a média das variáveis das 605 observações coletados, bem como o valor mínimo e máximo em relação à média. A Figura 37 abaixo mostra as etapas utilizadas da coleta de dados a obtenção do conjunto de observações que serão utilizadas nas análises subsequentes.

Tabela 27 - Média, máximo e mínimo em relação à média, das variáveis do conjunto das observações coletadas em campo para o permeador em estudo após reconciliação (parte 1/2)

Variável		Média	Valor mínimo do conjunto em relação à média	Valor máximo do conjunto em relação à média
Composição da corrente de entrada (Fração molar)	CO ₂	0,1782	-11%	13%
	Metano	0,663	-4%	8%
	Etano	0,0872	-13%	5%
	Propano	0,0503	-32%	9%
	i-butano	0,0076	-44%	11%
	n-butano	0,0137	-48%	13%
Composição da corrente de resíduo (Fração molar)	CO ₂	0,0764	-61%	41%
	Metano	0,7293	-4%	10%
	Etano	0,1046	-5%	6%
	Propano	0,0629	-24%	8%
	i-butano	0,0096	-35%	9%
	n-butano	0,0172	-40%	10%
Composição da corrente de permeado (Fração molar)	CO ₂	0,5671	-23%	11%
	Metano	0,4085	-14%	31%
	Etano	0,021	-14%	16%
	Propano	0,0028	-25%	24%
	i-butano	0,0001	-46%	33%
	n-butano	0,0005	-40%	25%

Tabela 28 - Média, máximo e mínimo em relação à média, das variáveis do conjunto das observações coletadas em campo para o permeador em estudo após reconciliação (parte 2/2)

Variável	Média	Valor mínimo do conjunto em relação à média	Valor máximo do conjunto em relação à média
Vazão da corrente de entrada [gmol/h]	4,406	-38%	14%
Vazão da corrente de resíduo [gmol/h]	3,501	-47%	18%
Vazão da corrente de permeado [gmol/h]	0,905	-23%	22%
Pressão relativa da corrente de entrada [kgf/cm²]	62,009	-4%	3%
Pressão relativa da corrente de resíduo [kgf/cm²]	60,380	-5%	2%
Pressão relativa da corrente de permeado [kgf/cm²]	3,820	-18%	25%
Temperatura da corrente de entrada [°C]	44,12	-17%	26%
Temperatura da corrente de resíduo [°C]	36,81	-18%	25%

Figura 37 – Esquema mostrando as etapas que foram seguidas para coleta e análise dos dados de operação

5.3. USO DE SIMPLIFICAÇÃO DO MODELO RIGOROSO PARA ANÁLISE DOS DADOS

Para as 605 observações selecionados na seção anterior foram calculadas as permeâncias de cada componente usando o modelo matemático do permeador isotérmico. Este modelo nada mais é que aquele apresentado na seção 4.2 com a supressão dos cálculos referentes a balanço de energia, preservando, portanto, somente o cálculo do balanço de massa e transporte de massa, considerando a temperatura do permeador como igual à média entre a temperatura da corrente de alimentação e a de resíduo. Desta forma, foi feita regressão das permeâncias do

modelo achando aquelas que melhor aproximam a vazão e composição das correntes de resíduo e permeado medidas.

Calculando-se este parâmetro para cada situação operacional do equipamento foi possível observar os seguintes fatos:

- A permeância varia com a temperatura de entrada do equipamento de forma diretamente proporcional. Além disso, ela afeta a seletividade (razão entre as permeâncias) entre CO₂ e metano. Ou seja, quando a temperatura sobe, a permeância do CO₂ sobe menos que a do metano, provocando queda da seletividade;
- A permeância não varia com a pressão de permeado, pois esta varia com a temperatura média do permeador. Ou seja, a aparente variação da permeância com a pressão de permeado é explicada pela ligação desta com a temperatura;
- Observa-se a queda da permeância ao longo do tempo de operação do equipamento, o que pode ser explicado pela queda na temperatura média de operação do permeador;

Conforme destacado na seção 3.3, a variação da permeância com a temperatura pode ser descrita por equação análogo a de Arrhenius (Rautenbach e Dahm (1987), Ahmad e Leo (2013) e Scholz (2012)). Portanto, a função da permeância com a temperatura pode ser expressa por:

$$U'(i, T) = U'_0(i) \cdot \exp \left[-\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (30)$$

Como o modelo simplificado calcula a permeância acoplada a área da membrana, a equação também pode ser escrita da seguinte forma:

$$U'(i, T) \cdot A = U'_0(i) \cdot A \cdot \exp \left[-\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (31)$$

Foi feita regressão do modelo buscando o valor de E/R e U'_0 que levam ao menor desvio entre a permeância calculada por esta equação e aquela calculada usando o modelo do permeador, para cada componente. Utilizou-se como temperatura de referência (T_0) a média das temperaturas de entrada. Devido a restrições de

divulgação de dados industriais, não podem ser reveladas as unidades de permeância utilizadas. Na Tabela 29 se apresentam os parâmetros obtidos para cada componente.

Tabela 29 – Parâmetros da equação análoga a Arrhenius para variação da permeância em função da temperatura obtidos a partir do conjunto de dados de campo

Componente	T_0 [°C]	E/R [K]	U'_0	Seletividade do CO ₂ em relação a cada componente a T_0
CO ₂	40,73	-919,4	0,8217	1,00
Metano	40,73	-3034,7	0,0560	14,69
Etano	40,73	-2346,2	0,0272	30,18
Propano	40,73	-1716,5	0,0074	110,53
i-Butano	40,73	-4,1	0,0029	286,09
n-Butano	40,73	-809,9	0,0063	129,47

Estes valores possuem certa similaridade com aqueles reportados pela literatura. Scholz (2012) cita valores de -1000 K e -2000 K para CO₂ e metano, respectivamente. Portanto, a relação entre o parâmetro E/R do CO₂ para o metano nesta referência é 2, enquanto que neste trabalho tem-se valor próximo, 3,3. Esta relação é responsável pela elevação da permeância com a temperatura mais pronunciada para o metano do que para o CO₂.

Na Figura 38 apresenta-se a variação da permeância do CO₂ com a temperatura. Chama-se de “permeância medida” aquela calculada usando a simplificação do modelo rigoroso, conforme descrito acima, e de “permeância calculada” aquela calculada usando a equação análoga à de Arrhenius. É possível notar que a tendência de aumento da permeância com a temperatura é bem modelada pela equação proposta.

Figura 38 - Gráfico da permeância de CO_2 (calculada pelo modelo simplificado) em função da temperatura

Na Figura 39 apresenta-se a variação da permeância do metano com a temperatura. Da mesma forma que anteriormente, a equação proposta modela a tendência de aumento da permeância com a temperatura.

Figura 39 - Gráfico da permeância de metano (calculada pelo modelo simplificado) em função da temperatura

Na Figura 40 apresenta-se a variação da permeância de CO₂ com a pressão de permeado usando o mesmo equacionamento usado anteriormente, ou seja, em função da temperatura média do permeador. Observa-se que a variação em relação a pressão de permeado está bem modelada, o que ocorre porque a pressão de permeado é muito dependente da temperatura.

Figura 40 - Gráfico da permeância de CO₂ (calculada pelo modelo simplificado) em função da pressão permeado utilizando equação tipo de Arrhenius em função da temperatura

Na Figura 41 se apresenta um gráfico da razão entre vazão de permeado e vazão de entrada (chamado stage-cut) em função da vazão de entrada. Esta figura mostra que em baixas vazões de entrada se tem um stage-cut mais alto, o que é coerente com o mostrado na literatura (Pan, 1986), já que a área e pressão de operação se mantiveram e a corrente de alimentação tem mais “área” ou “tempo” para permear, levando a uma maior vazão de permeado por alimentação.

Figura 41 - Gráfico do stage-cut (vazão de permeado por vazão de entrada) em função da vazão de entrada

Na Figura 42 apresenta-se a permeância do CO_2 juntamente com a temperatura média do permeador em função do tempo de operação. Observa-se que a permeância diminui com o maior tempo de operação, o que pode ser explicado pela queda na temperatura média do permeador, mostrado na mesma figura.

Figura 42 - Gráfico da permeância de CO₂ (calculada pelo modelo simplificado) e temperatura média do permeador em função do tempo de operação do permeador

5.4. AGRUPAMENTO DE DADOS EXPERIMENTAIS

No conjunto de 605 observações descrito anteriormente foi aplicada a metodologia de “análise de cluster” pelo software Minitab®, no qual se agrupam as observações por similaridade. Primeiramente, a quantidade de componentes foi reduzida de 13 para 6 desprezando-se os componentes com frações molares baixas (nitrogênio, i-pentano, n-pentano, hexano, heptano, octano e nonano), com pouca relevância na simulação da membrana. Com a exclusão destes componentes, as correntes foram novamente normalizadas para a fração molar total igual a um.

Optou-se pelo nível de similaridade de 95,3, o qual levou a 10 grupos, os quais representam 10 situações de operação diferentes dentre as 605. A Figura 43 mostra um gráfico do nível de similaridade obtido pelo agrupamento em função do número de grupos. A quantidade de pontos pertencentes a cada um desses grupos varia. Para cada um dos centroides achados as observações mais próximas foram escolhidas

como representantes dos grupos, sendo escolhidas 20 observações no total, apresentadas na Tabela 30, Tabela 31, Tabela 32, Tabela 33, Tabela 34, Tabela 35, Tabela 36 e Tabela 37. O nome de cada observação é dado de forma a indicar o grupo ao qual pertence, sendo que o primeiro algarismo indica o grupo.

Figura 43 – Similaridade do processo de agrupamento em função do número de grupos

Tabela 30 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 1/4)

		Observações representativas de cada grupo					
Grupo		1	1	1	2	2	2
Nome da observação		1	11	12	2	21	22
Número de observações em cada grupo		186	186	186	13	13	13
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]		9,2	13,5	7,5	13,5	13,5	13,5
Composição da corrente de entrada	CO ₂	0,1671	0,1740	0,1820	0,1661	0,1639	0,1629
	Metano	0,6759	0,6695	0,6674	0,7123	0,7142	0,7137
	Etano	0,0872	0,0869	0,0833	0,0760	0,0761	0,0766
	Propano	0,0497	0,0495	0,0476	0,0340	0,0341	0,0347
	i-butano	0,0073	0,0073	0,0071	0,0043	0,0044	0,0045
	n-butano	0,0128	0,0128	0,0126	0,0073	0,0074	0,0076
Composição da corrente de resíduo	CO ₂	0,0530	0,0573	0,0418	0,0311	0,0309	0,0298
	Metano	0,7487	0,7451	0,7535	0,8019	0,8018	0,8003
	Etano	0,1077	0,1073	0,1096	0,1011	0,1012	0,1022
	Propano	0,0644	0,0641	0,0671	0,0491	0,0490	0,0501
	i-butano	0,0096	0,0095	0,0101	0,0063	0,0064	0,0066
	n-butano	0,0166	0,0167	0,0179	0,0105	0,0107	0,0110
Composição da corrente de permeado	CO ₂	0,5319	0,5491	0,5036	0,4508	0,4467	0,4438
	Metano	0,4433	0,4264	0,4699	0,5234	0,5279	0,5308
	Etano	0,0216	0,0213	0,0230	0,0230	0,0227	0,0226
	Propano	0,0027	0,0026	0,0028	0,0024	0,0023	0,0023
	i-butano	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
	n-butano	0,0004	0,0004	0,0005	0,0004	0,0003	0,0003

Tabela 31 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 2/4)

		Observações representativas de cada grupo					
Grupo		2	3	4	5	5	5
Nome da observação		23	3	4	5	51	52
Número de observações em cada grupo		13	2	1	186	13	13
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]		13,5	13,5	13,9	21,2	18,0	33,1
Composição da corrente de entrada	CO ₂	0,1649	0,1629	0,1739	0,1828	0,1821	0,1902
	Metano	0,7116	0,7137	0,6666	0,6566	0,6582	0,6535
	Etano	0,0767	0,0766	0,0870	0,0876	0,0873	0,0871
	Propano	0,0347	0,0347	0,0507	0,0512	0,0509	0,0492
	i-butano	0,0045	0,0045	0,0078	0,0078	0,0077	0,0072
	n-butano	0,0075	0,0076	0,0140	0,0140	0,0139	0,0127
Composição da corrente de resíduo	CO ₂	0,0373	0,0298	0,0560	0,0899	0,0871	0,0993
	Metano	0,7976	0,8003	0,7425	0,7191	0,7207	0,7155
	Etano	0,0999	0,1022	0,1075	0,1027	0,1033	0,1018
	Propano	0,0483	0,0501	0,0657	0,0619	0,0624	0,0593
	i-butano	0,0063	0,0066	0,0101	0,0095	0,0095	0,0087
	n-butano	0,0106	0,0110	0,0182	0,0170	0,0171	0,0154
Composição da corrente de permeado	CO ₂	0,4688	0,4438	0,5536	0,6045	0,5788	0,6095
	Metano	0,5070	0,5308	0,4221	0,3728	0,3974	0,3676
	Etano	0,0217	0,0226	0,0211	0,0194	0,0205	0,0197
	Propano	0,0022	0,0023	0,0027	0,0026	0,0027	0,0026
	i-butano	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
	n-butano	0,0003	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005

Tabela 32 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 3/4)

		Observações representativas de cada grupo					
Grupo		5	6	6	7	8	9
Nome da observação		53	6	61	7	8	9
Número de observações em cada grupo		13	2	2	1	1	1
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]		28,5	13,5	13,9	21,2	18,0	33,1
Composição da corrente de entrada	CO ₂	0,1985	0,1629	0,1739	0,1828	0,1821	0,1902
	Metano	0,6436	0,7137	0,6666	0,6566	0,6582	0,6535
	Etano	0,0856	0,0766	0,0870	0,0876	0,0873	0,0871
	Propano	0,0505	0,0347	0,0507	0,0512	0,0509	0,0492
	i-butano	0,0078	0,0045	0,0078	0,0078	0,0077	0,0072
	n-butano	0,0141	0,0076	0,0140	0,0140	0,0139	0,0127
Composição da corrente de resíduo	CO ₂	0,1025	0,0298	0,0560	0,0899	0,0871	0,0993
	Metano	0,7088	0,8003	0,7425	0,7191	0,7207	0,7155
	Etano	0,1007	0,1022	0,1075	0,1027	0,1033	0,1018
	Propano	0,0613	0,0501	0,0657	0,0619	0,0624	0,0593
	i-butano	0,0095	0,0066	0,0101	0,0095	0,0095	0,0087
	n-butano	0,0172	0,0110	0,0182	0,0170	0,0171	0,0154
Composição da corrente de permeado	CO ₂	0,6208	0,4438	0,5536	0,6045	0,5788	0,6095
	Metano	0,3569	0,5308	0,4221	0,3728	0,3974	0,3676
	Etano	0,0191	0,0226	0,0211	0,0194	0,0205	0,0197
	Propano	0,0026	0,0023	0,0027	0,0026	0,0027	0,0026
	i-butano	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001
	n-butano	0,0005	0,0003	0,0005	0,0005	0,0005	0,0005

Tabela 33 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (composições) (parte 4/4)

		Observações representativas de cada grupo	
Grupo		10	10
Nome da observação		10	101
Número de observações em cada grupo		13	13
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]		28,5	13,5
Composição da corrente de entrada	CO ₂	0,1985	0,1725
	Metano	0,6436	0,6679
	Etano	0,0856	0,0876
	Propano	0,0505	0,0508
	i-butano	0,0078	0,0077
	n-butano	0,0141	0,0135
Composição da corrente de resíduo	CO ₂	0,1025	0,0578
	Metano	0,7088	0,7422
	Etano	0,1007	0,1075
	Propano	0,0613	0,0652
	i-butano	0,0095	0,0099
	n-butano	0,0172	0,0174
Composição da corrente de permeado	CO ₂	0,6208	0,5562
	Metano	0,3569	0,4196
	Etano	0,0191	0,0210
	Propano	0,0026	0,0027
	i-butano	0,0001	0,0001
	n-butano	0,0005	0,0005

Tabela 34 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 1/4)

		Observações representativas de cada grupo					
Grupo		1	1	1	2	2	2
Nome da observação		1	11	12	2	21	22
Número de observações em cada grupo		186	186	186	13	13	13
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]		9,2	13,5	7,5	13,5	13,5	13,5
Vazão da corrente de entrada [milhão Nm³/d]		4,4574	4,5555	3,6380	2,7803	2,8597	2,7327
Vazão da corrente de resíduo [milhão Nm³/d]		3,4047	3,4843	2,5412	1,8910	1,9506	1,8598
Vazão da corrente de permeado [milhão Nm³/d]		1,0526	1,0713	1,0968	0,8892	0,9091	0,8729
Pressão relativa da corrente de entrada [kgf/cm²]		62,177	62,165	61,416	60,966	60,891	60,861
Pressão relativa da corrente de resíduo [kgf/cm²]		60,6661	60,6256	60,4675	60,4618	60,3612	60,3699
Pressão relativa da corrente de permeado [kgf/cm²]		2,4595	2,3908	2,5926	2,2837	2,2825	2,2774
Temperatura da corrente de entrada [°C]		51,628	49,895	56,080	52,939	52,519	53,123
Temperatura da corrente de resíduo [°C]		43,037	42,041	46,019	41,921	41,957	42,172

Tabela 35 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 2/4)

	Observações representativas de cada grupo					
Grupo	2	3	4	5	5	5
Nome da observação	23	3	4	5	51	52
Número de observações em cada grupo	13	2	1	186	13	13
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]	13,5	13,5	13,9	21,2	18,0	33,1
Vazão da corrente de entrada [milhão Nm³/d]	3,2023	2,7327	4,5693	4,3337	4,4706	4,826
Vazão da corrente de resíduo [milhão Nm³/d]	2,2610	1,8598	3,4973	3,5595	3,6151	3,9748
Vazão da corrente de permeado [milhão Nm³/d]	0,9413	0,8729	1,0720	0,7742	0,8555	1,0968
Pressão relativa da corrente de entrada [kgf/cm²]	61,110	60,861	62,343	61,897	63,291	61,416
Pressão relativa da corrente de resíduo [kgf/cm²]	60,414	60,370	60,717	60,338	61,701	57,643
Pressão relativa da corrente de permeado [kgf/cm²]	2,280	2,277	2,417	4,414	4,842	4,741
Temperatura da corrente de entrada [°C]	50,835	53,123	50,203	36,966	42,413	39,345
Temperatura da corrente de resíduo [°C]	41,643	42,172	42,085	30,645	35,464	33,018

Tabela 36 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 3/4)

	Observações representativas de cada grupo					
Grupo	2	3	4	5	5	5
Nome da observação	5	6	6	7	8	9
Número de observações em cada grupo	53	6	61	7	8	9
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]	28,5	13,5	13,9	21,2	18,0	33,1
Vazão da corrente de entrada [milhão Nm³/d]	4,8696	4,3416	4,2897	4,3877	4,8417	3,9093
Vazão da corrente de resíduo [milhão Nm³/d]	3,9772	3,6252	3,5906	3,6135	4,0124	2,9268
Vazão da corrente de permeado [milhão Nm³/d]	0,8924	0,7164	0,6992	0,7741	0,8293	0,9824
Pressão relativa da corrente de entrada [kgf/cm²]	60,247	62,084	61,940	61,891	59,813	61,529
Pressão relativa da corrente de resíduo [kgf/cm²]	58,343	60,572	60,444	60,366	57,732	60,480
Pressão relativa da corrente de permeado [kgf/cm²]	4,939	6,255	6,152	4,224	4,552	2,301
Temperatura da corrente de entrada [°C]	39,930	39,347	39,350	39,276	40,768	48,182
Temperatura da corrente de resíduo [°C]	32,764	33,818	33,990	33,025	33,986	39,462

Tabela 37 – Grupos de observações selecionados pela técnica de agrupamento (condições operacionais) (parte 4/4)

	Observações representativas de cada grupo	
Grupo	10	10
Nome da observação	10	101
Número de observações em cada grupo	13	13
Intervalo de tempo em relação a 1ª observação [meses]	28,5	13,5
Vazão da corrente de entrada [milhão Nm³/d]	4,5034	4,5093
Vazão da corrente de resíduo [milhão Nm³/d]	3,4672	3,4808
Vazão da corrente de permeado [milhão Nm³/d]	1,0362	1,0285
Pressão relativa da corrente de entrada [kgf/cm²]	62,100	62,131
Pressão relativa da corrente de resíduo [kgf/cm²]	60,571	60,612
Pressão relativa da corrente de permeado [kgf/cm²]	2,316	2,328
Temperatura da corrente de entrada [°C]	49,4189	49,3574
Temperatura da corrente de resíduo [°C]	41,443	41,125

Estas 20 observações, representativas do conjunto original de 605, foram estudadas utilizando o modelo matemático do permeador.

5.5. SIMULAÇÃO DO MODELO RIGOROSO

Nesta seção apresentam-se os resultados obtidos pela simulação do modelo rigoroso, utilizando as 20 observações escolhidas na seção anterior, com objetivo de verificar os valores de permeância que melhor ajustam o modelo com o conjunto de observações total. Tal ajuste foi depois usado para simulação de todos os 605 pontos.

Em todas as simulações foi utilizado coeficiente global de troca térmica (k) igual a 80 J/m.h.K e comprimento do permeador (L) igual a 10 m. O valor do coeficiente global de troca térmica foi ajustado usando como chute inicial o valor apresentado por Scholz et. al (2012), enquanto que o valor de comprimento do permeador foi estabelecido com base no equipamento usado industrialmente. Para a equação de variação da permeância com a temperatura foram usados os valores de E/R conforme achado na seção 5.3. Estes valores são apresentados na Tabela 38.

Tabela 38 - Parâmetros da equação análoga a Arrhenius usados na simulação do modelo rigoroso

Componente	T_0 [°C]	E/R [K]
CO ₂	40,73	-919,4
Metano	40,73	-3034,7
Etano	40,73	-2346,2
Propano	40,73	-1716,5
i-Butano	40,73	-4,1
n-Butano	40,73	-890,9

5.5.1. DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS

Para cada uma das 20 observações selecionadas, o modelo completo (descrito na seção 4.2) foi utilizado para se calcular as correntes de resíduo e permeado a partir da corrente de alimentação. Os parâmetros de ajuste foram o U_0 de cada componente, conforme Equação 15. Os valores destes parâmetros apresentados na Tabela 29 foram usados como estimativa inicial. Estes parâmetros foram ajustados até que o desvio da composição, vazão e temperatura de cada corrente ficasse abaixo de 3% em módulo.

Com este procedimento, se notou que a permeância a temperatura de referência varia com a vazão de alimentação, conforme mostrado na Figura 44, para o CO₂, e na Figura 45 para o metano. Esta variação pode ser explicada pelo fenômeno da polarização por concentração, conforme Pan (1986). Este fenômeno ocorre sobre a

superfície membrana, mas se torna importante em baixas vazões. Principalmente do lado do permeado há formação de um perfil de concentração, que leva a um fluxo na direção do “bulk” à membrana (contra-difusão). Este fluxo é contrário ao da permeação e leva a prejuízo da separação, resultando em diminuição da permeação total do equipamento.

Para cada componente se ajustou um polinômio de segundo grau da permeância a temperatura de referência em função da vazão de alimentação, expresso pela Equação 32 e Tabela 39.

$$U_0(i) = a + b \cdot Q_e + c \cdot Q_e^2 \quad (32)$$

Tabela 39 – Parâmetros da equação (32) da permeância a temperatura de referência em função da vazão de alimentação para cada componente

Componente	CO ₂	Metano	Etano	Propano	i-Butano	n-Butano
a	$1,277 \cdot 10^{-1}$	$4,287 \cdot 10^{-2}$	$2,701 \cdot 10^{-2}$	$6,580 \cdot 10^{-3}$	$2,509 \cdot 10^{-3}$	$6,136 \cdot 10^{-3}$
b	$2,987 \cdot 10^{-1}$	$5,965 \cdot 10^{-3}$	$1,212 \cdot 10^{-4}$	$2,511 \cdot 10^{-4}$	$1,080 \cdot 10^{-4}$	$1,050 \cdot 10^{-4}$
c	$-3,079 \cdot 10^{-2}$	$-6,697 \cdot 10^{-4}$	0	0	0	0

Figura 44 - Permeância a temperatura de referência em função da vazão de alimentação para o CO₂

Figura 45 - Permeância a temperatura de referência em função da vazão de alimentação para o metano

5.5.2. SIMULAÇÃO DAS OBSERVAÇÕES

Usando a função para permeância acima foi realizada simulação das outras 585 observações coletadas. A simulação foi realizada usando como entrada os dados da alimentação e verificando o desvio obtido para os dados da corrente de permeado (composição e vazão) e resíduo (composição, vazão e temperatura). Do total de 605 observações, 493 (81,5%) tiveram desvio abaixo de 5% em módulo em todas as variáveis verificadas. Nas figuras a seguir são mostrados gráficos do valor medido contra o calculado para diversas variáveis de operação. Na Figura 46 é mostrado um gráfico que ilustra o baixo desvio obtido para a concentração de CO₂ na corrente de resíduo, sendo que para a maior parte das observações o desvio calculado para esta concentração está abaixo de 5% em módulo. Na Figura 47 se mostra tal resultado para a concentração de metano na corrente de resíduo, enquanto que na Figura 48 e Figura 49 para o cálculo da concentração de CO₂ e metano na corrente de permeado, respectivamente. Na Figura 50 e Figura 51 se mostram os baixos desvios obtidos para o cálculo das vazões de resíduo e permeado, respectivamente. Finalmente, na Figura 52 se mostram os baixos obtidos para o cálculo da temperatura da corrente de resíduo.

Figura 46 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de CO₂ na corrente de resíduo

Figura 47 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de metano na corrente de resíduo

Figura 48 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de CO₂ na corrente de permeado

Figura 49 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de metano na corrente de permeado

Figura 50 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da vazão da corrente de permeado

Figura 51 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da vazão da corrente de permeado

Figura 52 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da temperatura da corrente de resíduo

Conforme já apresentado, menos de 20% das observações tiveram desvio acima de 5% em módulo, sendo que pouco (menos de 10 pontos) tiveram desvio muito acima deste valor. Portanto, é possível afirmar que o modelo é capaz de simular o comportamento do permeador nas condições operacionais típicas.

5.6. SIMULAÇÃO DE UM NOVO INTERVALO DE OPERAÇÃO

Conforme apresentado nos itens anteriores, foram usadas observações referentes a 33 meses de operação do permeador de gás instalado em campo para ajuste dos parâmetros do modelo. De forma a demonstrar a aplicação do modelo matemático em uma nova condição de operação, foi realizada a simulação de mais 61 observações, referentes a 5 meses de operação. Este intervalo de operação ocorre após o final dos 33 meses usados para ajuste dos parâmetros, ou seja, é um intervalo que não faz parte do conjunto de observações já utilizadas.

Deve-se observar que as condições operacionais se alteram neste período de 5 meses, nos quais as novas observações foram coletadas, em relação ao intervalo utilizado para regressão do modelo. A Tabela 40 abaixo mostra que a pressão de alimentação e a temperatura de alimentação se alteraram nesse período.

Tabela 40 – Variáveis e desvio padrão para os dados coletados para regressão do modelo e novo conjunto de dados operacionais

Variável	Período inicial usado para regressão (33 meses)		Novo período (5 meses)	
	Média	Desvio padrão	Média	Desvio padrão
Fração molar de CO ₂ na alimentação	17,7%	1,0%	18,3%	1,1%
Vazão de alimentação [milhão Nm ³ /d]	4,430	0,311	4,658	0,389
Pressão relativa de alimentação [kgf/cm ²]	62,0	1,2	59,9	1,0
Pressão relativa de permeado [kgf/cm ²]	3,77	1,16	2,96	0,40
Temperatura de alimentação [°C]	44,4	5,5	40,9	1,5

Na Figura 53 é apresentado gráfico que compara os valores calculados com os medidos para a fração de CO₂ na corrente de resíduo. Do total de 61 observações, 44 (72,1%) tiveram desvio abaixo de 5% em módulo em todas as variáveis verificadas.

Figura 53 - Comparação entre o valor calculado pelo modelo proposto e o valor medido em campo para cada observação da concentração de CO_2 na corrente de resíduo para o novo intervalo de operação

Portanto, se pode afirmar que o modelo é capaz de simular condições operacionais do permeador diferentes daquelas para as quais ele foi ajustado.

5.7. PERFIS AO LONGO DO PERMEADOR

Conforme descrito na seção 4.2, o modelo matemático proposto calcula a derivada da vazão molar de cada componente e da entalpia das correntes de permeado e resíduo ao longo do comprimento do permeador. Desta forma, a simulação do modelo fornece os perfis de vazão de cada componente e de entalpia de cada corrente, com os quais se calcula os perfis de concentração, vazão permeada e permeância de cada componente, temperatura e vazão total de cada corrente.

A seguir serão apresentados os perfis obtidos para o caso definido na Tabela 41 e Tabela 42.

Tabela 41 – Dados usados para simulação do modelo (parte 1/2)

Temperatura de entrada	50,8 °C	Coeficiente global de troca térmica	80 J/m.h.K
Comprimento do permeador	10 m	Pressão relativa da entrada	61,1 kgf/cm ²
Vazão de entrada	3,202 milhão Nm ³ /d	Pressão relativa de permeado	2,28 kgf/cm ²

Tabela 42 – Dados usados para simulação do modelo (parte 2/2)

Componente	Fração molar	E/R [K]
CO₂	16,5%	-919,4
Metano	71,2%	-3034,7
Etano	7,7%	-2346,2
Propano	3,5%	-1716,5
i-Butano	0,5%	-4,1
n-Butano	0,8%	-890,9

Deve-se notar que para os perfis de variáveis definidas do lado do permeado são apresentados os valores até o ponto imediatamente depois do ponto referente ao lado tampado, ou seja, no caso de 100 divisões do permeador, são apresentados valores até 9,9 metros. Isto ocorre porque o ponto onde está o lado tampado (10 metros) admite-se como condição de contorno vazão zero, levando a valores de variáveis sem significado físico.

Na Figura 54 se apresentam os perfis de concentração de CO₂ e metano ao longo do permeador. Nota-se que estes perfis são suaves se aproximando de um valor assintótico no caso do CO₂ e metano do lado do resíduo, indicando que a permeação é menos intensa nesta região. Na Figura 55 se apresentam os valores de vazão permeada e permeância de CO₂ e metano ao longo equipamento. Nota-se que a vazão permeada de CO₂ decai mais que a de metano, o que ocorre devido à baixa da permeância, que também decai mais que a do metano ao longo do equipamento. Isto ocorre devido à queda de temperatura no equipamento, mostrada na Figura 56, e valor de E/R (que é mais baixo para o metano do que para o CO₂). Na Figura 57 é

apresentado o perfil de vazão das correntes de permeado e resíduo ao longo do permeador.

Figura 54 - Perfil de CO₂ e metano ao longo do permeador

Figura 55 – Perfil de vazão permeada e permeância de CO₂ e metano ao longo do permeador

Figura 56 - Perfil de temperatura nas correntes de permeado e resíduo ao longo do permeador

Figura 57 - Perfil de vazão total das correntes de resíduo e permeado ao longo do permeador

5.8. ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DO MODELO

Nesta seção será mostrado um estudo do comportamento das variáveis de saída do modelo matemático proposto a partir da variação de um parâmetro (comprimento do permeador) e variáveis de entrada do mesmo (vazão, pressão, temperatura e composição).

Conforme visto na seção de coleta de dados as variáveis de entrada variam dentro de uma faixa que existe pela própria variabilidade das condições operacionais do equipamento instalado em campo. O estudo proposto nesta seção usará esta variabilidade, ou seja, as variáveis de entrada serão modificadas dentro de uma faixa que toma como base a variabilidade do processo. No caso do comprimento se usará comprimentos um pouco menores e um pouco maiores do que o utilizado em campo.

Foram estudados 6 casos, sendo que para todas as variáveis de saída de interesse foram a fração de CO₂ na corrente de resíduo e o stage-cut (razão entre vazão de permeado e vazão de entrada). A observação usada como base (sobre a qual as

variáveis e parâmetro foram alterados) foi a observação 1, mostrada na Tabela 30 e Tabela 34. O valor mínimo e máximo da variável ou parâmetro estudado em cada caso é mostrado na Tabela 43 abaixo:

Tabela 43 – Casos estudados e valor máximo e mínimo da variável estudada

CASO	VARIÁVEL OU PARÂMETRO	VALOR MÍNIMO	VALOR MÁXIMO
1	Vazão de entrada [milhão Nm ³ /d]	2,733	5,032
2	Pressão relativa da alimentação [kgf/cm ²]	59,215	63,577
3	Temperatura de entrada [°C]	36,772	56,080
4	Pressão relativa do permeado [kgf/cm ²]	2,262	7,328
5	Fração de CO ₂ na entrada	0,130	0,210
6	Comprimento do permeador [m]	5	8

Nas figuras abaixo são mostrados os resultados para cada caso:

Caso 1

Figura 58 – Fração de CO₂ na corrente de resíduo em relação a vazão de entrada (estudo de caso 1)

Figura 59 - Stage cut em relação a vazão de entrada (estudo de caso 1)

Observa-se pela Figura 58 que ao se diminuir a vazão de alimentação há maior permeação de CO₂ em relação aos outros componentes, de forma que sua fração molar na corrente de resíduo é menor. Na Figura 59 se observa que a vazão de permeado total aumenta em relação à de alimentação ao se diminuir esta (maior stage cut). Estes fatos ocorrem porque a área de permeação foi mantida constante, de forma que para vazões de alimentação menores houve maior área de permeação disponível relativamente.

Caso 2

Figura 60 - Fração de CO₂ no resíduo em relação a pressão relativa de alimentação (estudo de caso 2)

Figura 61 - Stage cut em relação a pressão relativa de entrada (estudo de caso 2)

Observa-se pela Figura 60 que ao se aumentar a pressão da alimentação se tem uma ligeira diminuição na fração de CO₂ na corrente de resíduo e aumento na vazão da corrente de permeado, como observado na Figura 61 pelo aumento do stage cut (razão de vazão de permeado e alimentação). Isto ocorre pelo aumento na força motriz da permeação (diferença de pressão de resíduo e permeado).

Caso 3

Figura 62 - Fração de CO₂ no resíduo em relação a temperatura de entrada (estudo de caso 3)

Figura 63 - Stage cut em relação a temperatura de entrada (estudo de caso 3)

Figura 64 – Recuperação de CO₂ em relação a temperatura de entrada (estudo de caso 3)

Observa-se pela Figura 62 que ao se aumentar a temperatura da corrente de alimentação há aumento da permeação de CO₂ em relação aos outros componentes, levando a diminuição da fração deste componente na corrente de resíduo. Também há aumento da vazão total da corrente de permeado, conforme mostrado pela Figura 63. Estes fatos ocorrem porque com o aumento da temperatura há aumento na permeância de todos os componentes, levando ao aumento da vazão da corrente de permeado, sendo que a recuperação de CO₂ (vazão de CO₂ no resíduo em relação a vazão total de CO₂ alimentada) cai, devido ao aumento da permeação deste componente, conforme mostrado na Figura 64.

Caso 4

Figura 65 - Fração de CO₂ no resíduo em relação a pressão relativa de permeado (estudo de caso 4)

Figura 66 - Stage cut em relação a pressão relativa de permeado (estudo de caso 4)

Observa-se pela Figura 65 que ao se aumentar a pressão da corrente de permeado há diminuição da permeação de CO₂ em relação aos outros componentes, levando a aumento da fração deste componente na corrente de resíduo. Também há diminuição da vazão total da corrente de permeado, conforme mostrado pela Figura 66. Estes fatos ocorrem porque com o aumento da pressão de permeado há diminuição da força motriz de permeação, o que leva a menor permeação e consequente separação do CO₂.

Caso 5

Figura 67 - Fração de CO₂ no resíduo em relação a fração de CO₂ na alimentação (estudo de caso 5)

Figura 68 – Stage cut em relação a fração de CO₂ na alimentação (estudo de caso 5)

Observa-se pela Figura 67 que ao aumentar a fração de CO₂ na corrente de alimentação a fração de CO₂ na corrente de resíduo também aumenta, bem como a vazão de permeado, conforme mostrado pela Figura 68. Estes fatos ocorrem porque o aumento da fração de CO₂ na alimentação leva ao aumento da força motriz de

permeação sob a mesma área de permeação, levando a uma maior corrente de permeado, mas com menor fração de CO_2 na corrente de resíduo.

Caso 6

Figura 69 - Fração de CO_2 no resíduo em relação ao comprimento do permeador (estudo de caso 6)

Figura 70 - Short cut em relação ao comprimento do permeador (estudo de caso 6)

Observa-se pela Figura 69 que ao aumentar o comprimento do permeador há queda na fração de CO_2 da corrente de resíduo, bem como aumento na vazão de permeado,

conforme mostrado na Figura 70. Estes fatos ocorrem porque com o aumento do comprimento do permeador há aumento da área de permeação, o que leva a maior permeação de CO_2 em relação aos outros componentes, mas também maior permeação total.

6. CONCLUSÕES

Um modelo matemático para simulação de permeador a gás contra-corrente foi proposto e implementado. Este modelo leva em conta o balanço de massa e energia do equipamento, bem como calcula a fugacidade do gás e variação de permeância na membrana em função da temperatura. O modelo matemático foi desenvolvido com base em um conjunto de equações diferenciais com condições de contorno do tipo IVP que foram resolvidas numericamente. Desta forma, é possível a obtenção dos perfis de vazão, entalpia, temperatura, composição e permeância ao longo do equipamento.

Validou-se o modelo com sucesso para diferentes experimentos reportados na literatura (Pan (1986), Giglia (1991) e Coker (1998)), nos casos em que a perda de carga é irrelevante. Foi mostrado através destes experimentos que, quando a perda de carga é importante, é possível a simulação do equipamento através do aumento da pressão média de cada lado do equipamento.

Dados de um permeador contra-corrente para separação de CO₂ de gás natural operando em unidade industrial foram coletados e analisados, para um período de 33 meses de operação. A técnica de reconciliação de dados foi aplicada para fechamento de balanço de massa das observações coletadas e foi feito agrupamento de forma a dividir o conjunto de dados em 10 sub-conjuntos de observações. Selecionaram-se 20 observações, que foram utilizadas para regressão de parâmetros do modelo. Nesta regressão se notou que a permeância de cada componente varia com a vazão de alimentação e, por isso, utilizou-se uma equação que os relacionam. Utilizando os parâmetros obtidos, um total de 605 casos coletados foi simulado comparando-se as saídas calculadas com as medidas, sendo que 81,5% dos casos atenderam ao critério estabelecido. Pela comparação entre valores medidos e calculados se observa que o modelo é capaz de simular o comportamento do referido permeador industrial.

Utilizando os parâmetros obtidos para o modelo simularam-se novas condições operacionais (5 meses de operação do permeador industrial) distintas das utilizadas na regressão, obtendo alta aderência.

Por fim se fez uma análise de sensibilidade a partir da variação de um parâmetro (comprimento do permeador) e variáveis de entrada do mesmo (vazão, pressão,

temperatura e composição), verificando a variação dos valores de fração molar de CO_2 na corrente de resíduo e valor de stage-cut (razão entre a vazão de permeado e a alimentação).

A metodologia desenvolvida neste estudo possibilita a avaliação da operação de uma unidade industrial de permeação, permitindo a redução da quantidade de dados para um conjunto menor e representativo, o que leva a maior eficiência no tratamento e interpretações das observações operacionais. Especificamente, a metodologia é capaz de determinar as permeâncias de cada um dos componentes para o equipamento em questão, o que é fundamental na avaliação de seu desempenho.

Novos cenários de operação podem ser avaliados com base no modelo proposto, permitindo incorporar novas condições operacionais desejadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADEWOLEA, J. K.; AHMAD, A. L.; ISMAIL, S.; LEO, C. P. Current challenges in membrane separation of CO₂ from natural gas: A review. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 17, p. 46-65, 2013.
- ALPERS, A.; KEIL, B.; LUDTKE, O.; OHLROGGE, K. Organic Vapor Separation: Process Design with Regards to High-Flux Membranes and the Dependence on Real Gas Behavior at High Pressure Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 38, p. 3754-3760, 1999.
- BAKER, R. W. *Membrane technology and applications*. 2ª Edição. Chichester Inglaterra: Wiley, 2004. 538 p.
- CALLISTER, W. D., *Materials science and engineering: an introduction*. 7ª edição. Nova iorque, EUA: Wiley, 2007, 975 p.
- CHOWDHURY, M. H. M.; FENG, X.; DOUGLAS, P.; CROISET, E. A new numerical approach for a detailed multicomponent gas separation membrane model and aspenplus simulation. *Chem. Eng. Technology*, 28, p 773-782, 2005.
- CNOP, T., BRAEUER, L. Membranes for CO₂ removal at a natural gas plant: pretreatment challenge, solution and operating experience, Honeywell-UOP, OMV Exploration & Production, 2009. Disponível em: http://core.theenergyexchange.co.uk/agile_assets/862/Microsoft_PowerPoint_-_011_Tom_Cnop,_UOP_&__Leo_Braeuer,_OMV.pdf. Acesso em: 29/12/2015.
- CRUZ, P.; SANTOS, J.; MAGALHÃES, F.; MENDES, A. Simulation of separation processes using finite volume method. *Comp. And Chem. Eng.*, 30, p 83-98, 2005.
- DORTMUNDT, D., DOSHI, K. Recent Development in CO₂ Removal Membrane Technology, UOP LLC, 1999. Disponível em: <http://www.membrane-guide.com/download/CO2-removal-membranes.pdf>. Acesso em: 29/12/2015
- FEDKIW, S.; KOROS, W. J., CHERN, R. T. Simulation of a hollow-fiber gas separator: the effects of process and design variables. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 24, p. 1015-1022, 1985.
- GAZPROM, Gas Hydrates, 2016. Disponível em <http://www.gazprominfo.com/terms/gas-hydrates/>. Acesso em 02/04/2016.
- GIGLIA, S.; BIKSON, B.; PERRIN, J. Mathematical and experimental analysis of gas separation by hollow fiber membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, p 1239-1248, 1991.
- GRAVA, W. Aspects in CO₂ Management in Brazilian Pre-Salt O/G Production, 2014. Disponível em: http://www.pucrs.br/cepac/download/ccsavancado/3.CO2_Management_Brazil_Grava.pdf. Acesso em: 03/01/2016.
- HONEYWELL-UOP, Natural Gas and Honeywell HUG 2013, 2013. Disponível em: <https://www.honeywellprocess.com/library/news-and-events/presentations/Honeywell-UOP-Natural-Gas-and-Honeywell.pdf>. Acesso em: 03/04/2016.
- KATOH, T; TOKUMURA, M.; YOSHIKAWA, H.; KAWASE, Y. Dynamic simulation of multicomponent gas separation by hollow-fiber membrane

- module: Nonideal mixing flows in permeate and residue sides using tanks-in-series model. *Sep. And Purif. Tech.*, 76, p 362-372, 2011.
- KOROS, W. J.; DONALD, R. P.; WIND, J. D. Natural gas permeation in polyimide membranes. *J. Memb. Sci.*, 228, p. 227-236, 2004.
 - KUNDU, P. K.; CHAKMA, A.; FENG, X.; Modelling of multicomponent gas separation with asymmetric hollow fibre membranes—methane enrichment from biogas. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 91, p 1092-1102, June 2013.
 - LEWIS, G. Natural Gas and Honeywell HUG 2013, Honeywell-UOP, 2013. Disponível em: <https://www.honeywellprocess.com/library/news-and-events/presentations/Honeywell-UOP-Natural-Gas-and-Honeywell.pdf>. Acesso em: 29/12/2015.
 - MARRIOTT, J. I.; SORENSEN, E.; BOGLE, I. D. L. Detailed mathematical modelling of membrane modules. *Computers and Chemical Engineering*, v. 25, p. 693 – 700, 2001.
 - MATHWORKS, Constrained Nonlinear Optimization Algorithms. Disponível em: <http://www.mathworks.com/help/optim/ug/constrained-nonlinear-optimization-algorithms.html>. Acesso em: 29/12/2015.
 - MATHWORKS, Choose an ODE Solver. Disponível em: <http://www.mathworks.com/help/matlab/math/choose-an-ode-solver.html>. Acesso em: 02/04/2016.
 - MCCABE, W. L. *Unit operations of chemical engineering*. 7ª Edição. Nova Iorque EUA: McGraw Hill, 2005. 1152 p.
 - PAN, C. Gas separation by high-flux, asymmetric hollow fiber membrane. *AIChE J.*, v. 32, 2020–2027, 1986.
 - PETTERSEN, T.; LIEN, K. M. A new robust design model for gas separating membrane modules, based on analogy with counter-current heat exchangers, *Computers Chem. Eng.*, 18, p 427-439, 1994.
 - PETROBRAS, *EIA/RIMA para a Atividade de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Polo Pré Sal da Bacia de Santos - Etapa 1 II.2 - Caracterização da Atividade Rev (Mai/12)*. Disponível em: <http://licenciamento.ibama.gov.br/Petroleo/Atividade%20de%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20Escoamento%20de%20Petr%C3%B3leo%20e%20G%C3%A1s%20Natural%20do%20Polo%20Pr%C3%A9-Sal%20da%20Bacia%20de%20Santos%20-%20Etapa%201/EIA-Rev-02/>. Acesso em 20/4/15.
 - PETROBRAS, *EIA/RIMA para a Atividade de Produção e Escoamento de Petróleo e Gás Natural do Polo Pré Sal da Bacia de Santos - Etapa 2 II.2 - Caracterização da Atividade Rev 00 (Out/13)*. Disponível em: <http://licenciamento.ibama.gov.br/Petroleo/Atividade%20de%20Produ%C3%A7%C3%A3o%20e%20Escoamento%20de%20Petr%C3%B3leo%20e%20G%C3%A1s%20Natural%20do%20Polo%20Pr%C3%A9-Sal%20da%20Bacia%20de%20Santos%20-%20Etapa%202/Volume%2001%20-%20Textos/>
 - PETROBRAS, *Pré-Sal*. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em 20/4/15.
 - PETTERSEN T.; LIEN K. M. A new robust design model for gas separating membrane modules, based on analogy with counter-current heat exchangers. *Computers Chem. Eng.*, Vol. 18, No 5, p. 427-439, 1994.

- RAUTENBACH, R; DAHM, W. Gas permeation-module design and arrangement. *Chem. Eng. Process.*, 21, p. 141-150, 1987.
- SBM OFFSHORE, Currents Issue 8 May 2013. Disponível em: <http://www.sbmoffshore.com/wp-content/uploads/2013/04/Currents-May-2013.pdf>. Acesso em: 29/12/2015.
- SCHOLZ, M., HARLACHER, T., MELIN, T., WESSLING, M. Modeling gas permeation by linking nonideal effects. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, p 1079-1088, 2013
- SOUSA, E. C. M.; ARAÚJO, M. A. S.; BRASIL, N. I. *Processamento de Petróleo e Gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processos de refino, petroquímica, meio ambiente*. 1ª Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 266 p.
- UOP, UOP Separex® Membrane Technology Presentation, 2009. Disponível em: <https://www.honeywell-uop.cn/wp-content/uploads/2011/02/UOP-Separex-Membrane-Technologytech-presentation.pdf>. Acesso em: 29/12/2015.
- UOP, UOP Separex® Membrane Systems Brochure, 2011. Disponível em: <http://www.uop.com/?document=separex-membrane-systems-brochure&download=1>. Acesso em: 29/12/2015.

8. GLOSSÁRIO

BS&W – *Basic Sediment and Water* ou teor de sedimentos e água é uma medida da quantidade de água e sólidos suspensos no petróleo. Esta medida geralmente é realizada por centrifugação (ASTM D-4007, NBR 14647) ou titulação de Karl-Fischer da amostra de óleo coletada no processo. O valor do BS&W é dado por porcentagem de volume de água pelo volume total da amostra (SOUSA, ARAUJO e BRASIL, 2011);

BVP – *Boundary Value Problem* ou problema de valor sobre contorno. É definido por um conjunto de equações diferenciais que possuem condições de contorno nos extremos do domínio, diferindo dos IVP (*Initial Value Problem* ou problema de valor inicial) por não possuírem condições de contorno em um mesmo extremo do domínio (SHAMPINE, KIERZENKA e REICHELT, 2000);

FPSO – *Floating Production Storage and Offloading* ou unidade flutuante de armazenamento e transferência. É um tipo de plataforma de produção de petróleo e gás, que produz estes fluidos a partir de poços localizados em alto-mar. Estas unidades tem a capacidade de armazenar o petróleo produzido e transferi-lo a um navio aliviador que o transportará até terra. O gás geralmente é exportado por gasodutos até terra e/ou injetado nos reservatórios utilizando compressores (PETROBRAS, 2013);

GAS-LIFT – Método de elevação de óleo que utiliza gás natural injetado no fundo poço para diminuir a densidade da mistura (óleo e gás), o que baixa a pressão neste local, permitindo aumentar a produção de óleo (PETROBRAS, 2013);

HIDRATO – O hidrato é uma solução sólida constituída de hidrocarbonetos de baixa massa molar (principalmente metano e etano) e água, apresentando-se na forma de cristais, em que os hidrocarbonetos ficam encapsulados dentro de uma estrutura cristalina semelhante ao gelo. Os hidratos tendem a se formar tanto em pontos de estagnação dos equipamentos como em pontos baixos das tubulações, curvas, conexões e válvulas, desde que haja baixa temperatura e alta pressão. Caso nada seja feito, pode ocorrer a completa obstrução da tubulação (GAZPROM, 2016);

IVP – *Initial Value Problem* ou problema de valor inicial. É definido por um conjunto de equações diferenciais que possuem condições de contorno em um só ponto do domínio, chamadas condições iniciais. Geralmente, são encontrados em problemas

em que a condição de contorno é definido em um instante de tempo e a solução do sistema calcula as variáveis ao longo do tempo (MATHWORKS, 2016);

MEMBRANA – Material com propriedades tais que permitem a permeação de diferentes componentes. Desta forma, tanto as propriedades do material da membrana quanto a temperatura, composição das correntes, níveis de pressão dos dois lados da mesma, entre outros parâmetros, influenciam a intensidade do fluxo de permeação de cada componente pela membrana (BAKER, 2004);

OFFLOADING – Procedimento de transferência de óleo de uma plataforma que o armazena para um navio aliviador que transportará este óleo até terra (PETROBRAS, 2013);

OFFSHORE – Advérbio usado para exprimir o local de operações que ocorrem em alto-mar (PETROBRAS, 2013);

ONSHORE – Advérbio usado para exprimir o local de operações que ocorrem em terra (PETROBRAS, 2013);

PERMEADOR - Equipamento utilizado para separação de fluidos, como, por exemplo, gases, de forma que a corrente de alimentação é dividida em duas, uma concentrada em certo(s) componente(s) e outra pobre nestes. Esta separação é possível devido à membrana que é acondicionada no permeador, encontrado usualmente em dois modelos: fibra-oca e espiral (BAKER, 2004);

POLÍMERO VÍTREO – São polímeros que estão submetidos a temperatura inferior à sua temperatura de transição vítrea, apresentando-se como um material duro e rígido (CALLISTER, 2007);

POLÍMERO ELASTOMÉRICO - São polímeros que estão submetidos a temperatura superior à sua temperatura de transição vítrea, apresentando-se como um material elástico e flexível (CALLISTER, 2007);

PVR – Pressão de Vapor Reid. É uma medida da volatilidade de petróleo e/ou frações deste. Este valor é igual a pressão de vapor absoluta do líquido a 100°F (37,8 °C), como determinado pelo método ASTM-D-323 (SOUSA, ARAUJO e BRASIL, 2011);

STAGE CUT – Razão entre a vazão de permeado e a vazão de alimentação de um permeador de gases (BAKER, 2004);

STRIPPING – Termo usado em “gás de stripping” para a corrente de gás usada em separações como destilação e flotação, por exemplo, para diminuir a pressão parcial de compostos que devem ser evaporados de uma solução líquido, como é o caso de oxigênio da corrente de gás usada para injeção no reservatório (SOUSA, ARAUJO e BRASIL, 2011);

TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA – Para polímeros amorfos, abaixo da temperatura de transição vítrea as cadeias poliméricas não possuem movimentos sequenciais, sendo o material duro e rígido. Acima desta temperatura os segmentos de cadeia têm energia térmica suficiente para permitir certo movimento em relação à cadeia principal. Esse movimento altera dramaticamente as propriedades mecânicas do polímero, de forma que ele passa a se comporta como um elastômero, sendo elástico e flexível (CALLISTER; 2007);

TOG – Teor de óleos e graxas. É uma medida da concentração de compostos oleosos na água em partes por milhão. Esta medida é usada para determinar se é possível o descarte desta água em no mar. Geralmente se utilizam metodologias baseadas na extração dos óleos e graxas usando n-hexano, seguido de medição usando espectrometria (SOUSA, ARAUJO e BRASIL, 2011);

UEP – Unidade estacionário de produção, comumente conhecida como “plataforma” (PETROBRAS, 2013).

9. APÊNDICE

9.1. SISTEMA DE REMOÇÃO DE CO₂

Para remoção de CO₂ do gás natural, as três principais tecnologias são:

- Absorção em solventes líquidos (solução de amina, principalmente)
- Adsorção em leitos sólidos (chamada “peneira molecular”)
- Separação por membranas poliméricas;

Destas tecnologias, a separação por membranas poliméricas vem sendo cada vez mais utilizada em aplicações *offshore*, pelos seguintes principais motivos (Dortmundt e Doshi, 1999; Grava, 2014):

- Menor tamanho e peso: os módulos de membrana possuem alta densidade de membrana por área ocupada, o que é favorecido pela construção em *skid* e configuração por elementos, tubos (cheio de elementos) e bancos (com vários tubos enfileirados). Além disso, a massa de um *skid* é menor que as outras tecnologias. A otimização de ocupação de área e peso é muito importante para aplicações *offshore* porque a área de um *deck* em plataforma possui um custo muito alto;
- Adaptabilidade: Permeadores podem ser adaptados para operar com uma alta faixa de concentração de CO₂ na alimentação. Por exemplo, para o FPSO Cidade de Angra dos Reis o sistema de membranas é projetado para operar com frações molares de 8% a 25% de CO₂ na alimentação;
- Facilidade de operação: Por não ter partes móveis e poucos controles de processo, esta tecnologia é mais simples que as tradicionais, mesmo com compressores de reciclo.

Na Figura 71 se mostra a diferença de tamanho de uma unidade de permeação de gás por membrana (destacada em laranja) que substitui os equipamentos da planta de aminas e glicol do resto da figura (Dortmundt e Doshi, 1999).

Figura 71 - Comparação entre o tamanho de uma unidade de membrana e uma unidade de amina e glicol (Fonte: Dortmundt e Doshi, 1999)

Na Figura 72 se mostra as configurações mais utilizadas para sistemas de permeação por membranas. O primeiro é o de único estágio, em que a alimentação passa uma única vez pelo permeador, gerando uma corrente rica no CO_2 (permeado) e uma pobre no mesmo (resíduo). O segundo é a configuração em múltiplos estágios, em que o gás passa pelo primeiro estágio, gerando a corrente de resíduo de interesse, enquanto o permeado é recomprimido e passa pelo segundo estágio, que devolve seu resíduo para o primeiro estágio.

Figura 72 - Configurações de sistema de permeação por membranas poliméricas mais utilizados

Conforme exposto na seção 1, há três plataformas operando nos campos do pré-sal utilizando permeador com membrana polimérica. O FPSO Cidade de Angra dos Reis possui configuração com dois estágios, enquanto os FPSO Cidade de São Paulo e Cidade de Paraty possuem configuração em um único estágio (Grava, 2014 e Dresser-Rand, 2012).

9.2. PARÂMETROS UTILIZADOS PARA EQUAÇÃO DE PENG ROBINSON

A equação de estado de Peng Robinson de 1976 foi utilizada para o cálculo de entalpia, coeficiente de fugacidade e capacidade calorífica do gás a cada elemento de volume do permeador. Esta equação foi implementada no software Matlab®, o que está disponível em <http://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/27850-mixture-property-calculations-using-pr--rk-and-srk-eos>, acessado em 23/07/2016.

As equações utilizadas nesta equação de estado são mostradas a seguir:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2 \cdot b \cdot V - b^2} \quad [\text{Pa}] \quad (33)$$

$$a(T) = [1 + \kappa \cdot (1 - \sqrt{T_r})]^2 \cdot a_c \quad [\text{kg.m}^5/\text{s}^2.\text{mol}^2] \quad (34)$$

$$a_c = [\Omega_a = 0.45724] \frac{R^2 \cdot T_c^2}{P_c} \quad [\text{kg.m}^5/\text{s}^2.\text{mol}^2] \quad (35)$$

$$b = [\Omega_a = 0.07780] \frac{R \cdot T_c}{P_c} \quad [\text{m}^3/\text{mol}] \quad (36)$$

$$\omega \leq 0.49:$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226 \cdot \omega - 0.26992 \cdot \omega^2 \quad (37)$$

$$\omega > 0.49:$$

$$\kappa = 0.379642 + 1.4850 \cdot \omega - 0.164423 \cdot \omega^2 + 0.016666 \cdot \omega^3 \quad (38)$$

$$Z^3 + (B - 1) \cdot Z^2 + (A - 2 \cdot B - 3 \cdot B^2) \cdot Z + (B^3 + B^2 - A \cdot B) = 0 \quad (39)$$

$$C_p - C_p^0 = a''(T) \cdot \frac{T}{2 \cdot \sqrt{2} \cdot b} \cdot \ln \left\{ \frac{Z + (\sqrt{2} + 1) \cdot B}{Z - (\sqrt{2} - 1) \cdot B} \right\} + \frac{R \cdot (M - N)^2}{M^2 - 2 \cdot A \cdot (Z + B)} - R \quad (40)$$

$$M = \frac{Z^2 + 2 \cdot B \cdot Z - B^2}{Z - B} \quad (41)$$

$$N = a'(T) \frac{B}{b \cdot R} \quad (42)$$

$$a'(T) = \kappa \cdot a_c \cdot \left[\frac{\kappa}{T_c} - \frac{1 + \kappa}{\sqrt{T \cdot T_c}} \right] \quad (43)$$

$$a''(T) = \frac{\kappa \cdot a_c \cdot (1 + \kappa)}{2 \cdot \sqrt{T^3 \cdot T_c}} \quad (44)$$

Diversos parâmetros são necessários para este cálculo, como pressão e temperatura crítica, fator acêntrico, massa molar e energia de formação. Estes parâmetros foram obtidos no software Hysys® da AspenTech® e são apresentados na Tabela 44. Os

parâmetros de interação binária entre componentes também foram obtidos neste software e são apresentados na Tabela 45, Tabela 46 e Tabela 47.

A capacidade calorífica a pressão constante na condição de gás ideal de cada componente foi calculada usando a equação de Shomate:

$$C_P^0 = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \quad (45)$$

Os parâmetros A, B, C, D e E foram obtidos da base de dados de referência NIST webbook[®] e são apresentados na Tabela 48

Tabela 44 – Parâmetros utilizados na Equação de Estado de Peng-Robinson

	Pressão crítica [Pa]	Fator acêntrico	Massa molar [g/gmol]	Temperatura crítica [K]	Energia formação [kJ/kgmol]
N₂	3394370,117	4,0000E-02	28,013	126,194	0
CO₂	7370000	2,39E-01	44,010	304,100	-393790
Metano	4640680,18	1,15E-02	16,043	190,699	-74900
Etano	4883850,10	9,86E-02	30,070	305,428	-84738
Propano	4256660,16	0,1524	44,097	369,898	-103890
Iso-butano	3647620,12	0,18479	58,124	408,096	-134590
n-butano	3796620,12	0,20100	58,124	425,199	-126190
iso-pentano	3333590,09	0,22224	72,151	460,398	-154590
n-pentano	3375120,12	0,25389	72,151	469,60	-146490
hexano	3031620,12	0,30070	86,178	507,898	-167290
heptano	2736780,03	0,34979	100,205	540,158	-187890
octano	2496620,12	0,40180	114,232	568,598	-208590
nonano	2300070,07	0,44549	128,259	594,598	-229190
H₂S	9007790,04	8,10E-02	34,076	373,60	-20179
Argônio	4864000	-4,00E-03	39,95	150,6	0
H₂	1316000	-0,12009	2,016	33,3	0
O₂	5080020,02	1,9000E-02	32	154,770	0
He	226968,00	-3,9003E-01	4,003	5,190	0
H₂O	22120000	3,4400E-01	18,015	647,299	-241814
Eteno	5031790,04	8,5000E-02	28,054	282,359	52329,8

Tabela 45 – Parâmetros de interação binários entre componentes usados na Equação de Estado de Peng-Robinson (parte 1/3)

	N₂	CO₂	Metano	Etano	Propano	iso- butano	n- butano
N₂	0,000E+00	-2,000E-02	3,600E-02	5,000E-02	8,000E-02	9,500E-02	9,000E-02
CO₂	-2,000E-02	0,000E+00	1,000E-01	1,298E-01	1,350E-01	1,298E-01	1,298E-01
Metano	3,600E-02	1,000E-01	0,000E+00	2,241E-03	6,829E-03	1,311E-02	1,230E-02
Etano	5,000E-02	1,298E-01	2,241E-03	0,000E+00	1,258E-03	4,574E-03	4,096E-03
Propano	8,000E-02	1,350E-01	6,829E-03	1,258E-03	0,000E+00	1,041E-03	8,189E-04
Iso- butano	9,500E-02	1,298E-01	1,311E-02	4,574E-03	1,041E-03	0,000E+00	1,329E-05
n-butano	9,000E-02	1,298E-01	1,230E-02	4,096E-03	8,189E-04	1,329E-05	0,000E+00
iso- pentano	9,500E-02	1,250E-01	1,763E-02	7,413E-03	2,583E-03	3,462E-04	4,951E-04
n-pentano	1,000E-01	1,250E-01	1,793E-02	7,609E-03	2,700E-03	3,900E-04	5,472E-04
hexano	1,490E-01	1,250E-01	2,347E-02	1,141E-02	5,142E-03	1,565E-03	1,866E-03
heptano	1,439E-01	1,199E-01	2,886E-02	1,532E-02	7,887E-03	3,221E-03	3,646E-03
octano	1,000E-01	1,150E-01	3,416E-02	1,932E-02	1,085E-02	5,214E-03	5,750E-03
nonano	1,000E-01	1,010E-01	3,893E-02	2,302E-02	1,370E-02	7,255E-03	7,883E-03
H₂S	1,676E-01	1,000E-01	8,500E-02	8,400E-02	7,500E-02	5,000E-02	6,000E-02
Argônio	0,000E+00	0,000E+00	2,300E-02	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
H₂	-3,600E-02	1,202E-01	2,020E-01	2,231E-01	2,142E-01	2,037E-01	1,941E-01
O₂	-1,200E-02	9,750E-02	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
He	6,850E-02	7,967E-01	7,649E-01	1,123E+00	1,064E+00	0,000E+00	0,000E+00
H₂O	-3,156E-01	4,450E-02	5,000E-01	5,000E-01	5,000E-01	5,000E-01	5,000E-01
Eteno	7,220E-02	6,620E-02	2,150E-02	1,230E-02	2,670E-03	7,016E-03	9,400E-02

Tabela 46 – Parâmetros de interação binários entre componentes usados na Equação de Estado de Peng-Robinson (parte 2/3)

	iso- pentano	n- pentano	hexano	heptano	octano	nonano	H₂S
N₂	9,500E-02	1,000E-01	1,490E-01	1,439E-01	1,000E-01	1,000E-01	1,676E-01
CO₂	1,250E-01	1,250E-01	1,250E-01	1,199E-01	1,150E-01	1,010E-01	1,000E-01
Metano	1,763E-02	1,793E-02	2,347E-02	2,886E-02	3,416E-02	3,893E-02	8,500E-02
Etano	7,413E-03	7,609E-03	1,141E-02	1,532E-02	1,932E-02	2,302E-02	8,400E-02
Propano	2,583E-03	2,700E-03	5,142E-03	7,887E-03	1,085E-02	1,370E-02	7,500E-02
Iso- butano	3,462E-04	3,900E-04	1,565E-03	3,221E-03	5,214E-03	7,255E-03	5,000E-02
n-butano	4,951E-04	5,472E-04	1,866E-03	3,646E-03	5,750E-03	7,883E-03	6,000E-02
iso- pentano	0,000E+00	1,305E-06	4,400E-04	1,459E-03	2,883E-03	4,449E-03	6,000E-02
n-pentano	1,305E-06	0,000E+00	3,934E-04	1,373E-03	2,762E-03	4,299E-03	6,500E-02
hexano	4,400E-04	3,934E-04	0,000E+00	2,972E-04	1,073E-03	2,098E-03	6,000E-02
heptano	1,459E-03	1,373E-03	2,972E-04	0,000E+00	2,413E-04	8,175E-04	6,000E-02
octano	2,883E-03	2,762E-03	1,073E-03	2,413E-04	0,000E+00	1,707E-04	5,500E-02
nonano	4,449E-03	4,299E-03	2,098E-03	8,175E-04	1,707E-04	0,000E+00	5,000E-02
H₂S	6,000E-02	6,500E-02	6,000E-02	6,000E-02	5,500E-02	5,000E-02	0,000E+00
Argônio	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
H₂	2,921E-01	2,921E-01	2,921E-01	-1,167E-01	2,921E-01	2,921E-01	7,500E-01
O₂	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
He	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
H₂O	5,000E-01	4,800E-01	5,000E-01	5,000E-01	5,000E-01	5,000E-01	8,190E-02
Eteno	1,044E-02	1,067E-02	1,508E-02	1,700E-02	2,396E-02	2,804E-02	5,000E-02

Tabela 47 – Parâmetros de interação binários entre componentes usados na Equação de Estado de Peng-Robinson (parte 3/3)

	Argônio	H₂	O₂	Hélio	H₂O	Eteno
N₂	0,000E+00	-3,600E-02	-1,200E-02	6,850E-02	-3,156E-01	7,220E-02
CO₂	0,000E+00	1,202E-01	9,750E-02	7,967E-01	4,450E-02	6,620E-02
Metano	2,300E-02	2,020E-01	0,000E+00	7,649E-01	5,000E-01	2,150E-02
Etano	0,000E+00	2,231E-01	0,000E+00	1,123E+00	5,000E-01	1,230E-02
Propano	0,000E+00	2,142E-01	0,000E+00	1,064E+00	5,000E-01	2,670E-03
Iso-butano	0,000E+00	2,037E-01	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	7,016E-03
n-butano	0,000E+00	1,941E-01	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	9,400E-02
iso-pentano	0,000E+00	2,921E-01	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	1,044E-02
n-pentano	0,000E+00	2,921E-01	0,000E+00	0,000E+00	4,800E-01	1,067E-02
hexano	0,000E+00	2,921E-01	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	1,508E-02
heptano	0,000E+00	-1,167E-01	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	1,700E-02
octano	0,000E+00	2,921E-01	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	2,396E-02
nonano	0,000E+00	2,921E-01	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	2,804E-02
H₂S	0,000E+00	7,500E-01	0,000E+00	0,000E+00	8,190E-02	5,000E-02
Argônio	0,000E+00	0,000E+00	1,040E-02	0,000E+00	5,000E-01	0,000E+00
H₂	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	4,058E-01	-2,998E-01	7,400E-03
O₂	1,040E-02	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
He	0,000E+00	4,058E-01	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00
H₂O	5,000E-01	-2,998E-01	0,000E+00	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01
Eteno	0,000E+00	7,400E-03	0,000E+00	0,000E+00	5,000E-01	0,000E+00

Tabela 48 – Parâmetros da equação de Shomate para cálculo da capacidade calorífica a pressão constante na condição de gás ideal de cada componente

Componente	A [J/gmol.K]	B [J/gmol.K²]	C [J/gmol.K³]	D [J/gmol.K⁴]	E [J.K³/gmol]
N₂	28,986	1,854	-9,647	16,635	0,000
CO₂	24,997	55,187	-33,691	7,948	-0,137
Metano	-0,703	108,477	-42,522	5,863	0,679
Etano	6,082	173,582	-66,919	9,089	0,129
Propano	12,661	232,070	-70,345	0,607	0,027
Iso-butano	8,327	344,923	-141,650	17,403	0,026
n-butano	22,158	292,589	-85,817	-1,014	0,006
iso-pentano	-16,143	517,364	-271,314	56,157	0,317
n-pentano	-16,143	517,364	-271,314	56,157	0,317
hexano	-50,646	722,889	-452,673	110,464	1,352
heptano	-55,289	829,240	-518,177	124,876	1,462
octano	-62,745	945,644	-594,762	142,632	1,625
nonano	-76,649	1087,837	-704,732	173,979	1,897
H₂S	26,884	18,678	3,434	-3,379	0,136
Argônio	20,786	0,000	0,000	0,000	0,000
H₂	33,066	-11,363	11,433	-2,773	-0,159
O₂	31,322	-20,235	57,866	-36,506	-0,007
He	20,786	0,000	0,000	0,000	0,000
H₂O	30,092	6,833	6,793	-2,534	0,082
eteno	-6,388	184,402	-112,972	28,496	0,316

9.3. CÁLCULO DE TEMPERATURA DADO ENTALPIA E COMPARAÇÃO

Neste apêndice se demonstra que a metodologia implementada para cálculo da temperatura dada a entalpia do gás é precisa e também se mostra que a função para de Peng-Robinson utilizada calcula valores com desvios aceitáveis em relação ao cálculo feito pelo Hysys®.

No modelo rigoroso proposto é necessário calcular a temperatura da corrente de resíduo e de permeado dadas as entalpias de suas correntes. Este cálculo é possível porque são conhecidas as pressões, composições e entalpia da corrente, ou seja, esta é termodinamicamente definida. Entretanto, a implementação deste cálculo não é simples, já que a função de Peng Robinson foi implementada sendo os dados de entrada são pressão, temperatura e composição, calculando-se o valor de entalpia. Portanto, o cálculo de temperatura dada entalpia seria recursivo. Utilizando esta estratégia a resolução do modelo leva em torno de 30 minutos, o que o torna inviável para aplicações de engenharia.

Para melhorar a convergência do modelo, a solução encontrada foi utilizar a definição fundamental da entalpia. Sabe-se que a entalpia é definida como:

$$dT = \frac{dH}{C_p} \quad (46)$$

Aproximando-se a diferencial, temos

$$\Delta T = \frac{\Delta H}{C_p} \rightarrow T = T_0 + \Delta T \quad (47)$$

Portanto, definindo-se um estado de referência (temperatura T_0 , na qual a entalpia é H_0), é possível calcular a temperatura estimada a uma entalpia de interesse H . A cada chamada do modelo da membrana, calcula-se H_0 à temperatura T_0 , na pressão e composição da interação vigente, os quais são usados para estimativa da temperatura na entalpia H .

Na Tabela 49 mostra-se a diferença das temperaturas achadas usando este método aproximado e o método recursivo. Chamou-se de “Método 1” o método usando o valor da capacidade calorífica e “Método 2” o método recursivo. Nestes mesmos cálculos utilizou-se o Hysys® para comparação das temperaturas achadas com a implementação de Peng Robinson usada neste trabalho. Se utilizaram as composições típicas do resíduo (caso 1 a 4) e típicas do permeado (5 a 8)

Tabela 49 – Comparação do cálculo de temperatura utilizando Hysys, “método 1” e “método 2”

Caso		1	2	3	4	5	6	7	8
Entalpia [kJ/kgmol]		-120552	-102542	-96196	-130450	-207033	-186786	-170872	-232716
Temperatura [K]	Hysys®	327.2	322.1	320.2	329.1	327.1	321.2	322.4	326.5
	Método 1	323.0	319.1	317.4	325.0	319.1	317.5	316.3	321.4
	Método 2	322.9	319.0	317.3	325.0	319.1	317.5	316.3	321.4
Desvio em relação Hysys®	Método 1	-1%	-1%	-1%	-1%	-2%	-1%	-2%	-2%
	Método 2	-1%	-1%	-1%	-1%	-2%	-1%	-2%	-2%
Diferença em relação Hysys® [K]	Método 1	-4.2	-3.0	-2.8	-4.1	-8.0	-3.7	-6.1	-5.1
	Método 2	-4.3	-3.1	-2.9	-4.1	-8.0	-3.7	-6.1	-5.1
Desvio Método 1 em relação a Método 2		0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
Cap. Calor. [J/mol.K]	Hysys®	53.81	54.64	55.24	53.57	38.41	38.38	38.39	38.45
	Matlab®	52.70	53.78	54.30	52.38	39.06	38.80	38.85	39.15
Desvio em relação Hysys®		2.1%	1.6%	1.7%	2.3%	-1.7%	-1.1%	-1.2%	-1.8%

Nota-se que não há diferença relevante na temperatura achada pelo Método 1 e pelo Método 2, podendo-se afirmar que ambos são equivalentes. O mesmo ocorre para as capacidades caloríficas encontradas, nas quais o desvio é menor que 2,3% absoluto.

Entretanto, há certa diferença entre a temperatura achada pelo Hysys® e achada pela função de Peng Robinson implementada no Matlab®. Esta diferença vai de menos 2 graus Kelvin até menos 8 graus Kelvin, apesar do desvio entre as mesmas ser menor que 2% em módulo. Tal diferença ocorre pelo baixo valor da capacidade calorífica do gás, que leva a alta variação na temperatura mesmo para baixas variações na entalpia.

Na Tabela 50 abaixo é mostrada a temperatura e entalpia achada pela função do Matlab®, bem como a entalpia achada pelo Hysys® para esta mesma temperatura. Observa-se que o desvio na entalpia achada pelos dois softwares para uma mesma composição, temperatura e pressão do gás é igual ou menor que 0,2%.

Tabela 50 - Comparação do cálculo de entalpia da corrente utilizando função implementada no Matlab® e utilizando Hysys®

Caso	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura Matlab® [K]	323.0	319.1	317.4	325.0	319.1	317.5	316.3	321.4
Entalpia Matlab® [kJ/kgmol]	-120552	-102542	-96196	-130450	-207033	-186786	-170872	-232716
Entalpia Hysys® [kJ/kgmol]	-120773	-102703	-96350	-130666	-207343	-186928	-171108	-232914
Desvio	0.2%	0.2%	0.2%	0.2%	0.1%	0.1%	0.1%	0.1%

Portanto, se pode afirmar que a implementação da função de Peng Robinson utilizada neste trabalho efetua cálculos com boa precisão.

9.4. ESTIMATIVA DE PERDA DE CARGA NO EQUIPAMENTO

O modelo matemático do permeador proposto possui como uma de suas simplificações a perda de carga nula, ou seja, a pressão do gás se mantém constante do lado da alimentação/resíduo e do lado do permeado. Conforme visto na seção 3.3 há modelos matemáticos que consideram a perda de pressão do lado do permeado, na seção 5.1 foi visto que simplificação leva a resultados coerentes quando a perda de carga é de fato desprezível, principalmente no lado do permeado. Portanto, na presente seção se estima a perda de carga do lado do permeado para o tipo de permeador estudado neste trabalho.

Na seção 5.5 o modelo proposto foi usado para simular um permeador espiral instalado em área industrial. Desta forma, a corrente de alimentação é enviada a um “banco”, ou seja, se divide paralelamente em diversos elementos de permeação, de forma que a corrente de permeado escoar por diversos tubos de coleta (conforme visto

na seção 4.1) se juntando em uma tubulação maior e seguindo para outra etapa de processamento. Conhece-se a vazão de permeado total produzida pela unidade de permeação, bem como o número de tubos de coleta de permeado, seu diâmetro e comprimento. Sabe-se que vazão de permeado cresce de zero até o valor medido na saída e que sua composição e temperatura se altera ao longo do tubo de coleta, conforme visto na seção 5.7. Entretanto, é possível estimar, de forma conservadora, a perda de carga ao longo de todo tubo de coleta usando as condições de saída do permeado. Desta forma, calcula-se a perda de carga ao longo do comprimento do tubo de permeado usando o conjunto de informações da corrente de permeado coletadas em campo conforme seção 5.2, ou seja, pressão, vazão, composição e temperatura. Na Tabela 51 são mostrados os valores das variáveis consideradas para o levantamento do perfil de perda de carga dentro do tubo do permeador.

Tabela 51 – Variáveis consideradas para o estudo de perda de carga no tubo do permeador

Variável operacional	
Vazão [milhão Nm³/d]	1,1298
Número de tubos	72,0
Vazão por tubo [milhão Nm³/d]	0,01569
Temperatura [°C]	46,2
Comprimento do tubo [m]	10
Pressão da saída do tubo [kPa]	314,6
Área transversal do tubo [m²]	0,002027

Tabela 52 – Composição do gás considerada para o estudo de perda de carga no tubo do permeador

	Fração
N₂	0,0035
CO₂	0,5651
Metano	0,4070
Etano	0,0210
Propano	0,0028
Iso-butano	0,00014
n-butano	0,00050
iso-pentano	3,23E-05
n-pentano	9,06E-05
hexano	9,68E-07
heptano	6,65E-06
octano	9,76E-07
nonano	9,56E-07

Através do cálculo de Reynolds (valor achado 646 mil) verificou-se que o regime de escoamento nos tubos de permeado é turbulento. Foram utilizados dois modelos de cálculo de perda de carga, usando as fórmulas de Churchill-1977 (implementado em planilha do Excel®) e Beggs e Brill (implementado no software Hysys®), para os quais foi utilizado rugosidade de $4,572 \cdot 10^{-5}$, correspondente a aço. O perfil de pressão encontrado pelo cálculo é apresentado na Tabela 53 e Figura 73.

Observa-se que a pressão máxima estimada no tubo de coleta, que ocorre no lado tampado, é de apenas 16,5 kPa acima da pressão de saída. Como a diferença de pressão entre os lados do resíduo e permeado é maior que 5000 kPa, esta elevação de 16,5 kPa é desprezível para a simulação do equipamento. Do lado do resíduo a perda de carga é conhecida, pois se tem medida de pressão da alimentação e saída de resíduo, e é em torno de 200 kPa. Este valor também é pequeno diante da diferença de pressão entre resíduo e permeado e não se espera que afete de forma significativa os resultados da simulação. Entretanto, como as pressões são

conhecidas é interessante o uso da média entre a pressão de alimentação e de resíduo, como pressão constante do lado do resíduo, conforme feito neste trabalho.

Portanto, verificar-se que perda de pressão do lado do permeado é de fato desprezível, corroborando com a hipótese feita neste trabalho.

Figura 73 - Perfil de pressão estimado ao longo do tubo de coleta de permeado

Tabela 53 - Pressões estimadas ao longo do tubo de permeado

Distância normalizada do tubo de permeado	Pressão [kPa]		Diferença de pressão em relação a saída [kPa]	
	Churchill	Beggs e Brill	Churchill	Beggs e Brill
0.00	331,1	322,2	16,5	7,6
0.05	330,3	321,8	15,7	7,2
0.10	329,4	321,4	14,8	6,8
0.15	328,6	321,0	14,0	6,4
0.20	327,8	320,7	13,2	6,1
0.25	327,0	320,3	12,4	5,7
0.30	326,1	319,9	11,5	5,3
0.35	325,3	319,5	10,7	4,9
0.40	324,5	319,2	9,9	4,6
0.45	323,7	318,8	9,1	4,2
0.50	322,8	318,4	8,2	3,8
0.55	322,0	318,0	7,4	3,4
0.60	321,2	317,7	6,6	3,1
0.65	320,4	317,3	5,8	2,7
0.70	319,5	316,9	4,9	2,3
0.75	318,7	316,5	4,1	1,9
0.80	317,9	316,1	3,3	1,5
0.85	317,1	315,8	2,5	1,2
0.90	316,2	315,4	1,6	0,8
0.95	315,4	315,0	0,8	0,4
1.00	314,6	314,6	0,0	0,0