



**Universidade Federal do Rio de Janeiro**

**Departamento de Engenharia Química**

**Uso de Membranas na separação parafina/olefina**

**Victor Gurgel Sapienza Manno**

**Projeto Final de Curso**

**Orientadores**

**Papa Matar Ndiaye, D.Sc.**

**Agosto de 2018**

# **Uso de Membranas na separação parafina/olefina**

**Victor Gurgel Sapienza Manno**

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente do Programa Escola de Química, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

---

Karina Moita de Almeida

---

Carla Luciane Manske Camargo

---

Jessica Caroline da S. L. Maciel

Orientado por:

---

Papa Matar Ndiaye, D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil, Agosto de 2018

Dedico este trabalho aos familiares, mentores e amigos que me apoiaram nesta caminhada.

“A força não provém da capacidade física. Provém de uma vontade indomável ”

(Mahatma Gandhi)

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer, primeiramente, à minha família, por todo o apoio e por acreditar em mim ao longo de minha formação, assim como pela compreensão das incontáveis horas de convivência perdidas dedicadas às atividades acadêmicas.

Ao meu orientador Papa , pela disposição, compreensão e auxílio na elaboração deste trabalho, assim como pelo seu constante incentivo ao aprendizado e amor pela ciência.

Ao meu primeiro orientador, Gilberto Weissmuller pela paciência e por me mostrar o real significado de bondade

Aos meus colegas da LIEQ, por contribuírem muito para meu desenvolvimento pessoal

Aos meus colegas da Braskem, que me mostraram que a vida profissional é bem mais agradável do que eu esperava, e em especial, ao meu mentor Normando Jesus, o qual sempre acreditou no meu potencial e indubitavelmente foi fonte de inspiração profissional e pessoal.

Aos amigos e colegas, por todos os momentos compartilhados ao longo da graduação, dentro e fora das salas de aula. Em especial aos da residência estudantil, os quais estiveram ao meu lado nos melhores e nos piores momentos, sempre mostrando solidariedade e amizade.

Resumo do Projeto Final a apresentado à Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para conclusão do curso de Engenharia Química.

## **Uso de Membranas na separação parafina olefina**

Victor Gurgel Sapienza Manno (victormanno@eq.ufrj.br)

Agosto, 2018

Orientador: Prof. *Papa Matar* Ndiaye(DEQ/EQ) D.Sc.

À medida em que a indústria petroquímica se desenvolveu, os plásticos se tornaram cada vez mais comuns, conquistando diferentes mercados e constantemente obtendo novas aplicações. Dentre os plásticos, podemos ressaltar o propeno como um dos mais importantes, com produção de cerca de 74 milhões de toneladas em 2016, o mesmo é a matéria prima para o polipropileno, resina utilizada em embalagens alimentícias e de produtos de higiene e limpeza, peças para automóveis, tapetes, tecidos e móveis. O polipropileno é também utilizado para diversas outras aplicações como: produção de derivados acrílicos para tintas, adesivos, fibras e polímero superabsorvente para fraldas descartáveis.

O principal processo de obtenção do propeno ocorre via craqueamento, onde o derivado de petróleo NAFTA é inserido em fornos a altas temperaturas, ocorrendo assim craqueamento dos hidrocarbonetos, gerando uma mistura de hidrocarbonetos que contém propano e propeno. A recuperação do Propeno ocorre por destilação, um método muito utilizado na indústria petroquímica. O grande desafio para utilização da destilação nesse processo em particular, é que o propano e o propeno possuem pontos de ebulição muito próximos, sendo extremamente difícil a separação dos mesmos. Para tal, são necessárias colunas com 140 a 180 pratos, chegando a 90 metros de altura, o que torna as mesmas muito custosas, sendo necessária grande escala para viabilidade econômica.

Uma alternativa ao processo de destilação, é a utilização de membranas para a separação da mistura propano/propeno. Artigos sobre a utilização de membranas para tal separação não são recentes, todavia nos últimos 10 anos apareceram no mercado empresas prometendo tecnologias de membrana eficazes para a separação de parafinas/olefinas, onde aplicações para o propano/propeno são alvo de estudos de caso. O objetivo deste trabalho, portanto, é avaliar as atuais tecnologias de membrana para a separação Olefina/Parafina, com ênfase em propano/propeno, comparando em produtividade, CAPEX e OPEX a alternativa em relação a tradicional destilação.

Para tal, foi feita revisão bibliográfica (Capítulo 2), abordando os princípios de funcionamento de uma coluna de destilação, de membranas, e do processo de craqueamento. Na revisão bibliográfica sobre membranas, foi dada ênfase nas utilizadas na separação olefina/parafina, principalmente para a separação propano/propeno, observando-se consenso com relação a utilização de membranas que utilizam transporte facilitado, com prata como carreador.

No Capítulo 3, foram avaliadas as membranas comerciais disponíveis no mercado, bem como as atuais licenciadoras da tecnologia, comparando-as com as performances encontradas na literatura e observando-se coerência em termos de Permeabilidade e Seletividade.

No Capítulo 4, foram avaliadas as perspectivas de futuro da tecnologia, aplicações sugeridas na literatura e discussões sobre performance das mesmas, segundo os trabalhos técnicos apresentados no congresso da AIChE (*American Institute of Chemical Engineers*).

No Capítulo 5, foi utilizado o simulador de processos ASPEN para modelar e avaliar destilação e a tecnologia de membranas, obtendo dados como CAPEX e OPEX para processamento de determinadas cargas abordadas no estudo de caso, comparando as duas tecnologias para diferentes escalas de produção.

Por fim, no Capítulo 6, foram feitas as considerações finais e conclusão quanto a maturidade da tecnologia e viabilidade de uso para diferentes escalas de produção.

# SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>13</b>
2.1 Colunas de destilação e processos de produção de químicos básicos.....	13
2.1.1 Destilação.....	13
2.1.2 Processos típicos utilizados para a produção de eteno e propeno .....	16
2.1.3 Crackers de Eteno.....	16
2.2 MEMBRANAS PARA SEPARAÇÃO DE PARAFINAS E OLEFINAS: PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	21
2.2.1 Modelo Sorção-Difusão.....	22
2.2.2 Tipos de Transporte e características.....	26
2.2.3 Revisão Bibliográfica sobre membranas na separação Parafina Olefina .....	29
<b>3 APRESENTAÇÕES DAS LICENCIADORAS DE TECNOLOGIA DE MEMBRANAS NA AICHE ....</b>	<b>39</b>
3.1 APRESENTAÇÕES DOW.....	39
3.1.1 Comparativo: CMS (peneira molecular de carbono) X outros materiais .....	39
3.1.2 Contaminantes .....	41
3.1.3 Performance .....	41
3.2 APRESENTAÇÕES IMTEX .....	42
3.2.1 Comparativo da Membrana IMTEX com as outras membranas do mercado.....	42
3.2.2 Contaminantes .....	43
3.2.3 Performance .....	43
3.3 APRESENTAÇÃO CMS.....	45
3.3.1 Apresentação membrana CMS.....	45
3.3.2 Contaminantes .....	45
3.3.3 Performance .....	45
<b>4 APLICAÇÕES SUGERIDAS E DISCUSSÕES GERAIS SOBRE PERFORMANCE .....</b>	<b>46</b>
4.1 PERSPECTIVAS DE FUTURO DA TECNOLOGIA.....	46
4.2 EXEMPLOS DE APLICAÇÃO.....	48
4.2.1 DOW .....	48
4.2.2 Compact Membrana Systems.....	49
4.2.3 IMTEX.....	51
4.2.4 Outros artigos AICHE citando aplicações de membrana na separação parafina/olefina .....	52
4.3 DISCUSSÕES GERAIS SOBRE PERFORMANCE .....	53
4.4 MATERIAIS .....	54
4.5 TESTES DE VIDA ÚTIL .....	54

<b>5 ESTUDO DE CASO .....</b>	<b>55</b>
5.1 MODELAGEM NO ASPEN PLUS v10 .....	56
5.1.1 <i>Simulações Fracionadora de Propeno</i> .....	56
5.1.2 <i>Avaliação e simulação dos módulos de membrana IMTEX</i> .....	58
5.2 MODELAGEM ECONÔMICA NO ASPEN ECONOMIC ANALYZER v10 .....	59
5.2.1 <i>Avaliação econômica da Fracionadora de Propeno</i> .....	59
5.2.2 <i>Avaliação econômica do Sistema de Membranas IMTEX</i> .....	61
5.3 DISCUSSÃO E COMPARAÇÃO DAS AVALIAÇÕES ECONÔMICAS .....	63
<b>6 CONCLUSÕES DO ESTUDO .....</b>	<b>64</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>65</b>

## LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

<u>SIGLAS</u>	<u>Descrição</u>
<b>AICHE</b>	<b>American Institute of chemical engineers, organizam congresso anual de engenharia química, onde são apresentados trabalhos e tecnologias disruptivas na área</b>
<b>CAPEX</b>	<b>Capital Expenditure: Custo decorrente da compra e instalação de um equipamento</b>
<b>OPEX</b>	<b>Operational Expenditure: Custo decorrente da manutenção da operação de determinado equipamento, seja com energia elétrica, vapor e afins</b>
<b>TIR</b>	<b>Taxa interna de retorno, um dos indicadores financeiros utilizados por empresas para tomada de decisão de investimento</b>
<b>Payback</b>	<b>Tempo necessário para recuperar o investimento inicial após implementação de uma nova tecnologia/processo</b>



## **Lista de Figuras:**

**Figura 1:** Esquema de uma coluna de destilação

**Figura 2:** Diagrama Simplificado do processo de produção de Propeno e Eteno

**Figura 3:** Esquema de funcionamento de uma membrana

**Figura 4:** Exemplo de mecanismo de transporte facilitado

**Figura 5:** Esquema de Funcionamento da Bomba de sódio potássio:

**Figura 6:** Representação esquemática da Complexação  $Ag^+$ -Propeno

**Figura 7:** Alteração na permeabilidade de propano/propeno em matriz de Poliuretano com adição de sais de prata

**Figura 8:** Alteração na seletividade propano/propeno em matriz de Poliuretano com adição de sais de prata

**Figura 9:** Exemplo de aparato para avaliação de performance de membranas

**Figura 10:** Performance da membrana ao longo do tempo, após tratamento com ácido nítrico e após reposição dos íons de prata

**Figura 11:** Comparação de diferentes tecnologias de membrana, de acordo com especialistas da empresa DOW Chemical Company

**Figura 12:** Esquema ilustrativo do funcionamento das membranas DOW e distribuição bimodal de micro e ultramicroporos.

**Figura 13:** Gráficos mostrando a composição da carga e permeado

**Figura 14:** Comparação de Seletividade/Permeabilidade da membrana IMTEX com as da literatura aberta

**Figura 15:** Gráfico correlacionando pureza do permeado com relação a % de olefina na alimentação

**Figura 16:** Gráfico de Permeância e Seletividade da membrana ao longo da operação

**Figura 17:** Membrana aplicada na separação de propeno/eteno da carga parafínica:

**Figura 18:** Esquema para desengargalamento de fracionadoras de eteno/propeno

**Figura 19:** Diagrama de processo do estudo de caso abordado pela CMS:

**Figura 20:** Esquema de membranas em série, apresentado pela IMTEX

**Figura 21:** Sistema híbrido de destilação e membrana para separação Etano/Eteno:

**Figura 22:** Esquema utilizado para simular as fracionadoras de propeno no ASPEN

**Figura 23:** Esquema utilizado para simular os módulos de membrana no ASPEN

## **Lista de Tabelas:**

**Tabela 1:** Propriedades utilizadas para separação de espécies

**Tabela 2:** Comparação das propriedades do propeno e propano

**Tabela 3:** Composição do efluente de crackers para diferentes cargas:

**Tabela 4:** Graus de pureza comerciais do propeno:

**Tabela 5:** Preços Internacionais de Petroquímicos

**Tabela 6:** Eletronegatividade dos principais metais de transição

**Tabela 7:** Permeabilidade do propano/propeno em diferentes pressões e concentrações de  $\text{AgNO}_3$

**Tabela 8:** Composição da membrana antes e após 6 meses de operação, incluindo a complexação da prata (Ag)

**Tabela 9:** Seletividades de diferentes membranas

**Tabela 10:** Visão do Autor Sanjeev Kapur sobre as possíveis tecnologias de impacto em 2025-2030, onde Membranas para separação olefina/parafina estão incluídas

**Tabela 11:** Resultados das simulações das fracionadoras de Propeno para os diferentes casos:

**Tabela 12:** Resultados das simulações dos módulos de membrana para os diferentes casos:

**Tabela 13:** CAPEX de coluna de fracionamento de propeno para diferentes vazões, em milhares de dólares:

**Tabela 14:** OPEX de coluna de fracionamento de propeno para diferentes vazões, em dólares/hora:

**Tabela 15:** CAPEX da tecnologia de membranas IMTEX para diferentes vazões, em milhares de dólares:

**Tabela 16:** Custo com OPEX da tecnologia de membranas IMTEX para diferentes vazões de carga, em dólares/hora:

**Tabela 17:** Comparação de CAPEX e OPEX entre o sistema de membranas e destilação para os casos estudados

## 1 INTRODUÇÃO

Durante o desenvolvimento da indústria petroquímica, houve a estruturação de uma cadeia lógica complexa que se baseia em seis principais estágios: refino do petróleo, produção dos químicos básicos (dentre dos quais monômeros como o propeno), produção dos pellets de polímero, utilização dos pellets pela indústria de transformação para a confecção de materiais poliméricos, (tais como potes, garrafas, peças de automóveis) e, por fim, a utilização pelo mercado consumidor.

No decorrer dos anos, diversos polímeros se consolidaram como *commodities*, sendo encontrados nas mais diversas aplicações. Segundo GOURMELON et al., (2015), estima-se que em 2013 a produção global de plásticos esteve em torno de 300 milhões de toneladas anuais, o que representa um faturamento anual de aproximadamente US\$ 600 bilhões para a indústria de plásticos.

Entretanto, devido ao alto consumo de plásticos e, principalmente, ao caráter descartável em grande parte das aplicações, os impactos ambientais e sociais desta indústria também são elevados. O descarte intensivo e a incorreta destinação dos resíduos plásticos são responsáveis por cerca de 13% da geração anual de resíduos nos Estados Unidos. A maior parte do volume de plástico descartado acumula-se em ambientes naturais, como em oceanos, onde 10-20 milhões de toneladas de plástico todos os anos se acumulam, afetando a fauna e a flora locais. (GOURMELON et al., 2015). Dentre os resíduos gerados nessa cadeia, há também grande quantidade de CO<sub>x</sub> gerados pela queima de hidrocarbonetos para a geração de vapor, que alimentam as diversas colunas de destilação utilizadas no processo de produção dos petroquímicos básicos.

O objetivo deste trabalho é avaliar o uso de membranas como alternativa a destilação, visando não só economia de CAPEX, como também menor utilização de energia e, por consequência, menor geração de gases poluentes.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Colunas de destilação e processos de produção de químicos básicos

#### 2.1.1 Destilação

Segundo Seader et al., (2013) a destilação é uma das operações mais comuns utilizadas na indústria petroquímica e envolve a transferência de espécies entre fase líquida e fase vapor, explorando a diferença de volatilidade entre as espécies (pressão de vapor). No processo, os produtos (os mais voláteis) são retirados no topo da coluna e os mais pesados são retirados no fundo da coluna. Estágios de retirada laterais também podem existir a depender do processo de destilação. Para que a separação possa ocorrer, três condições que devem ser satisfeitas:

- 1- Uma segunda fase deve ser formada, de forma que o vapor ascendente e o líquido decendente possam ter contato, um em contracorrente em relação ao outro, em uma coluna com bandejas ou recheio.
- 2- Os componentes devem possuir volatilidades diferentes, de forma que se dividam diferentemente entre as fases (o componente mais volátil tenderá a ficar na forma vapor, enquanto que o menos volátil tenderá a se manter na fase líquida).
- 3- As duas fases (líquida e gasosa) devem ser separáveis por gravidade ou de maneira mecânica.

A Figura 1 esquematiza uma coluna de destilação. Na imagem, os estágios são enumerados de 1 a N, onde cada estágio é responsável por um equilíbrio líquido-vapor, onde conforme nos aproximamos do estágio 1, há maior pureza do componente mais volátil e conforme nos aproximamos do estágio N, maior pureza do componente menos volátil.

Para se obter altos graus de pureza, é necessária a utilização de refluxo do componente mais volátil, que é reinserido na coluna e auxilia na pureza de produto de topo. Quanto maior o refluxo, menor a produtividade da coluna e maior o diâmetro de coluna necessário, o que funciona de maneira similar com os estágios de equilíbrio: quanto mais estágios de equilíbrio a coluna tiver, menor será o refluxo necessário para se atingir determinada pureza, todavia mais alta e cara a coluna se torna. Na destilação, o projetista sabendo a pureza desejada, projeta uma coluna com o melhor custo benefício em relação à produtividade e preço, ou seja, menor refluxo e altura possíveis.

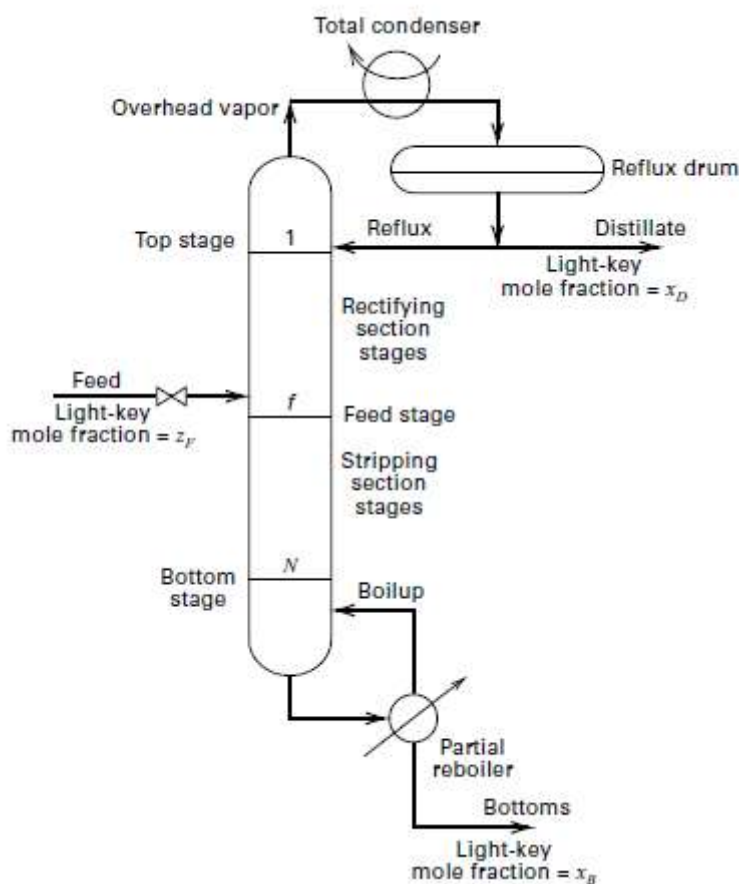


Figura 1 - Esquema de uma coluna de destilação.

[Seader et al, SEPARATION PROCESS PRINCIPLES, Third Edition, 2013]

Outras propriedades que podem ser utilizadas em diferentes operações para separar dois componentes, as mesmas podem ser encontradas na Tabela 1.

1. Propriedades Moleculares	2. Propriedades de Transporte e Termodinâmicas
Peso Molecular	Pressão de Vapor
Volume de Van de Waals	Solubilidade
Área de Van der Waals	Adsorção
Fator acêntrico	Difusividade
Momento de dipolo	
Polarizabilidade	
Constante dielétrica	
Carga elétrica	
Raio de Giro	

Tabela 1 - Propriedades utilizadas para separação de espécies. [Seader et al, 2013]

Seader et al. (2013), relatam a dificuldade da separação por destilação de alguns componentes, como por exemplo a mistura propano/propeno, cujas propriedades são muito parecidas, (Tabela 2). Para esta separação são necessárias colunas com altas razões de refluxo e grande número de estágios de equilíbrio, na ordem de 150 a 180.

Algumas alternativas para esta separação são descritas na literatura:

- Destilação extrativa com um solvente polar como furfural ou uma nitrila alifática para reduzir a volatilidade do propeno (U.S. Patent 2,588,056, March 4, 1952)
- Adsorção com sílica gel ou alguma zeólita que absorva seletivamente o propeno (J.Am. Chem. Soc, 72, 1153–1157 (1950).)
- Membranas com transporte facilitado, como por exemplo, membranas impregnadas com nitrato de prata, o qual permite que o propeno seja carregado seletivamente pela membrana (Recent Developments in Separation Science, Vol. IX,173–195 (1986)). O foco desta tese é avaliar a possibilidade dessa operação ser utilizada no lugar da tradicional destilação para a separação da mistura propano/propeno.

<b>Propriedade</b>	<b>Propeno</b>	<b>Propano</b>
Peso Molecular	42,081	44,096
Volume de Van der Waals (m <sup>3</sup> /kmol)	0,03408	0,03757
Fator Acêntrico	0,142	0,152
Ponto ebulição normal (Kelvin)	225,4	231,1
Temperatura Crítica (Kelvin)	364,8	369,8
Pressão Crítica (Mega Pascal)	4,61	4,25

Tabela 2 - Comparação das propriedades do propeno e propano.

[Seader et al, 2013]

### 2.1.2 Processos típicos utilizados para a produção de eteno e propeno

Atualmente são empregados majoritariamente dois métodos para a produção de eteno e propeno: Crackers de Eteno e FCC (Fluid catalytic Cracking). Em seu artigo Propylene Production, Abdullah M. Aitani, (2007) aponta que 68% da produção mundial de propeno é feita por fornos de craqueamento para produção de eteno, de onde o propeno é aproveitado como co-produto, 29% da produção mundial é obtida como co-produto da produção de gasolina por craqueamento catalítico fluidizado de gasóleos, os 3% restantes vem de métodos menos usuais não abordados nessa tese. Como o intuito deste trabalho é a avaliação do uso de membranas em substituição a destilação, será mostrado brevemente o processo simplificado dos Crackers de eteno, bem como a composição dos seus efluentes e graus de pureza comerciais.

### 2.1.3 Crackers de Eteno

O diagrama simplificado demonstrado na figura 2, mostra o processo de produção de eteno e propeno a partir de fornos de craqueamento. Segundo Tao Ren et al, (2004), basicamente o processo é separado em três partes:

**Seção de Pirólise (A):** É onde a matéria-prima será inserida em um forno a altas temperaturas, sendo antes preaquecida em trocadores de calor a 650°C, sendo depois inserida no forno de pirólise, que utiliza queima de combustível para operar em temperaturas que variam entre 750-1100°C. A alta temperatura quebra a matéria-prima (seja Nafta, etano, propano, butano ou outro Hidrocarboneto) em moléculas menores via mecanismo de radicais livres, dando origem a olefinas leves. O efluente dos fornos é então passado por um trocador de calor principal que faz integração energética com o próprio forno e resfriado entre 400-650°C, sendo depois enviado para uma série de trocadores que irá diminuir a temperatura do efluente para aproximadamente 300°C. Esse resfriamento é importante para evitar que continuem havendo reações que iriam consumir as olefinas geradas, ao mesmo tempo que gera vapor d'água de média e alta pressão que serão utilizados no processo. O efluente segue para a seção (B).



**Seção de fracionamento primário e compressão (B):** a seção de fracionamento primário é onde gasolina e óleo combustível (corrente rica em aromáticos) serão condensados e fracionados. Enquanto essa fração líquida é extraída, a fração gasosa é desuperaquecida na torre de quench, onde água em contracorrente a resfria, ao mesmo tempo em que é produzido vapor d'água de baixa pressão que será utilizado no processo. A fração gasosa segue então para a seção de compressão, onde compressores de quatro a cinco estágios com intercoolers operam a temperaturas por volta de 15-100°C e, por fim, a fase gasosa que não condensa entre os estágios de compressão segue para a remoção de gases ácidos, dióxido de carbono e água. Os produtos mais pesados removidos anteriormente seguem como óleo combustível e gasolina aromática contendo benzeno, tolueno e xileno. A fração leve, que continua gasosa após os estágios de compressão é então enviada para a seção (C).

**Seção de Recuperação de produto e fracionamento (C):** o efluente gasoso proveniente da seção B (em geral hidrocarbonetos com menos de 7 carbonos) é enviado para a coldbox, que é essencialmente um trocador de calor repleto de integrações energéticas e que opera a baixas temperaturas, onde a corrente gasosa será resfriada a baixas temperaturas, na faixa de 114K, visando a retirada de hidrogênio que poderá ser queimado ou utilizado em outras partes do processo para hidrogenação de olefinas indesejadas. Após a coldbox a carga segue para as torres de destilação, onde cada uma será responsável por um corte de leves. A primeira é uma coluna desmetanizadora, responsável por retirar Metano e componentes leves restantes, o downstream segue para uma desetanizadora, que retira a fração de etano e eteno e libera um corte C3+, com hidrocarbonetos com mais de 3 carbonos. O etano e eteno seguem para uma fracionadora de eteno, que purifica o mesmo até o grau desejado, também liberando uma corrente de fundo rica em etano, que pode ser recirculado para os fornos. O corte C3+ segue para uma despropanizadora, que retira propano, propeno e propadieno, e envia o corte C4+ para a desbutanizadora. O corte de propano, propeno e propadieno é enviado para um reator, afim de hidrogenar seletivamente o propadieno, que é indesejável e pode polimerizar, causando entupimentos na fracionadora de propeno e nos secadores. O teor de água na corrente é retirado da corrente rica em propeno por adsorção nos secadores e enviada

para a fracionadora de propeno, torre alvo desse estudo, que é uma coluna que possui por volta de 140-180 pratos, com alto gasto energético para separar o propano do propeno. O corte C4+ segue para uma coluna desbutanizadora, que separa butanos e butenos do corte C5+, que é vendido como gasolina de pirólise, queimado para produção de energia ou purificado e utilizado em algum processo mais a frente, a depender da unidade. Os butanos e butenos podem ser queimados para geração de energia ou recirculado para os fornos, afim de economizar matéria-prima.

Processos de craqueamento típicos produzem de 1-17% de propeno por unidade de carga, onde a mistura de Hidrocarbonetos C3 (propano, propeno e propadieno) possui de 58-99% de propeno em massa. Em seu livro, Matar, S.; Hatch, L. Chemistry of Petrochemical Processes, 2nd Ed.; Gulf Professional Publishing: Boston, 2001; publica as composições típicas para cada tipo de carga em crackers de vapor, sendo resumidas na Tabela 3:

<b>Produção em %mássica por unidade mássica de carga</b>	<b>Cargas gasosas</b>			<b>Cargas Líquidas</b>	
	<b>Etano</b>	<b>Propano</b>	<b>Butano</b>	<b>Nafta</b>	<b>Gasóleo</b>
H <sub>2</sub> e Metano	13	28	24	26	23
Eteno	80	45	37	30	25
Propeno	1,11	14	16,4	14,1	14,4
Butadieno	1,4	2	2	4,5	5
Mistura de Butenos	1,6	1	6,4	8	6
C <sub>5</sub> +	1,6	9	12,6	18,5	32
Pureza Propeno	86,7	58,3	99	98,3	96,7

Tabela 3 - Composição do efluente de crackers para diferentes cargas.

[Matar et al, 2001]

De forma geral, o propeno purificado pode ser vendido com diversas purezas, dependendo do contrato com o fornecedor, todavia Abdullah ressalta em seu artigo 3 graus de qualidade mais usuais no mercado, demonstrados na Tabela 4:

<b>Produto</b>	<b>Pureza (% em peso de Propeno)</b>
Propeno Grau Refinaria	~70%
Propeno Grau Químico	~92-96%
Propeno Grau Polímero	99,6%

Tabela 4 - Graus de pureza comerciais do propeno. [Abdullah et al, 2007]

De maneira geral, os preços variam de região para região, onde o frete exerce mudanças significativas no valor da tonelada de produto. MAINENTI, (2006) publica em seu trabalho valores típicos dos preços internacionais de petroquímicos, estes valores serão utilizados mais a frente neste trabalho para avaliação econômica e se encontram resumidos na Tabela 5:

<b>Petróleo/Produtos</b>	<b>US\$/tonelada de produto</b>
Petróleo Brent	555
Nafta	601
Etano	502
Propano	543
Eteno	1036
Propeno	1091
Benzeno	883
Polipropileno	1565
Polietilenos	1514

Tabela 5 - Preços Internacionais de Petroquímicos. [Mainenti et al, 2006]

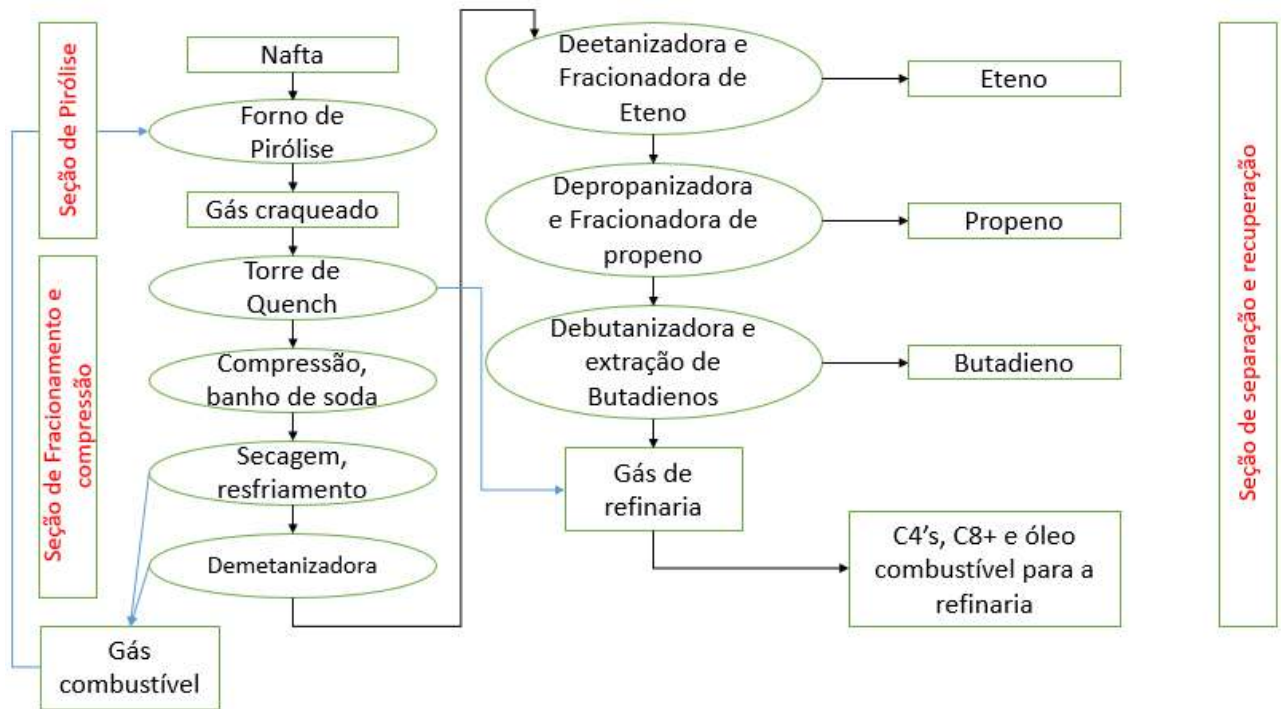


Figura 2 - Diagrama Simplificado do processo de produção de Propeno e Eteno. [Tao Ren et al, 2004, adaptado]

## 2.2 Membranas para separação de parafinas e olefinas: princípios de funcionamento e revisão bibliográfica

Porter, (1990), define membranas como uma barreira que separa duas fases, restringindo o transporte de diferentes espécies químicas entre essas fases. Uma membrana pode ser tanto homogênea como heterogênea, simétrica como assimétrica em sua estrutura, sólida ou líquida, pode possuir carga elétrica, ser neutra ou até polar. Sua espessura varia entre 100nm até 1 centímetro.

O termo membrana portanto inclui uma vasta gama de barreiras que auxiliam na separação de dois componentes, por isso neste trabalho, iremos nos atentar à finalidade final das membranas que iremos estudar, basicamente membranas poliméricas densas, membranas líquidas e membranas de fibras ocas. A Figura 3 demonstra um esquema simplificado de uma membrana:

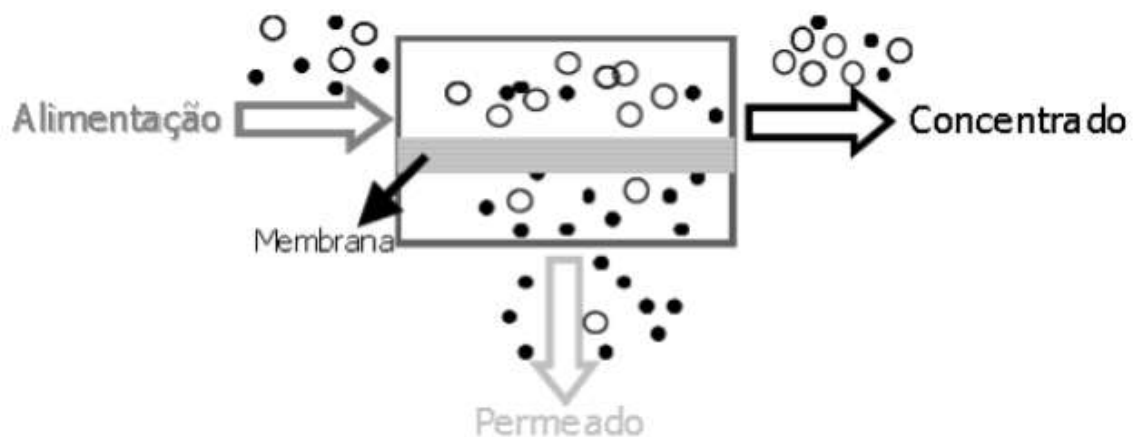


Figura 3 - Esquema de funcionamento de uma membrana. [HABERT et al, 2006]

Antes de iniciarmos a revisão bibliográfica, torna-se necessário o entendimento da fenomenologia e da força motriz que promove a separação, para assim podermos classificar as membranas que atingem maiores purezas na separação, além de manterem altas produtividades.

Segundo Mark C. Porter, (1990), a separação em processos envolvendo membranas é o resultado da diferença na velocidade de transporte de diferentes compostos químicos através da interfase da membrana. O “*transport rate*”, em tradução livre “taxa de transporte”, é determinado por uma ou mais forças motrizes atuando individualmente em cada componente da mistura, alterando sua mobilidade e concentração na interface da membrana. A mobilidade é proporcional ao tamanho da molécula do soluto e da estrutura física da interface da membrana, quanto menor o soluto e maior a estrutura, maior mobilidade o soluto terá na interface. Já a concentração do soluto na interface é determinada por compatibilidade química entre o soluto e a interface, por seu tamanho e pela estrutura da membrana.

A mobilidade e a concentração do soluto na interface determinam quão grande será o fluxo de um componente aplicada uma determinada força motriz. Os modelos utilizados em membranas para avaliar fluxos e concentrações do permeado são conhecidos por modelos de Sorção-Difusão e serão abordados no item a seguir.

### 2.2.1 Modelo Sorção-Difusão

Em seu livro, BAKER et al, (2004), cita a Lei de Fick, reconhecida experimentalmente em 1855 por Fick e representada na Equação 1. A lei afirma que o Fluxo J (dado em  $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ ) é proporcional a força motriz, no caso o gradiente de concentração ( $dc_i/dx$ ), e onde a constante de proporcionalidade representada por  $D_i$  é o coeficiente de difusão.

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \tag{1}$$

As forças motrizes em alguns processos de membrana podem ser interdependentes, dando origem a novos efeitos. O gradiente de concentração através da membrana

pode resultar não apenas em um fluxo mássico, como também numa diferença de pressão. Seguindo o raciocínio de maneira reversa, um gradiente de pressão entre os dois lados da membrana pode fornecer um gradiente de concentração, junto a um fluxo de matéria através da membrana, fenômeno conhecido como osmose reversa. As forças motrizes para o processo de separação por membranas também podem ser gradientes de temperatura e de potencial elétrico, todas essas variáveis podem ser descritas termodinamicamente por uma variável universal, conhecida como potencial químico, dando origem a equação genérica derivada da Lei de Fick, representada na Equação 2. É importante ressaltar que o coeficiente de atividade e a pressão dentro da membrana são considerados constantes, a diferença ocorre nas fases antes e após a membrana.

$$J_i = -L_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (2)$$

Onde o Fluxo continua sendo representado por  $J_i$ ,  $L_i$  é uma outra constante de proporcionalidade, e o gradiente de potencial químico  $d\mu_i/dx$  passa a ser a força motriz responsável pelo fluxo.

Como citado anteriormente um processo pode ter mais de uma força motriz. A influência da pressão, de diferentes componentes e da temperatura no potencial químico, dão origem a Equação 3.

$$d\mu_i = RT d \ln(\gamma_i n_i) + v_i dp \quad (3)$$

Onde  $T$  é a temperatura,  $n_i$  é a fração molar (mol/mol) do componente  $i$ ,  $\gamma_i$  é o coeficiente de atividade ligando a fração molar com a atividade,  $p$  é a pressão e  $v_i$  é o volume molar do componente  $i$ .

Na solução do modelo de sorção difusão para processos de membrana em estado estacionário, podemos considerar que a pressão do sistema é constante, assim como o gradiente de pressão na membrana. Considerando-se a atividade  $\gamma_i$  constante dentro da membrana, utilizando o termo concentração, onde a concentração é expressa em  $g/cm^3$ , chegamos a equação 4:

$$J_i = -\frac{RTL_i}{c_i} \cdot \frac{dc_i}{dx} \quad (4)$$

A equação 4 tem o mesmo resultado da Equação 1, onde o termo  $RTL_i/c_i$  pode ser substituído pelo coeficiente de difusão  $D_i$ , dando novamente a Lei de Fick:

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (1)$$

Todas essas deduções são importantes para demonstrar que nos processos de membrana que estudaremos de forma geral, ao integrar a equação 1 ao longo da espessura da membrana, que opera com perfil de pressão e temperatura constantes, temos um termo geral para o fluxo, representado pela Equação 5.

$$J_i = \frac{D_i(c_{i0(m)} - c_{i\ell(m)})}{\ell} \quad (5)$$

Onde  $C_{i0(m)}$  é a concentração do componente  $i$  na superfície (ponto 0) da membrana e  $C_{i\ell(m)}$  é a concentração do componente  $i$  no outro lado da membrana (ponto  $\ell$ ), ou seja, do permeado e  $\ell$  é a espessura da membrana. Esse resultado nos fornece uma informação importante: sabemos que quanto maior o fluxo, maior a produtividade do nosso processo e que o mesmo é inversamente proporcional a espessura da membrana, o que justifica as espessuras de membranas para operações de separação serem o mais finas o possível. As mesmas devem resistir ao processo sem se romper, sendo ao mesmo tempo finas o suficiente para maximizar o fluxo. Nesse ponto BAKER et al concorda com o autor Mark C. Porter, (1990), que afirma: “por razões econômicas, membranas devem ser tão finas quanto o possível”.

Até o momento, abordamos as equações que representam o fluxo de um componente através de uma membrana, todavia o resultado que procuramos no nosso trabalho é a separação de dois componentes, ou seja, desejamos que enquanto um componente A atravessa mais rapidamente a matriz da membrana, outro componente B a atravessa de maneira mais lenta, ficando B com menor concentração no lado do permeado, enquanto A tem sua concentração aumentada. Romão et al, (2012) cita



essa relação que nos interessa, conhecida por seletividade, a qual é representada na equação 6.

$$\alpha_{AB} = \frac{y_A/y_B}{x_A/x_B} \quad (6)$$

Onde  $\alpha_{AB}$  é a seletividade de A em relação a B,  $y_A$  e  $y_B$  são as frações molares dos componentes A e B no lado do permeado, e  $x_A$  e  $x_B$  são as frações molares dos componentes A e B na alimentação.

Outro indicador técnico importante é a permeabilidade, que diz respeito ao fluxo mássico ou molar que passa por aquela membrana por unidade de área e tempo, não levando em consideração a espessura da membrana. Já a permeância, nada mais é que a razão entre a permeabilidade e espessura da membrana, ou seja, quanto mais espessa a membrana, menor será a permeância e o fluxo mássico que passa pela mesma.

Os trabalhos científicos que serão abordados na revisão bibliográfica apresentam resultados de Permeância e Seletividade das membranas estudadas, propriedades que serão utilizadas mais a frente para comparar as membranas entre si. Porém antes de adentrarmos na revisão bibliográfica, contextualizaremos os 3 principais tipos de transporte e suas características.

## 2.2.2 Tipos de Transporte e características

### 1. Transporte passivo

É a forma de transporte mais comum, onde a membrana age como uma barreira física onde os componentes são movidos por alguma força motriz através da membrana. Essa força motriz pode ser provocada por diferenças na pressão hidrostática, na concentração, temperatura, ou potencial elétrico entre duas fases separadas pela membrana.

### 2. Transporte facilitado

No transporte facilitado a força motriz para o transporte dos componentes também é o potencial químico através da membrana, todavia com uma modificação: os diferentes componentes interagem com um “carreador específico” que está presente na interfase da membrana. Esse carreador auxilia na passagem de componentes que interajam com ele química e fisicamente, por outro lado, não auxiliam nem dificultam a passagem de componentes que não interajam com o mesmo. O transporte facilitado pode ser visto como uma variação do transporte passivo, com a adição do carreador específico mais adequado, afim de facilitar a passagem do componente desejado.

A Figura 4 faz uma breve comparação entre o transporte passivo e transporte facilitado. O esquema mostra a hemoglobina como carreador: ela é capaz de se ligar ao oxigênio nos pulmões e carregar esse oxigênio até os tecidos pobres em  $O_2$ . O oxigênio seria capaz de chegar até os tecidos sem a hemoglobina através de sua solubilidade no sangue, que todavia é muito aumentada com a presença da hemoglobina, resultando em maior fluxo de oxigênio para os tecidos.

Comparativamente em processos químicos utilizando membranas, o carreador é utilizado não apenas para aumentar a permeabilidade de um componente, mas por conseguir aumentar a permeabilidade de apenas um dos componentes, ele também é capaz de aumentar a seletividade relativa entre os dois.

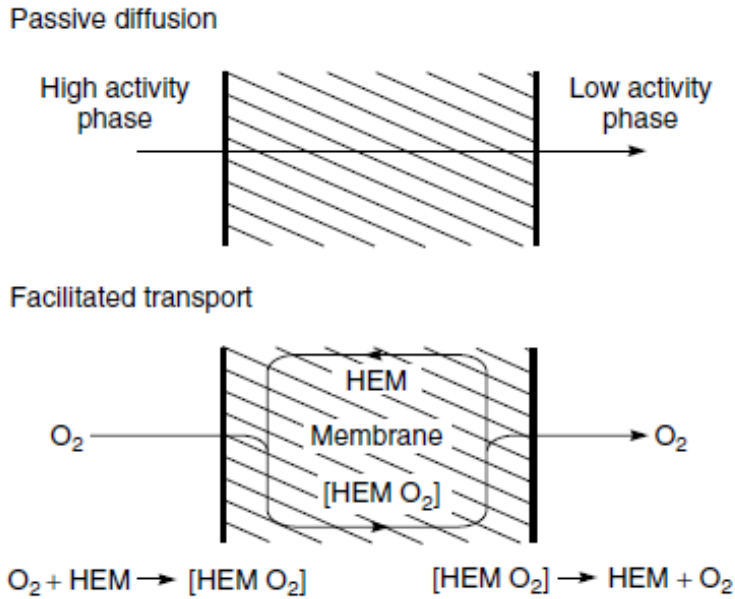


Figura 4 - Exemplo de mecanismo de transporte facilitado. [BAKER et al, 2004]

As equações do modelo de sorção-difusão são levemente alteradas no caso do transporte facilitado, L. T. Duarte et al, (2007), trás em seu trabalho um dos modelos que no geral melhor descreve o transporte facilitado para permeação de espécies gasosas em membranas líquidas, conhecido como modelo de Dupla-sorção, onde é introduzida uma parcela do carreador, como mostrado na equação 7:

$$P_i = kD_i + \frac{[C]_0 K_i D_c}{1 + K_i p_i} \quad (7)$$

Onde  $k$  e  $D_i$  são respectivamente a solubilidade e a difusividade da espécie  $i$  no material da membrana,  $p_i$  sua pressão parcial,  $D_c$  a difusividade do carreador,  $K_i$  a constante de equilíbrio entre o componente  $i$  e o carreador, e  $[C]_0$  a concentração inicial do carreador na membrana.

À pressões parciais baixas, a solubilidade das espécies na fase líquida são fortemente aumentadas pela presença do carreador, assim a parcela do facilitador torna-se significativa. Já a pressões parciais altas, todos os sítios de ligação do carreador estarão ocupados pelos ligantes, atingindo condições de saturação, onde a adição do carreador afetará pouco a permeabilidade e seletividade da membrana.

### 3. Transporte ativo

No transporte ativo os diversos componentes podem ser transportados através da membrana contra seu potencial químico. A força motriz é providenciada por uma reação química com a superfície da membrana. O transporte ativo é acoplado a um carreador, que então transporta as moléculas para o outro lado da membrana. Segundo Mark C. Porter, (1990), esse tipo de transporte é mais comumente encontrado em membranas de células vivas, não sendo encontrado de maneira significativa em membranas sintéticas. Um exemplo dele é a bomba de sódio potássio (Figura 5) encontrada no nosso organismo que utiliza a energia proveniente do ATP para conseguir transportar o Potássio e o Sódio contra seu fluxo natural ditado pelo potencial químico.

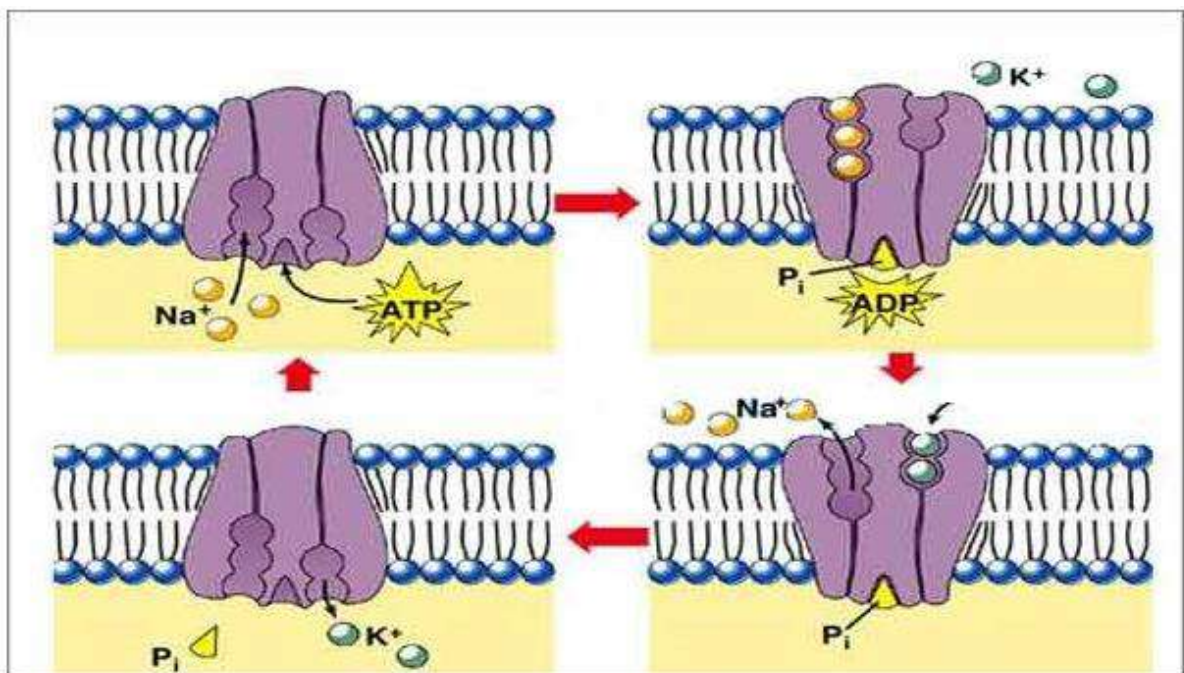


Figura 5 - Esquema de Funcionamento da Bomba de sódio potássio.

[<https://planetabiologia.com/>]

## 2.2.3 Revisão Bibliográfica sobre membranas na separação Parafina Olefina

### **Complexação com a prata e metais de transição**

Em sua publicação L. T. Duarte et al, (2007) afirma que membranas poliméricas dificilmente conseguem fazer a separação entre Propano e Propeno, devido as suas propriedades físicas e seu tamanho serem muito próximos. A eficiência da separação pode ser aumentada através da inserção de um carreador, que fica fixado na matriz polimérica e forma complexos reversíveis com o propeno, permitindo que o mesmo difunda mais rapidamente através da matriz devido ao aumento de solubilidade.

De acordo com Winstein and Lucas, (1938) e Bennett, (1962), a interação pode ocorrer entre a ligação dupla do propeno e metais de transição. No geral elementos dos grupos I,VI,VII e VIII B são capazes de formar complexos com olefinas. No trabalho de L. T. Duarte (2007) é citada a prata, que possui reação de complexação com o propeno, onde a reação se dá entre o orbital 5s vazio do íon  $Ag^+$  e orbitais  $\pi$  da olefina e entre ligações  $\pi$  de orbitais d preenchidos e orbitais antiligante  $\pi^*$  da olefina, como mostra a Figura 6. Apesar de complexo, o mecanismo também é citado em outras ligações entre metais de transição e olefinas, como demonstrado no trabalho de L. T. Duarte.

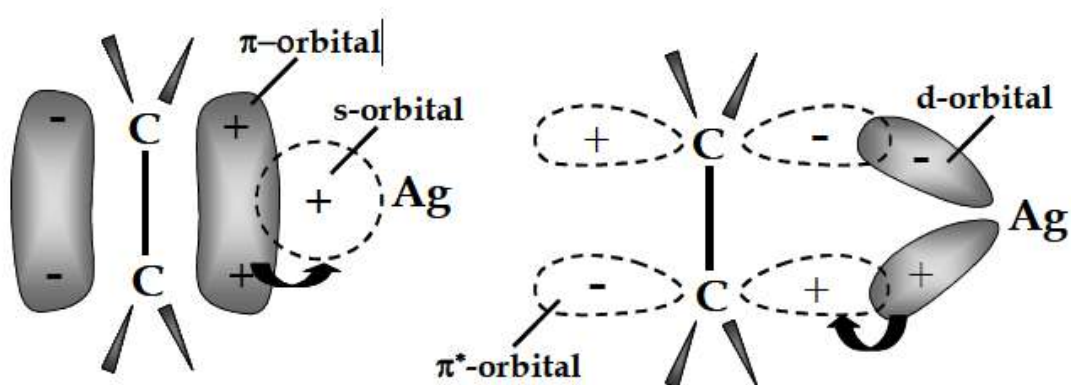


Figura 6 - Representação esquemática da Complexação  $Ag^+$ -Propeno.

[Duarte et al, 2007]

Segundo Ravanchi et al, (2010), a intensidade da ligação do complexo formado pelo metal de transição com a olefina é proporcional a eletronegatividade do metal: quanto maior a mesma, maior será a força da ligação. Por outro lado, caso a eletronegatividade do metal seja excessivamente alta, uma reação irreversível pode ocorrer, não ocorrendo o transporte facilitado. Segundo Kang et al, (2001) a eletronegatividade do metal deve ser entre 1,6 até 2,3, estando a prata inclusa nesse range. A eletronegatividade de alguns metais de transição se encontram na tabela 6:

Transition metal	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Electronegativity	1.4	1.5	1.6	1.7	1.6	1.8	1.9	1.9	1.9
Transition metal	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
Electronegativity	1.3	1.3	1.6	2.2	1.9	2.2	2.3	2.2	1.9
Transition metal	La	Hf	Th	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Electronegativity	1.0	1.3	1.5	2.4	1.9	2.2	2.2	2.3	2.5

Tabela 6 - Eletronegatividade dos principais metais de transição.  
[Ravanchi et al, 2010]

Outro fator importante apontado no trabalho de Kang et al, (2001), é que para o transporte facilitado, a energia do complexo formado pela olefina com o carreador deve ser inferior a 2500kJ/mol, de forma que a ligação não seja tão forte a ponto da olefina ter dificuldade em se desprender do carreador. De acordo com o autor, os metais que melhor se enquadram nessa característica em conjunto com a eletronegatividade citada anteriormente, são o cobre e a prata, sendo as energias de ligação com a prata menores, o que a torna um carreador mais adequado para o transporte facilitado.

## Influência da prata na permeabilidade das membranas

Segundo os resultados de Duarte et al, (2004) a estrutura de uma membrana é modificada de acordo com o sal utilizado: tanto o cátion quanto o ânion possuem influência sobre a estrutura. Os resultados de permeabilidade demonstram que a adição de sais de prata a uma matriz de Poliuretano produz efeitos antagônicos no transporte de propeno através da matriz polimérica. O efeito negativo é decorrente da diminuição na mobilidade das cadeias do polímero, proveniente de ligações entre cadeias e íons, resultando em ligações cruzadas. A diminuição da mobilidade da matriz dificulta a passagem das moléculas de propano e propeno através da mesma, diminuindo portanto o valor da permeabilidade. Outro efeito negativo, é que em altas concentrações regiões cristalinas são formadas, que, por serem impermeáveis, diminuem ainda mais a permeabilidade. A Figura 7 demonstra esses resultados, onde conforme há aumento na concentração do sal de prata, a permeabilidade representada como P (unidade Barreira) decresce.

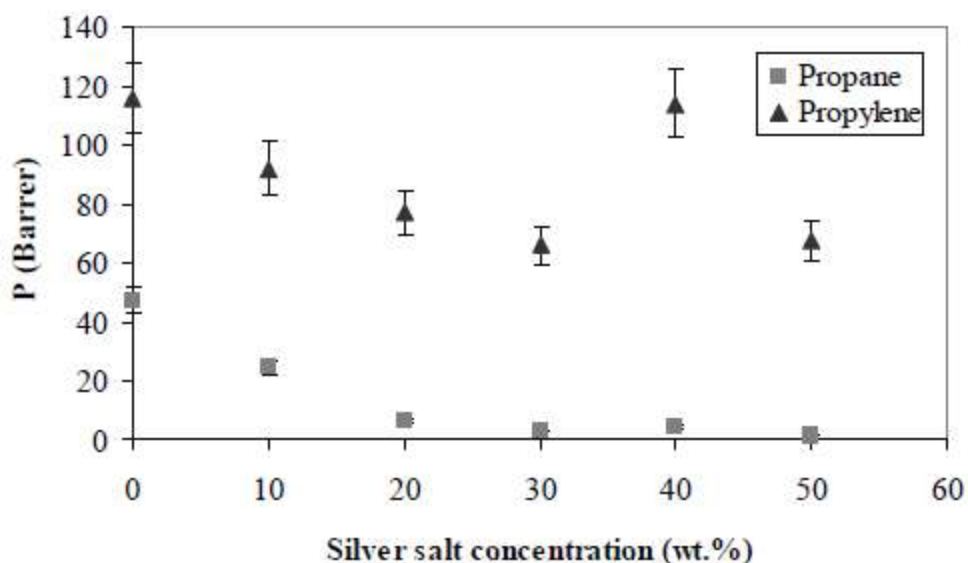


Figura 7 - Alteração na permeabilidade de propano/propeno em matriz de Poliuretano com adição de sais de prata. [Duarte et al, 2007]

O efeito positivo, por outro lado, ocorre devido as moléculas de propeno formarem complexos com os cátions de  $Ag^+$ , que facilitam a passagem do propeno. Esse efeito impede que a permeabilidade da olefina diminua tanto quanto a da parafina, resultando em aumento de seletividade com relação ao propeno. Esse resultado pode

facilmente ser visualizado na Figura 8, onde a seletividade cresce com aumento da concentração do sal de prata.

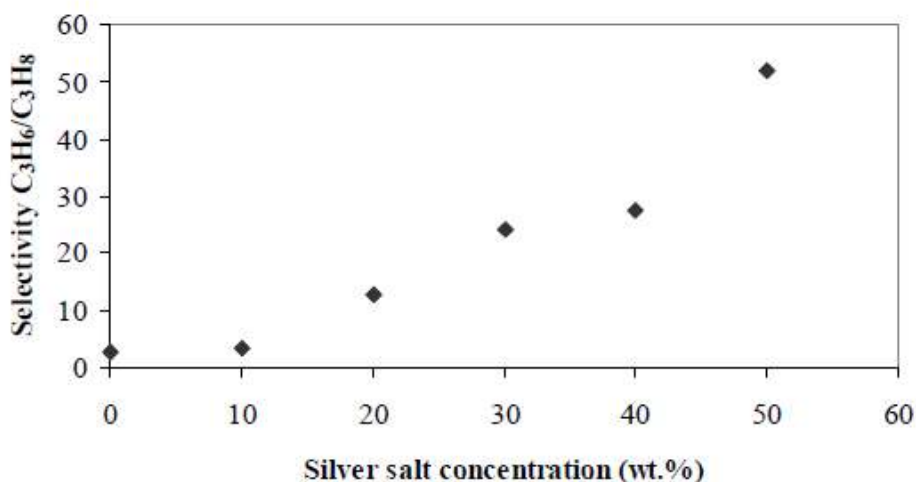


Figura 8 - Alteração na seletividade propano/propeno em matriz de Poliuretano com adição de sais de prata. [Duarte et al, 2007]

Abordando um tema complementar ao de Duarte et al, (2007), os autores Ravanchi et al, (2010), citam que o processo de transporte facilitado leva em conta dois fatores: A absorção da molécula que se deseja transportar, no lado da alimentação, e o processo de “stripping” (processo onde a olefina se solta do carreador) no lado do permeado. Em seu experimento, Ravanchi et al, (2010) chega a conclusão que aumentando a pressão o processo de absorção é favorecido, além de aumentar o gradiente de pressão, adicionando força motriz para a separação. Já para o propano, não há interação com o carreador, portanto sua permeação vem apenas de difusão proveniente da lei de Fick. Como vimos anteriormente (Item 2.2.1 Modelos de sorção-difusão) a mesma é favorecida pelo aumento de pressão, como se pode observar na Tabela 7, onde as permeabilidades crescem junto a pressão transmembrana aplicada. Outro fator importante que se pode observar na tabela, é que a introdução do íon Ag<sup>+</sup> através do sal de nitrato de prata aumenta muito a permeabilidade do propeno, tendo efeitos levemente negativos ou neutros no transporte do propano, concordando com o estudo de Fallanza et al, (2012), de Duarte et al, (2007) e de Fallanza et al, (2013), demonstrando que a prata é um carreador adequado e que em processos industriais, trabalhar com pressões altas é interessante, já que podemos aumentar muito a permeabilidade do propeno, enquanto que a do propano é pouco afetada.



Trans-membrane Pressure (kPa)	Separation Factor	Permeation Rate ( $10^9$ mol/s)	
		Propylene	Propane
0 wt. % AgNO <sub>3</sub> Solution			
50	4.08	1.9	1.750
70	4.88	2.0	1.960
100	6.04	2.2	2.483
120	6.83	2.4	2.920
5 wt. % AgNO <sub>3</sub> Solution			
50	44.45	57.2	1.080
70	55.50	84.2	1.533
100	64.79	101.2	1.810
120	70.43	110.3	2.250
10 wt. % AgNO <sub>3</sub> Solution			
50	59.97	86.5	0.630
70	82.33	126.0	0.828
100	111.36	190.0	1.305
120	130.58	223.3	1.440
20 wt. % AgNO <sub>3</sub> Solution			
50	187.68	290.0	0.160
70	221.22	440.0	0.250
100	249.00	631.7	0.330
120	269.27	733.3	0.600

Tabela 7 - Permeabilidade do propano/propeno em diferentes pressões e concentrações de AgNO<sub>3</sub>. [Ravanchi et al, 2010]

## **Tipos de Membrana abordadas nos artigos**

### **MEMBRANAS POLIMÉRICAS DENSAS**

Duarte et al, (2004), apresenta alguns resultados de uma membrana a base de Poliuretano contendo sais de prata, utilizada na separação propano/propeno. O autor defende que a grande vantagem de membranas com carreadores fixados em relação à membranas líquidas é a estabilidade mecânica, já que não relatou perda do carreador durante a operação, o que ocorre frequentemente em membranas líquidas. Apesar de defender membranas poliméricas, o autor confirma em seu trabalho que a estabilidade química de sua membrana ainda deve ser comprovada.

Segundo Ravanchi et al, (2010), e Faiz et al, (2013), membranas poliméricas sólidas não só apresentam performance inferior (como será discutido mais a frente) como durabilidade reduzida. Neste tipo de membrana, o carreador é introduzido durante o preparo, não conseguindo ser repostado. Ravanchi et al, (2010) argumenta que é comum possuírem durabilidade reduzida, devido primeiramente a complexação da prata com contaminantes das possíveis correntes industriais, como H<sub>2</sub>S e similares, que naturalmente desativam a prata. Outro fator relevante é a deformação da membrana quando submetida a altas pressões por longos períodos, que também reduz sua performance, sendo, segundo o autor, inviável sua utilização industrialmente.

### **MEMBRANAS LÍQUIDAS**

Em seu trabalho, Ravanchi et al, (2010), sintetiza Membranas Líquidas Imobilizadas impregnando uma membrana microporosa com uma solução contendo o agente carreador, que é mantida nos poros da matriz microporosa através de forças capilares. Segundo o autor, a grande vantagem desse tipo de membrana, é que há uma solução que circula constantemente em sistema fechado com a membrana, permitindo reposição constante dos carreadores, fazendo com que a vida útil da mesma seja muito maior, além de garantia de performance constante.

Em seu trabalho, Ravanchi utiliza o seguinte aparato (Figura 9) para avaliar a performance da membrana. O aparato possui controle de temperatura e a mistura utilizada foi de Propano/Propeno 50% vol/vol.

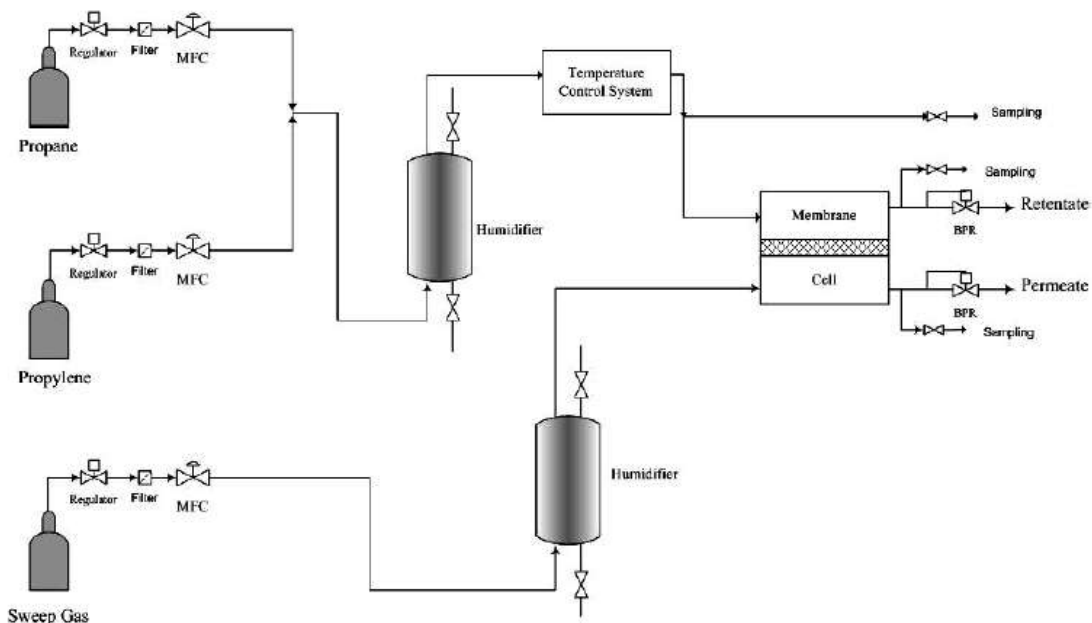


Figura 9 - Exemplo de aparato para avaliação de performance de membranas.  
[Ravanchi et al, 2010]

Complementar ao trabalho de Ravanchi, Fallanza et al, (2013), apresentam em seu trabalho uma membrana compósita, onde há uma matriz de polímero com um líquido iônico contendo prata disperso dentro da mesma. A membrana apresentou permeabilidade e seletividade muito superiores aos outros trabalhos, obtendo permeabilidade de 6630 barrer para o propeno e seletividade propeno/propano acima de 700 barrer. No trabalho a performance é avaliada com variações de pressão e temperatura, obtendo os mesmos resultados esperados dos outros trabalhos. A estabilidade da membrana só foi avaliada ao longo de 10 dias, que apesar de se mostrar estável nesse período, nada impede que haja perda de seletividade/permeabilidade em períodos maiores.

## MEMBRANAS CERÂMICAS DE FIBRAS OCAS

Em Faiz et al, (2013), o autor utiliza uma membrana a base de fibras ocas de alumina dopadas com prata para a separação parafina/olefina. Seu estudo foi o único encontrado onde a performance da membrana é avaliada por longos períodos, onde o autor afirma que nos primeiros dois meses não houve alteração na performance da membrana, o que começa a ocorrer no segundo mês, sendo o estudo realizado por 6 meses corridos, onde no sexto mês a membrana já apresenta claramente redução em sua performance. A queda de performance se dá devido a redução da Prata, que é depositada na membrana e torna-se inativa, conforme mostra a Tabela 8:

element	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ceramic membrane			
	new		after 6 months	
	wt %	atom %	wt %	atom %
O	39.52	52.43	34.68	49.26
Al	60.48	47.57	58.53	49.31
Ag	0.0	0.0	6.79	1.43

Tabela 8 - Composição da membrana antes e após 6 meses de operação, incluindo a complexação da prata (Ag). [Faiz et al, 2013]

É realizado então um tratamento com ácido nítrico concentrado para remover a prata depositada e um novo banho de prata para a reposição dos carreadores, resultando em recuperação da performance da membrana, como pode ser visto na Figura 10. Percebe-se que após tratamento ácido e reposição dos íons de prata a membrana claramente recupera sua performance.

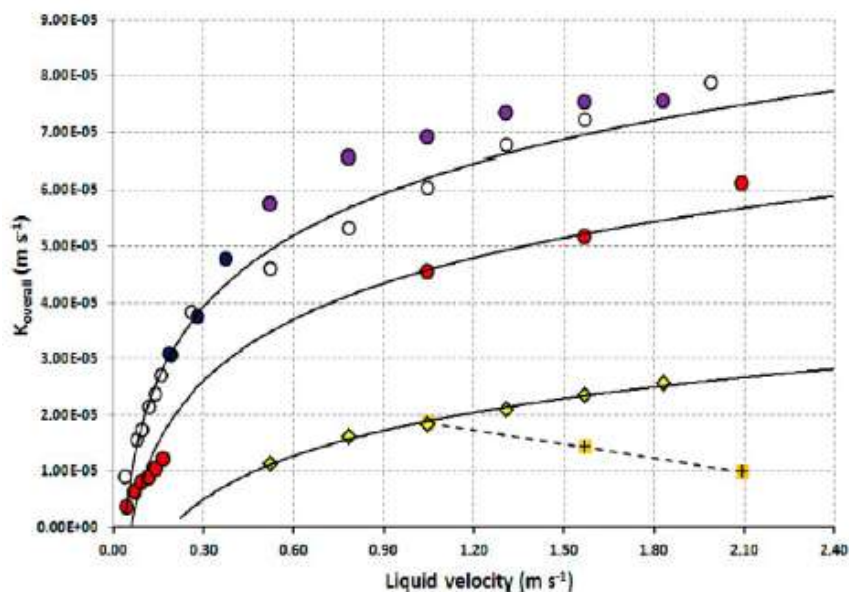


Figure 10. Performances of the ceramic membrane module at different stages of the long-term stability analysis: (○) initial performance of the membrane module; (red ●) performance after six months; (yellow ◇ and +) performances after acid treatment; (purple ●) performance after regeneration.

Figura 10 - Performance da membrana ao longo do tempo, após tratamento com ácido nítrico e após reposição dos íons de prata. [Faiz et al, 2013]

### **Comparação de performance entre os diferentes tipos de membrana**

Ravanchi et al, (2010), em seu trabalho fazem uma comparação entre performance de membranas líquidas imobilizadas e membranas poliméricas (Tabela 9). Percebe-se que, enquanto a seletividade nas membranas sólidas imobilizadas são menores que 70, as líquidas conseguem chegar a seletividades de até 270, demonstrando serem mais atrativas do ponto de vista da seletividade, além da vantagem da constante reposição dos íons de prata, como citado anteriormente. As performances nos estudos citados anteriormente (Faiz et al, (2013), Duarte et al, (2012), Duarte et al, (2007), Duarte et al, (2004), Ravanchi (2010)) se encontram na faixa de valores da Tabela 9, com exceção da membrana de Fallanza et al, (2013), que apresenta seletividade acima de 700, reforçando que membranas que utilizam fase líquida com o agente carreador possuem, de maneira geral, seletividade superior.

Membrane system <sup>1</sup>	Separation Factor	Reference
PDMS	1.1	16
PSF	1.4	22
CA	2.6	22
PPO	9.1	16
PAAm-50 mol.% AgBF <sub>4</sub> <sup>(2)</sup>	40	17
PVMK-50 mol.% AgBF <sub>4</sub> <sup>(2)</sup>	54	18
PVP- AgBF <sub>4</sub> <sup>(2)</sup>	68	20
PAAm-67 mol.% AgBF <sub>4</sub> <sup>(3)</sup>	170	21
TEG <sup>(3)</sup>	2.4	32
TEG-AgNO <sub>3</sub> (50 wt. %) <sup>(3)</sup>	40	32
TEG-AgBF <sub>4</sub> (43 wt. %) <sup>(3)</sup>	110	32
Gas-liquid membrane contactor containing AgBF <sub>4</sub>	250	33
20 wt.% AgNO <sub>3</sub> aqueous solution (3)	270	Present work

1- A detailed chemical description of the abbreviations used for polymer materials was given in [2]

2- Solid polymer electrolyte membrane

3- Immobilized liquid membrane

Tabela 9 - Seletividades de diferentes membranas. [Ravanchi et al, 2010]

A conclusão inicial que podemos tirar é que as membranas encontradas na literatura:

- 1- Possuem seletividade entre 1-700.
- 2- Que sua vida útil no geral é pouco estudada, podendo ultrapassar de 6 meses, caso haja regeneração (o que também é provável para membranas líquidas com solução circulante contendo prata).
- 3- Membranas que utilizam Transporte facilitado, utilizando prata como carreador é a escolha dominante entre os autores.
- 4- Membranas com líquido circulante mostram performance superior a membranas sólidas secas.

Uma vez tendo a visão geral da literatura, nos focaremos no item três na análise de empresas que oferecem membranas comerciais para separação de olefina/parafina.

### 3 Apresentações das licenciadoras de tecnologia de membranas na AICHE

Após levantamento bibliográfico encontramos três empresas que prometem membranas para operar em escala comercial. Os trabalhos foram retirados de publicações da AICHE (American Institute of Chemical Engineers) onde empresas promovem seus produtos e apresentam resultados para Engenheiros Químicos e empresários de todo o mundo. A seguir, nos itens 3.1, 3.2 e 3.3 apresentamos as empresas e seus trabalhos.

#### 3.1 Apresentações DOW

Nos trabalhos Brayden et al, (2013), Brayden et al, (2017) e Yu-Han Chu et al, (2017), são apresentadas a membrana para separação parafina/olefina da empresa DOW, apresentada como uma peneira molecular, abreviada por CMS (Carbon molecular sieve).

##### 3.1.1 Comparativo: CMS (peneira molecular de carbono) X outros materiais

Brayden et al, (2013), em seu trabalho, afirma que membranas de transporte facilitado possuem alta seletividade, porém são instáveis em condições de operação reais. Aborda também a utilização de membranas de Zeólitas e Metal Organic Framework (MOF), que também possuem alta seletividade, todavia sua aplicação em larga escala é inibida por seu custo de fabricação elevado e sua natureza quebradiça. A Figura 11 compara as quatro tecnologias:

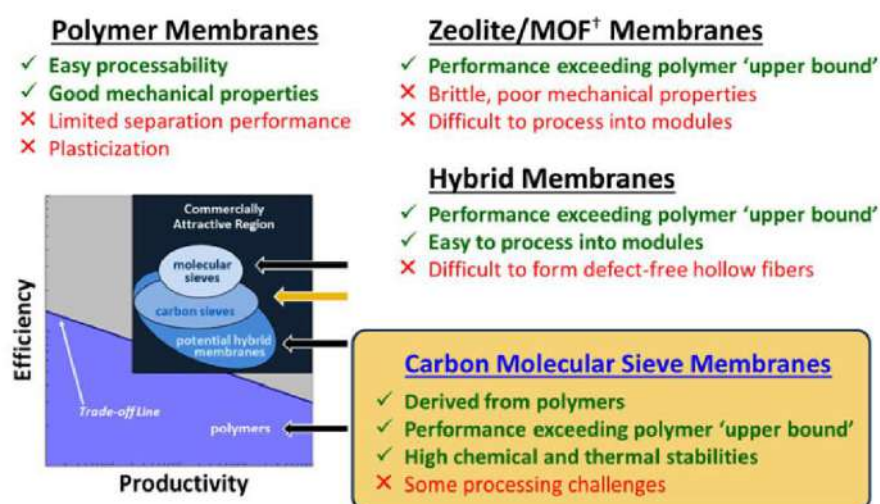


Figura 11: Comparação de diferentes tecnologias de membrana, de acordo com especialistas da empresa DOW Chemical Company. [Brayden et al, 2013]

O trabalho cita peneiras moleculares (CMS) como um material promissor, com uma combinação única entre ultramicroporos (responsáveis pelo processo de peneira molecular) e microporos (responsáveis pela adsorção), sendo ideais para separação de gases. A Figura 12 ilustra o funcionamento da membrana, onde os canais menores fazem a separação por tamanho, e os poros maiores (como o representado em amarelo na Figura 12) são responsáveis pelo processo de adsorção. A figura também apresenta um gráfico da distribuição bimodal dos poros, onde se percebe com clareza a presença de ambos (micro e ultramicroporos).

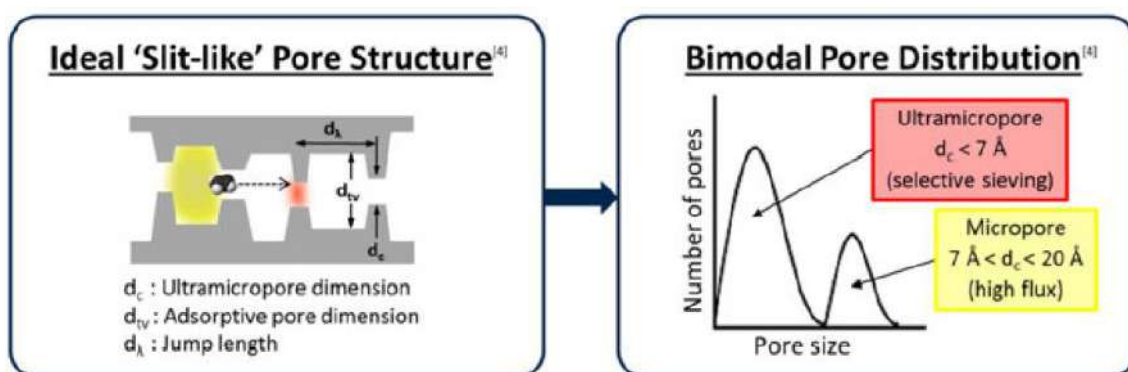


Figura 12: Esquema ilustrativo do funcionamento das membranas DOW e distribuição bimodal de micro e ultramicroporos. [Brayden et al, 2013]

A empresa afirma que sua membrana possui a vantagem de ser facilmente fabricada em módulos de fibras ocas, afirmando que seu desafio era o scale-up do processo de pirólise necessário para sua fabricação. Em Yu-Han Chu et al, (2017), em sua segunda publicação na AICHE, abordam o processo de pirólise, demonstrando sucesso no scale UP e na estabilidade da estrutura, todavia não citam qualquer aplicação em planta piloto ou comercial.



### 3.1.2 Contaminantes

Em Brayden et al, 2017, a empresa publica um artigo a respeito dos contaminantes suportados pela membrana desenvolvida, de forma resumida:

1. Para a mesma acetileno não é um contaminante, o único problema é que permeia a membrana mais rapidamente que C2 e C3, se misturando com a olefina produto.
2. Água, amônia e metanol afetam ligeiramente a performance da membrana, porém podem ser facilmente removidos através de regeneração com aquecimento
3. H<sub>2</sub>S é o contaminante mais expressivo, devendo ser evitado
4. Tolueno não afeta a performance, todavia pode depositar. Recomenda-se propeno líquido para remover quaisquer hidrocarbonetos depositados
5. Argumentam que apesar da publicação mais testes são necessários

### 3.1.3 Performance

Em Yu-Han Chu et al, 2017, a empresa apresenta dados de performance de sua membrana, afirmando que a seletividade de suas membranas para eteno/etano é da ordem de 9 para permeância de 100 BARRER. Prometem a produção de permeado com 97% de pureza a partir de corrente de 70% de olefinas, como mostra figura 13:

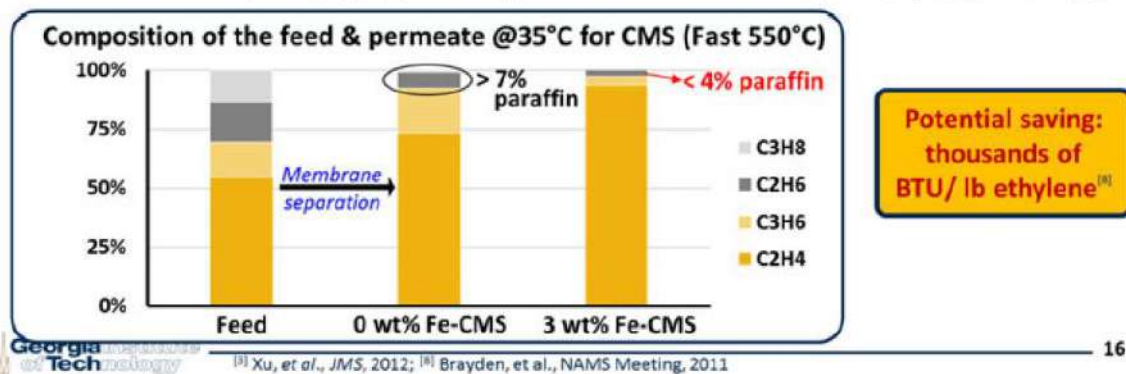


Figura 13: Gráficos mostrando a composição da carga e permeado [Yu-Han Chu et al, 2017]

É importante ressaltar que não foi apresentada a vida útil da membrana nos trabalhos expostos nos congressos da AICHE, abordados neste trabalho.

## 3.2 Apresentações IMTEX

A empresa apresenta seus trabalhos duas vezes no Congresso AICHE, através dos trabalhos Ali A. Hamza et al, de título Stable Facilitated Transport Membrane for Olefin/Paraffin, (2013) e Ali A. Hamza et al, de título Continuous Olefin/Paraffin separation with PERMYLENE™ facilitated transport membranes from IMTEX membranes CORP, (2015).

### 3.2.1 Comparativo da Membrana IMTEX com as outras membranas do mercado

A. Hamza et al, (2013) citam em sua apresentação alguns processos, como absorção reativa com sais de prata ou cobre para extrair olefinas de um gás em um processo similar a uma absorvedora/stripper. Union Carbide e BP/Stone and Webster levaram esse tipo de processo até escala piloto, porém não foram adiante.

Posteriormente são citados estudos da MTR em parceria com SRI International e ABB Lummus Global, focados em “Solid Polymer Electrolyte Membranes” envolvendo um copolímero de bloco de Poliéter-poliâmida dopado com  $AgBF_4$  como sal facilitador. O redator critica o efeito da “Olefin Conditioning”, que segundo o autor, é um fenômeno onde membranas densas secas que utilizam transporte facilitado com prata, independentemente da matriz polimérica, são sensíveis a contaminantes, até mesmo a misturas de olefinas/parafinas livres de contaminantes.

A empresa iniciou seus estudos em membrana seca impregnada com prata, adotando futuramente sua membrana atual PERMYLENE™ que é mais estável em relação a membrana da empresa MTR, além de evitar efeitos de *olefin conditioning*. Afirmam que a mudança para a membrana líquida alterou a performance, que não é citada, mas é dita ser encorajadora.

Hamza et al, (2017), afirmam que o PERMYLENE™ utiliza camada de quitosana com espessura de 4-7 microns, com cada elemento de módulo possuindo área superficial nominal de  $1000\text{cm}^2$ , onde a membrana é continuamente hidratada por solução de nitrato de prata. A estratégia adotada repõe continuamente o facilitador ( $Ag^+$ ), além do alto grau de hidratação auxiliar a seletividade e na permeância, já que reduz a interação entre os íons de  $NO_3^-$  e  $Ag^+$ , permitindo que a prata fique em solução e se ligue mais facilmente a olefina. É a única membrana do mercado que utiliza Matriz

polimérica com líquidos imobilizados, operando de forma contínua, sem necessidade de regeneração.

### 3.2.2 Contaminantes

Hamza et al, (2013), citam a interação de alguns contaminantes com o íon de prata  $Ag^+$  podendo ser classificado respectivamente, do mais forte para o mais fraco:

Propadieno > Acetileno > Metil Acetileno > Eteno > Propeno

### 3.2.3 Performance

Hamza et al, (2013), comparam seus resultados com outras membranas, demonstrando seletividades Olefina/Parafina e permeâncias (BARRER) da ordem de 100, como demonstrado na Figura 14 pelo pontos vermelhos, em relação a linha azul, dita ser a reta onde se encontram as performance típicas da literatura:

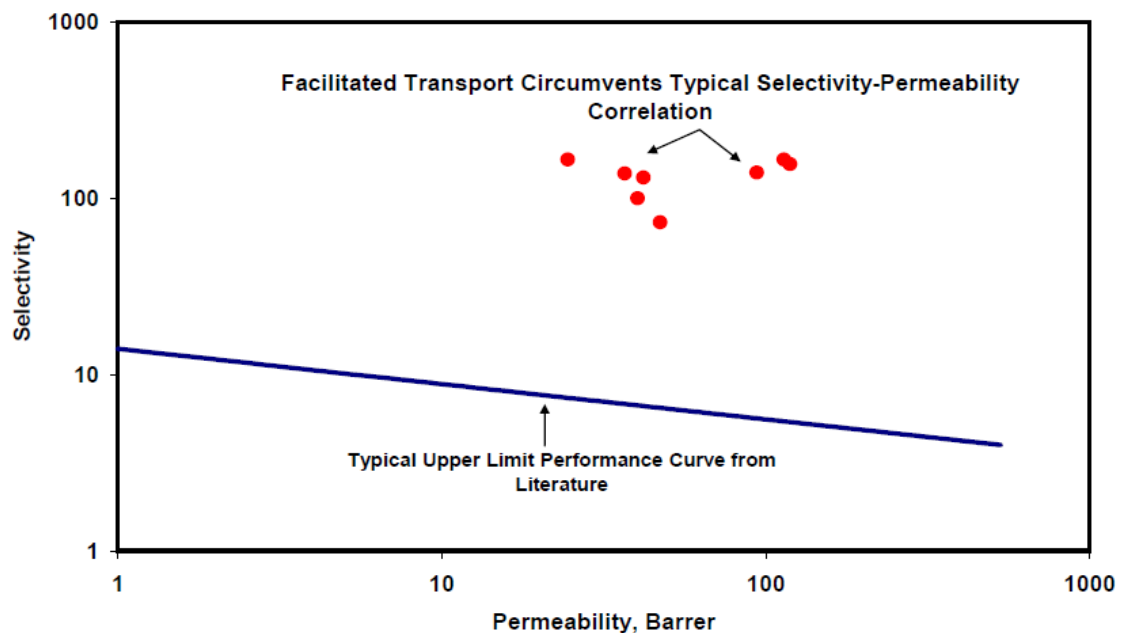


Figura 14 - Comparação de Seletividade/Permeabilidade da membrana IMTEX com as da literatura aberta. [Hamza et al, 2013]

A empresa promete pureza de 99,5% para aplicações em C2, C3 e C4, com recuperações de até 90%. Seus dados de performance para C2 e C3 podem ser obtidos na Figura 15:

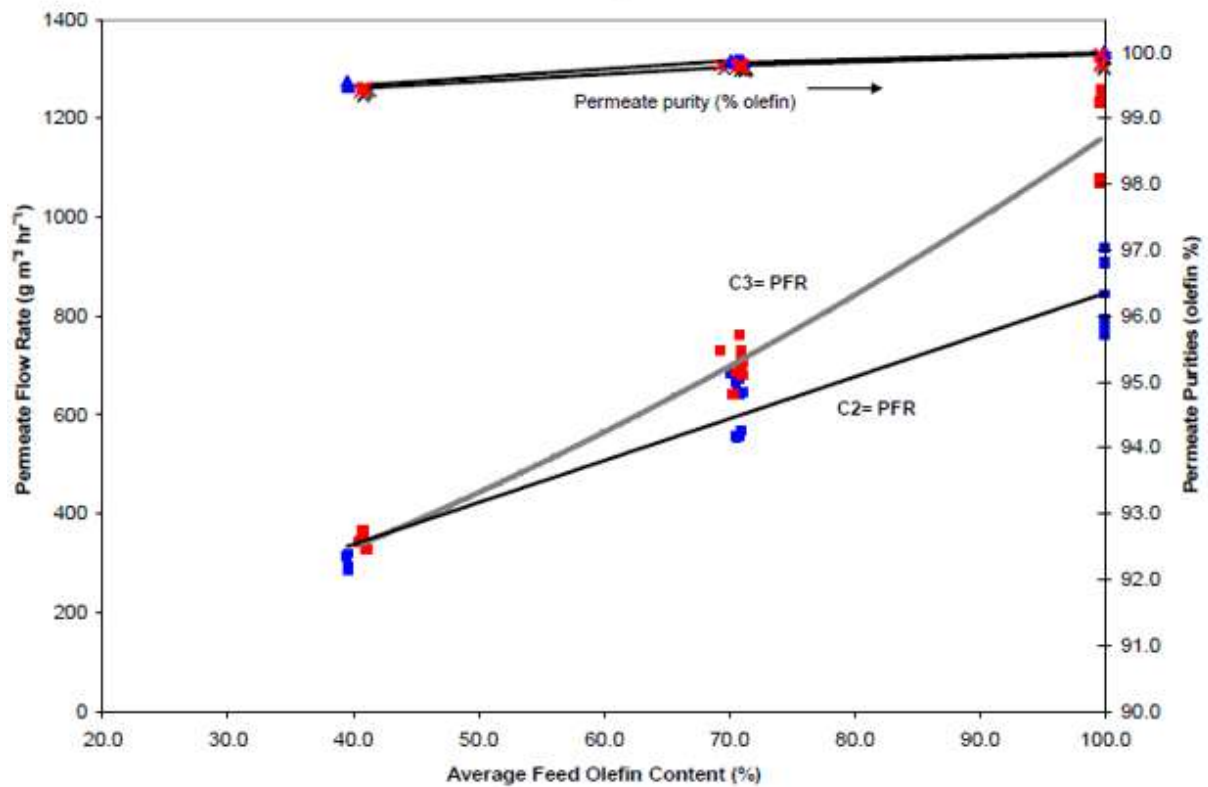


Figura 15 - Gráfico correlacionando pureza do permeado com relação a % de olefina na alimentação. [Hamza et al, 2013]

No mesmo trabalho houve validação da performance da membrana, com auxílio da LyondellBasell Industries, com operação de 65 dias.

### 3.3 Apresentação CMS

Em seu trabalho intitulado “Olefin-Paraffin Separation with Customized Amorphous Fluoropolymer (CAF) Facilitated transport membranes” apresentado em 2017 no congresso annual AIChE, Majumdar et al, (2017), representando a empresa Compact Membrane Systems apresentam sua solução para separação Parafina/Olefina.

#### 3.3.1 Apresentação membrana CMS

A empresa Compact Membrane Systems (CMS) apresenta sua membrana a base de um fluopolímero amorfo com íons de prata impregnados. A empresa diz que sua membrana se mostra eficiente para remoção de olefinas até temperaturas de 70°C (158°F) e pressões de 250 psig, sendo necessária a mistura parafina/olefina estar em estado gasoso, com vapor d'água, sendo aplicável para composições na faixa de 5-95% volume/volume de olefina.

Afirmaram que sua primeira unidade piloto seria instalada na refinaria da cidade de Delaware, com teste previsto de 6 meses e funcionamento no final de maio de 2017, até o momento (06/2018) não há novidades quanto a parceria.

#### 3.3.2 Contaminantes

Por utilizar transporte facilitado via íon de prata, a membrana é suscetível a contaminantes similares aos das outras membranas que utilizam o Ag<sup>+</sup> como facilitador, tais como: acetileno, enxofre, H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub>, metil-acetileno, propadieno e hidrogênio.

#### 3.3.3 Performance

A empresa promete as seguintes performances em seus módulos de membrana:

- Permeância (GPU) na ordem de 150 para concentrações entre 20-90% olefina
- Seletividade de 20-80, de acordo com as condições operacionais e composição.
- Não citam recuperação
- Performance estável por mais de 9 meses, como demonstrado em um dos seus testes, na Figura 16.

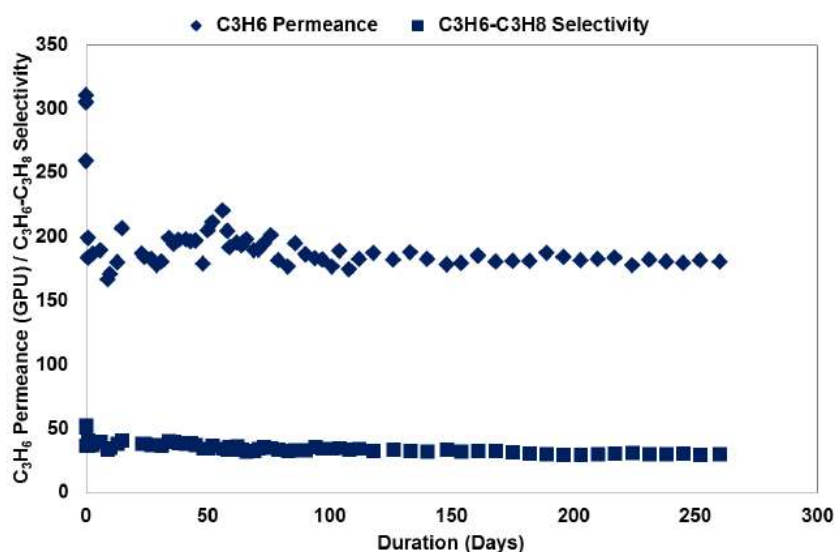


Figura 16 - Gráfico de Permeância e Seletividade da membrana ao longo da operação. [Majumdar et al, AIChE 2017]

## 4 Aplicações sugeridas e discussões gerais sobre performance

### 4.1 Perspectivas de futuro da tecnologia

Sanjeev Kapur et al, (2015), abordam o tempo típico de desenvolvimento de uma tecnologia, prevendo potencial para as membranas estudadas no projeto por volta de 2025-2030, como mostra na Tabela 10, extraída do artigo:

### Technologies For 2025-to-2030 Impact

#### Criteria: In Lab-to-Pilot Stage 2015-to-2020

Example Potential Candidate Technologies		
Technologies	Drivers	Examples
Natural Gas to Aromatics NGL to Aromatics	• Low cost & plentiful NG and NGLs	• Halogen activation of methane & ethane • Cyclization of LPG
Alkane Activation Direct to Intermediates	• Low cost & plentiful NG and NGLs	• Ethane to VCM • Propane to acrylonitrile
Microchannel Reactor-based Olefins	• Reduced CAPEX • Competitive economics at smaller scale • Reduced plant footprint	• Catalytic ethane partial oxidation – Short residence times – High temperatures
Membranes for Olefin-Paraffin Separations	• Non-cryogenic separations • Reduced CAPEX & OPEX	• Facilitated transport membranes • Polymer electrolyte membranes

Tabela 10 - Visão do Autor Sanjeev Kapur sobre as possíveis tecnologias de impacto em 2025-2030, onde Membranas para separação olefina/parafina estão incluídas. [Sanjeev Kapur et al, 2015]

Percebe-se que os players foram surgindo aos poucos, atualmente sendo três, com trabalhos de melhoria contínua em suas membranas, todavia sem aplicação comercial. As membranas de transporte facilitado demonstram excelente performance de maneira geral, todas com seletividade na faixa abordada pela literatura (entre 1-700), apresentando baixa intolerância a contaminação, como também apontado pela revisão bibliográfica. A vida útil reduzida se mostra um desafio para todas as empresas envolvidas, onde caso esse fator seja superado a aplicação das mesmas se mostra atrativa de acordo com os dados apresentados pelos autores.

No caso da DOW, não há informações de aplicações da sua membrana. A mesma possui performance reduzida em relação ao transporte facilitado, todavia se mostra mais robusta, possuindo a vantagem de poder ser regenerada.

## 4.2 Exemplos de aplicação

Nos trabalhos apresentados no fórum da AIChE, constantemente são citadas aplicações para as membranas. Neste item iremos englobar as recomendações de aplicação dos artigos, para no item 5 realizarmos um pequeno estudo de atratividade econômica.

### 4.2.1 DOW

Em Brayden et al, (2013), a DOW sugere duas formas de aplicação do sistema de membrana, cujos esquemas se encontram nas Figuras 17 e 18:

1. Sistema Híbrido de separação, com uma membrana separando olefinas de corrente parafina + olefina, depois com a configuração tradicional, de uma deetanizadora e uma Fracionadora de Etileno, como mostra a Figura 17:

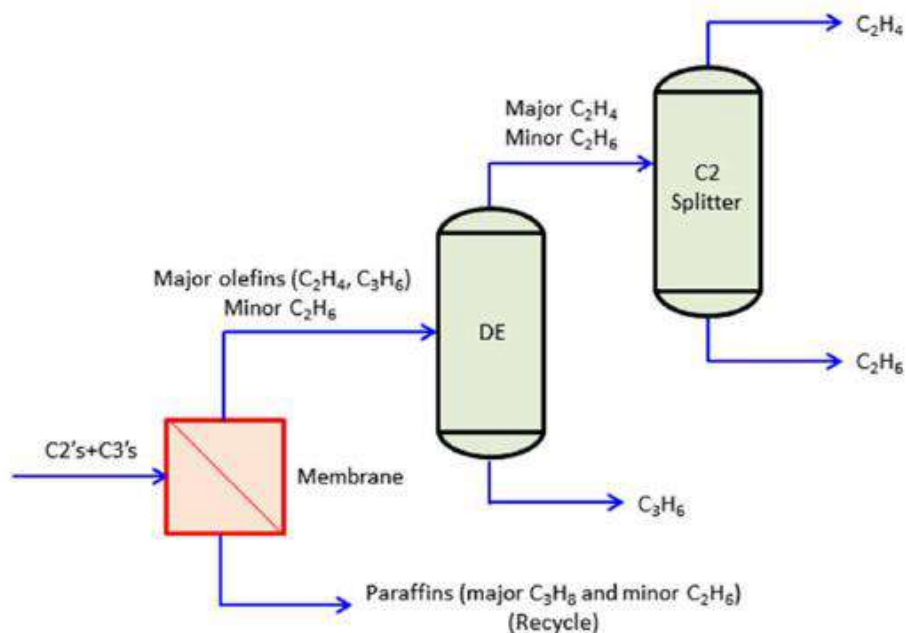


Figura 17 - Membrana aplicada na separação de propeno/eteno da carga parafínica. [Brayden et al, 2013]



2. Sistema híbrido para desengargalamento de uma unidade de fracionamento de C2 e C3, com a membrana realizando a pré-separação, economizando energia e realocando o permeado e retido nos pratos apropriados da coluna, aumentando a capacidade de processamento junto a economia de energia, como demonstrado na Figura 18:

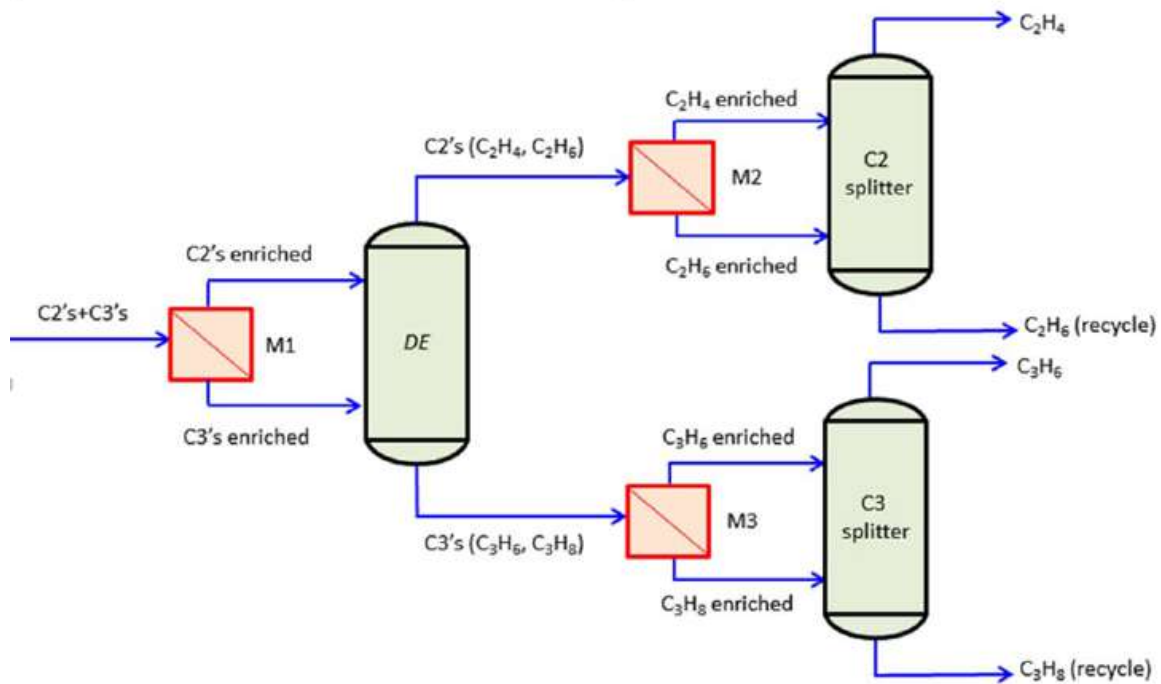


Figura 18 - Esquema para desengargalamento de fracionadoras de eteno/propeno. [Brayden et al, 2013]

#### 4.2.2 Compact Membrana Systems

No trabalho apresentado na AICHE por Sudip Majumdar et al, AICHE (2017), é demonstrado um pequeno estudo de caso, com uma corrente de fundo de uma fracionadora de propeno com 1-20% de olefina recuperável, sendo recuperada pela membrana e gerando corrente de aproximadamente 50% de propeno, que misturada com outras correntes pode ser vendida como propeno químico, refinaria ou retornado para a torre para ser reprocessado a propeno polímero (exemplo abordado).

A Figura 19 demonstra o esquema de membranas utilizado para o estudo de caso, que considera uma fracionadora de propeno de 40000 ton/ano com 10% de perda no fundo, pressão de 215 psig e as membranas sendo trocadas de 2 em 2 anos, o estudo de caso apresentado pela empresa estima:

- Payback de 16 meses
- TIR de 80%

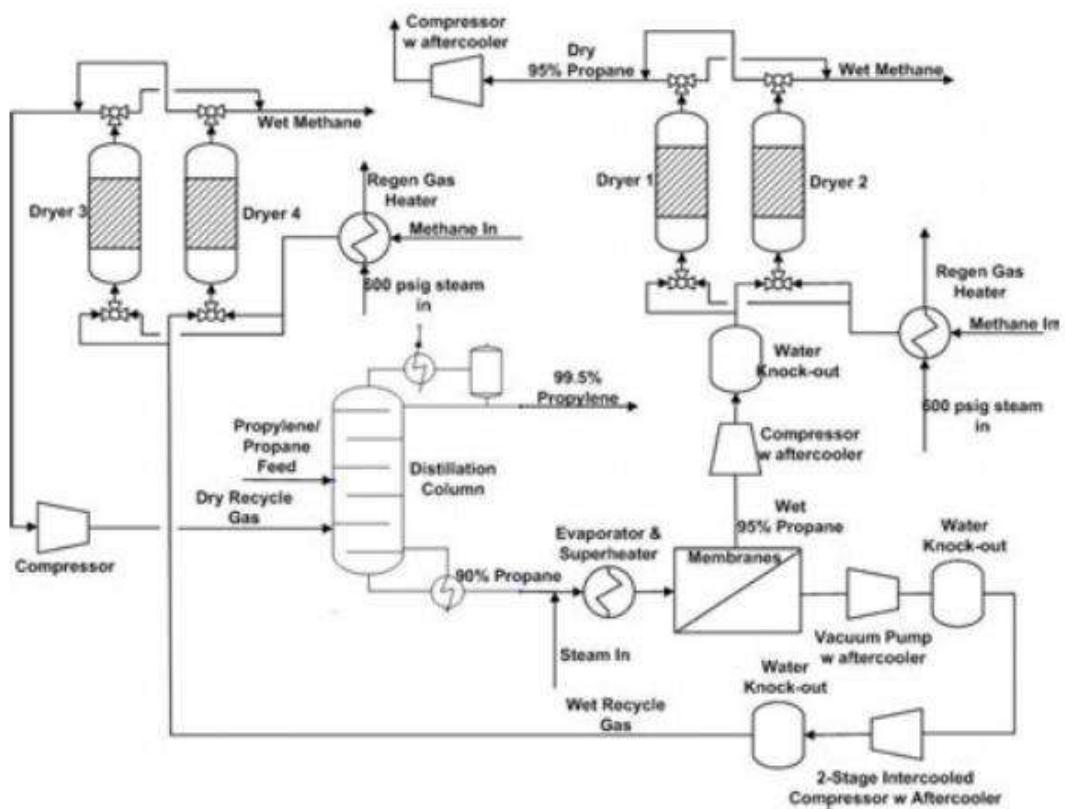


Figura 19 - Diagrama de processo do estudo de caso abordado pela CMS.

[Sudip Majumdar et al, AIChE 2017]

#### 4.2.3 IMTEX

Em seu trabalho, Ali A. Hamza et al, AICHE (2013) citam que a substituição de uma coluna de destilação é um grande desafio, já que altas recuperações são difíceis de serem atingidas, sendo necessário a utilização de módulos de membrana em série. Para tal, deveriam ser feitas recompressões, devido a perda de carga, já que o lado do permeado deve possuir pressão parcial de olefina inferior a carga da membrana, que já está pobre em olefinas, sendo necessária a compensação através de alta pressão. O esquema dos módulos segue na Figura 20, onde a empresa afirma que o sistema de membranas representado é capaz de gerar permeado de alta pureza (99,6% de propeno).

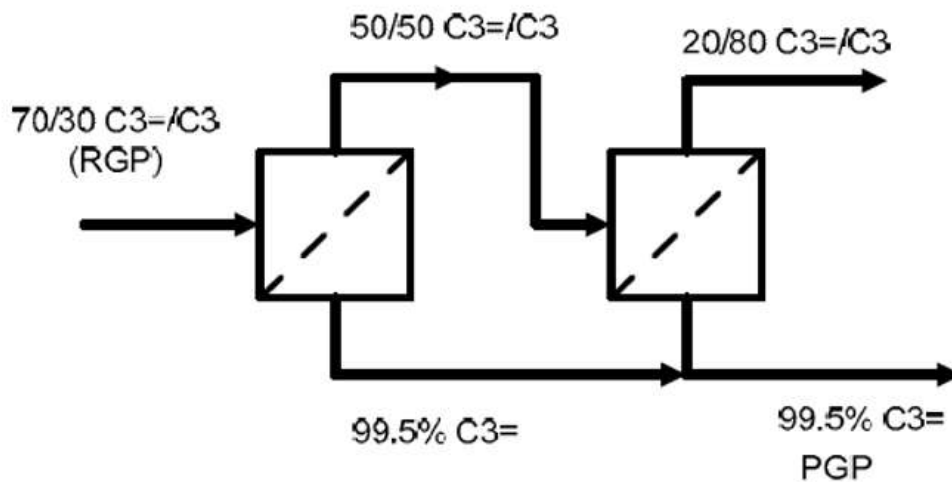


Figura 20: Esquema de membranas em série, apresentado pela IMTEX

[Ali A. Hamza et al, AICHE 2013]

#### 4.2.4 Outros artigos AIChE citando aplicações de membrana na separação parafina/olefina

Em seu trabalho, Mikhail Sorin et al, (2007), considera o seguinte sistema híbrido de destilação de etano/eteno, representado na Figura 21:

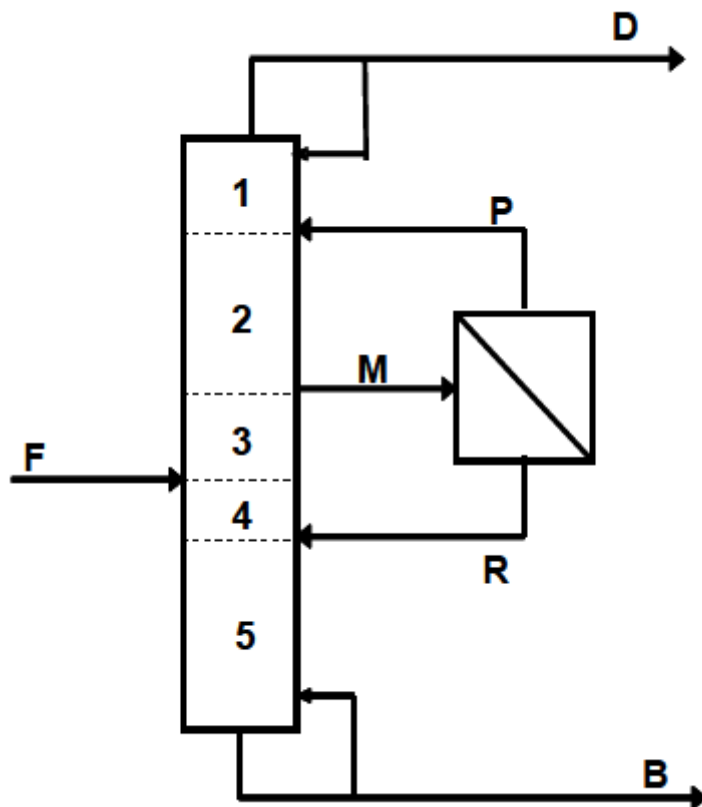


Figura 21 - Sistema híbrido de destilação e membrana para separação Etano/Eteno. [Mikhail Sorin et al, 2007]

Estudando as diferentes formas de alimentação, distribuição do permeado e do retido em diferentes pratos e a vazão que é alocada para a membrana, o estudo conclui:

- I. A melhor localização para a alimentação da membrana é próxima ao prato de alimentação da coluna
- II. Quanto mais puro o permeado e mais pobre em olefina o retido maior a economia de energia

- III. Quanto maior a vazão alimentada na membrana maior a economia energética (todavia irá requerer aumento de área de membrana, que deve ser avaliado torre a torre)

Dentre as conclusões relevantes do estudo, pode-se afirmar que o sistema de membranas pode atingir economia de OPEX na ordem de 17-47%, pois diminui o refluxo da coluna, diminuindo o consumo de utilidades. A possibilidade de desengargalamento da torre não é considerada no estudo, todavia com diminuição do refluxo segue aumento de capacidade de produção.

Em outro estudo, A. Al-Rabiah et al AICHE (1996) compara três conformações para utilização do sistema membrana-destilação na separação propano/propeno: carga, topo e fundo. O objetivo do estudo também é encontrar a conformação que permitirá maior redução de pratos teóricos na coluna e menor OPEX. São realizadas comparações via simulação do número de estágios da coluna, da vazão de alimentação da membrana e da área de membrana requerida. A membrana do estudo utiliza prata/nafion como facilitador, com áreas de membrana entre 900-4500m<sup>2</sup>. Dentre as conclusões do artigo:

1. Membrana no fundo é vista como não atrativa, já que a concentração de propeno no fundo da coluna é baixa, o que está de acordo com os estudos de caso da DOW e CMS
2. Membrana na alimentação é a mais atrativa. O que concorda com a visão de Mikhail Sorin et al, 2007 e com os trabalhos da DOW e CMS.

### **4.3 Discussões gerais sobre performance**

Dentre os trabalhos apresentados, existe convergência com relação a alguns fatores que afetam a performance das membranas:

1. Acréscimo de temperatura aumenta a permeabilidade e diminui a seletividade
2. Acréscimo de pressão aumenta a permeabilidade e diminui seletividade
3. Contaminantes de enxofre afetam a vida útil de todas as membranas citadas, enquanto que acetileno e hidrogênio só afetam as que utilizam íon de prata

4. Há consenso de que é preferível aplicação da membrana em locais onde haja maior concentração de olefina, já que a concentração afeta fortemente na permeabilidade, seletividade e recuperação, o que justifica aplicação na carga ser mais atrativa em relação a aplicação no fundo da coluna
5. Nenhuma das membranas foi aplicada comercialmente, não havendo informações precisas sobre a vida útil das mesmas
6. Membranas que utilizam transporte facilitado possuem as maiores seletividades/permeabilidades dentre as apresentadas na literatura e nos congressos da AICHE

#### 4.4 Materiais

Dentre as membranas comerciais, temos uma membrana de fluorpolímero impregnada com prata (Compact Membrane Systems), uma membrana líquida com suporte polimérico (IMTEX), que também utiliza prata como facilitador, e por último uma peneira molecular (DOW), criada a base de pirólise de um polímero e que usa íons de ferro como facilitador.

Com exceção da membrana da DOW, que utiliza o princípio de peneiras moleculares e utiliza ferro no processo, as membranas da IMTEX e CMS se encontram em concordância com os resultados da literatura, utilizando transporte facilitado com íon de prata como carreador e possuindo seletividade no range explicitado na literatura.

#### 4.5 Testes de Vida útil

Dentre as três membranas patenteadas e oferecidas comercialmente pela DOW, IMTEX E CMS, em nenhuma foi citada aplicação industrial e nem vida útil com clareza. Foram realizados os seguintes testes de operação, onde a membrana manteve sua performance:

- DOW: Não são citados testes de vida útil
- IMTEX: 45 dias
- CMS: 270 dias

## 5 Estudo de Caso

São raras as informações sobre custo de módulos de membrana para operação industrial. Entre as três empresas avaliadas, apenas a IMTEX forneceu material com avaliações financeiras de sua tecnologia, em seu trabalho Glenn Towe et al, (2017) mostram um estudo de caso de recuperação de olefinas em uma corrente de purga. Através do trabalho faremos uma comparação em CAPEX e OPEX com uma coluna de destilação.

No estudo de caso da empresa, é apresentada uma corrente com vazão de 300kg/hora de uma corrente com 90% de olefina (utilizaremos propeno como a olefina de nosso estudo de caso comparativo e propano como os 10% de parafina), pressão de aproximadamente 11,6 kg/cm<sup>2</sup> e recuperação de 95% das olefinas nos módulos de membrana, onde o CAPEX para processamento desta mesma corrente é de 1,5 milhão de dólares. Um ponto importante de ressaltar é que para módulos de membrana, a relação entre CAPEX x corrente processada é linear, já que para processar uma corrente duas vezes maior, será necessária uma área de membrana aproximadamente duas vezes maior, o que não se aplica para colunas de destilação, que possuem economia de escala. No CAPEX apresentado pela empresa estão incluídos trocadores de calor, vasos, compressores e outros equipamentos auxiliares necessários para a operação da membrana, a qual necessita que a carga seja previamente vaporizada para seu processamento.

Como não temos informação de operação da fracionadora de propeno, utilizaremos informações do trabalho de Normando José et al, (2000), onde a pressão de operação da fracionadora de propeno será de 16,8kg/cm<sup>2</sup>,  $\Delta P$  de operação de 1,1 kg/cm<sup>2</sup> (com base no trabalho de Suzana Fuchs et al, 2010), com 159 pratos valvulados, com 76% de eficiência. Com a pressão disponível já é possível a operação com a membrana, que precisa funcionar a no mínimo 11,6kg/cm<sup>2</sup>. Logo, para o cálculo de OPEX do sistema de membrana será considerada a energia necessária para vaporizar a mistura a ser processada e recompressão devido a perdas de carga na membrana de 5 e 10kg/cm<sup>2</sup> (o valor é uma premissa do nosso estudo para cálculo do OPEX, nenhum dos trabalhos abordados avalia a perda de carga nos módulos de membrana, todavia sabemos que a perda de carga é alta).

Avaliaremos CAPEX e OPEX de três diferentes vazões para a fracionadora de propeno: 300kg/hora, 3000kg/hora e 30000kg/hora (vazão de uma fracionadora industrial, segundo Normando José et al, 2000). Para tal, será utilizado o simulador de processos Aspen Plus 10, tanto para avaliação do CAPEX quanto avaliação do OPEX.

### 5.1 Modelagem no ASPEN PLUS v10

Utilizando o software Aspen Plus v10, foi simulada uma fracionadora de propeno, visando avaliar o CAPEX e OPEX necessários para o processamento de determinadas vazões. Para todas as simulações foram utilizados o modelo termodinâmico Soave-Redlich-Kwong (SRK) para cálculo de propriedades, devido as pressões moderadas e mistura de hidrocarbonetos, em concordância com o assistente de escolha de método termodinâmico que o próprio software possui. A Figura 22 mostra os equipamentos utilizados para simular as fracionadoras de propeno e a Figura 23 mostra os equipamentos utilizados para simular o sistema de membranas.

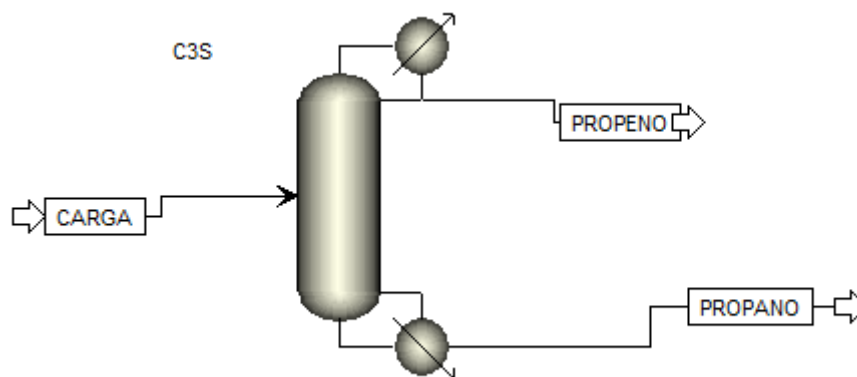


Figura 22: Esquema utilizado para simular as fracionadoras de propeno no ASPEN [retirado de simulação no Aspen Plus]

#### 5.1.1 Simulações Fracionadora de Propeno

Para simular as fracionadoras de propeno, foram utilizadas condições de uma fracionadora industrial, retiradas do trabalho de Normando Jesus et al, (2000):



- I. Carga com composição mássica de 90% propeno e 10% propano, pressão de 16,8kg/cm<sup>2</sup>, líquido saturado (não é necessária inputar a temperatura, já que foi dada fração de vapor e pressão).
- II. Fracionadoras operando a 16,8kg/cm<sup>2</sup>, com diferença de pressão entre topo e fundo de 1,1kg/cm<sup>2</sup>, 159 pratos com eficiência de 76%, o prato de carga foi obtido via o método de simulação *shortcut*, sendo o prato 78.
- III. Especificação de topo fixada em 99,5% de propeno, sendo a vazão de produto maximizada em torno desse ponto

A partir das condições estabelecidas, foi obtida a razão de refluxo de 3,8. Foram feitas simulações com vazões de alimentação de 300kg/hora (Caso 1), 3000kg/hora (Caso 2) e 30000kg/hora (Caso 3), os resultados obtidos seguem na Tabela 11:

	Unidade	Carga	Propano (fundo)	Propeno (topo)
Temperatura	Celsius	-	-90,85	-95,11
Fração de propeno	Fração molar	90	0,001	0,995
Fração de propano	Fração molar	10	0,999	0,005
Vazão mássica de propeno <b>Caso 1</b>	Kg/hora	268,71	0,001	268,709
Vazão mássica de propano <b>Caso 1</b>	Kg/hora	31,29	30,15	1,14
Vazão mássica de propeno <b>Caso 2</b>	Kg/hora	2687,1	0,01	2687,09
Vazão mássica de propano <b>Caso 2</b>	Kg/hora	312,9	301,5	11,4
Vazão mássica de propeno <b>Caso 3</b>	Kg/hora	26871	0,1	26870,9
Vazão mássica de propano <b>Caso 3</b>	Kg/hora	3129	3015	114

Tabela 11: Resultados das simulações das fracionadoras de Propeno para os diferentes casos. [Resultados Aspen Plus]

### 5.1.2 Avaliação e simulação dos módulos de membrana IMTEX

Para avaliar o consumo de utilidades pelos módulos de membrana e calcular o OPEX, foi feita uma simulação simplificada no Aspen Plus v10, como mostrada na Figura 23.

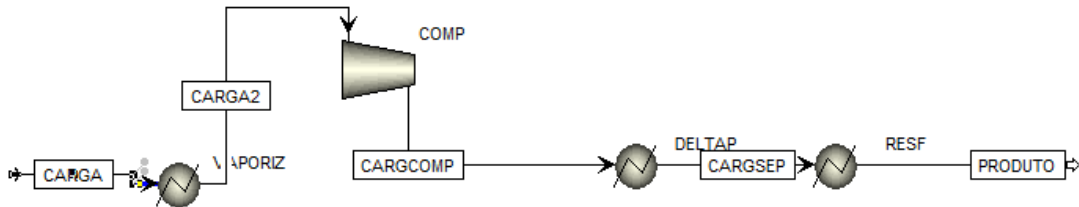


Figura 23 - Esquema utilizado para simular os módulos de membrana no ASPEN.

[retirado de simulação no Aspen Plus]

Nela, a carga líquida nas mesmas condições de alimentação das fracionadoras de propeno, é vaporizada no primeiro trocador de calor (nomeado Vaporiz) e comprimida (no compressor nomeado COMP). A compressão tem como função compensar a perda de carga futura, já que em nosso modelo, desejamos entregar as correntes de propeno e propano nas mesmas condições de temperatura e pressão de uma coluna de destilação, já que em um Cracker de eteno convencional essas correntes seriam utilizadas para integração energética. Essa corrente pressurizada passa então por um trocador de calor nomeado DeltaP, responsável por simular apenas a perda de carga adiabática que os módulos de membrana causariam (foram feitas simulações com perdas de 5 e 10kg/cm<sup>2</sup>). Por último, a corrente passa por um trocador de calor nomeado RESF, responsável por resfriar a corrente até a -95 celsius, sendo a temperatura de propeno produto da fracionadora de propeno, permitindo assim integração energética na planta idêntica a proporcionada por uma fracionadora de propeno.

Os módulos de membrana possuem performance levemente inferior a uma coluna de destilação, já que na tecnologia oferecida pela IMTEX ocorre recuperação de 95% de propeno da corrente, enquanto que uma coluna de destilação permite recuperações superiores. Detalhes como estes serão considerados no estudo de atratividade econômica. Na Tabela 12 seguem as informações das correntes de propeno produto e de propano após a passagem pelos módulos de membrana.

	Unidade	Carga	Propano	Propeno Produto
Temperatura	Celsius	-	-95	-95
Fração de propeno	Fração molar	90	0,310	0,995
Fração de propano	Fração molar	10	0,690	0,005
Vazão mássica <b>Caso 1</b>	Kg/hora	300	43,5	256,5
Vazão mássica <b>Caso 2</b>	Kg/hora	3000	435	2565
Vazão mássica <b>Caso 3</b>	Kg/hora	30000	4350	25650

Tabela 12 - Resultados das simulações dos módulos de membrana para os diferentes casos. [Resultados Aspen Plus]

## 5.2 Modelagem Econômica no Aspen Economic Analyzer v10

Uma vez realizadas as simulações no ASPEN, informações complementares como Diâmetro da coluna de destilação, utilidades, área de troca térmica para trocadores e condensadores, entre outras informações de projeto não citadas são obtidas no próprio simulador. Utilizando o software Aspen Economic Analyzer v10 somado as informações dos equipamentos obtidos nas simulações no ASPEN, é possível obter avaliações de CAPEX e OPEX dos equipamentos envolvidos nos diferentes casos de simulação, visando comparar a tecnologia de membranas da IMTEX frente a colunas de destilação convencionais para a separação propano/propeno.

### 5.2.1 Avaliação econômica da Fracionadora de Propeno

Antes dos resultados, é importante ressaltar que a precificação de uma fracionadora de propeno não é apropriada para baixas vazões. Para os casos 1 e 2, com vazões de carga de 300 e 3000kg/hora, não foi possível precificar a coluna. A justificativa, é que colunas para fracionamento de propano/propeno tem na ordem de 120 metros de altura, justificada pela quantidade necessária de pratos para a separação, que é grande devido a baixa diferença de volatilidade entre o propano e o propeno. Já o diâmetro da coluna, é ditado pela vazão a ser processada. Diâmetros muito pequenos com alturas muito grandes, resultam em colunas de construção impraticáveis, já que a mesma se torna insustentável, ventos fortes e chuvas seriam capazes de colapsar a estrutura de uma coluna muito fina. Além do risco de quebra, o preço se mantém

semelhante, já que a maior parte dos custos para colunas tão grandes são provenientes do bandejamento, da dificuldade de construção de uma única peça tão alta e montagem. Devido a tais fatores, para as vazões de 300 e 3000kg/hora foram avaliados os outros equipamentos e gastos com utilidade, considerando o CAPEX da coluna de destilação igual ao do Caso 3, onde o processamento é de 30000kg/hora.

Os resultados de CAPEX e OPEX obtidos nos diferentes casos pelo Economic Analyzer para fracionadoras de propeno seguem nas Tabelas 13 e 14.

Equipamento (custos de instalação inclusos)	Unidade (milhares)	Caso 1	Caso 2	Caso 3
Condensador da Fracionadora de Propeno	USD	33,7	656	3813
Refrervedor da fracionadora de Propeno	USD	69,5	88	201
Bomba de refluxo da Fracionadora de Propeno	USD	29,4	40	73
Torre de destilação (preço da coluna)	USD	5469	5469	5469
Valor total do CAPEX	USD	5601	6253	9556
CAPEX/vazão de carga processada por hora	USD/(kg/hora)	18,67	2,08	0,32

Tabela 13 - CAPEX de coluna de fracionamento de propeno para diferentes vazões, em milhares de dólares. [Resultados Aspen Economic Analyzer]

Utilidade	Caso 1		Caso 2		Caso 3	
	Taxa	Custo (USD/hora)	Taxa	Custo (USD/hora)	Taxa	Custo (USD/hora)
Eletricidade(kW)	1,29	0,1	11,6	0,9	97,1	7,52
Etileno Refrigerante (kLB/hora)	2,5	0,12	25,4	1,2	253,7	11,92
Vapor a 100 PSI de pressão (kLB/hora)	0,5	4	4,92	40	49,2	400,68
Valor total do OPEX/hora	-	4,22	-	42,1	-	420,12
Valor total do OPEX/ano	-	36.460,8	-	363.744	-	3.629.837

Tabela 14 - OPEX de coluna de fracionamento de propeno para diferentes vazões, em dólares/hora. [Resultados Aspen Economic Analyzer]

### 5.2.2 Avaliação econômica do Sistema de Membranas IMTEX

No caso da tecnologia de membranas oferecida pela empresa IMTEX, consideramos que os componentes mais custosos para o processo são: os módulos de membrana, o vaporizador de carga, o resfriador e o compressor. Demais equipamentos, como vasos, foram desconsiderados nessa avaliação, por terem preços pouco relevantes frente ao CAPEX total. É importante ressaltar que em seu material, a IMTEX não revela o custo dos módulos de membrana, sendo assim, enquanto o mesmo é proporcional a área de membrana requerida (ou seja, é linearmente proporcional a vazão processada), os outros equipamentos envolvidos no processo podem apresentar economia de escala. Para estimarmos o valor dos módulos, descontaremos do CAPEX apresentado para vazões de 300kg/hora (1,5 milhão de dólares, de acordo com a apresentação da empresa em I. Glenn Towe et al, 2017) o valor dos dois trocadores de calor e do compressor citados na simulação, com perda de carga de 10kg/cm<sup>2</sup>. Os valores de CAPEX e OPEX encontrados seguem nas Tabelas 15 e 16.

Caso	Unidade (milhares)	Caso 1		Caso 2		Caso 3	
Perda de Carga após passagem pelos módulos	-	5kg/cm <sup>2</sup>	10kg/cm <sup>2</sup>	5kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5kg/cm <sup>2</sup>	10kg/cm <sup>2</sup>
Equipamento	-	-	-	-	-	-	-
Vaporizador	USD	46,9	46,9	61,6	61,6	78,6	78,6
Resfriador	USD	72,4	72,4	91,4	91,4	209,6	209,6
Compressor	USD	587	620	679,5	707,2	879	916,4
Módulo Membrana	USD	793,7	760,7	7607	7607	76070	76070
Valor total CAPEX	USD	1500	1500	8439,5	8467,2	77237	77274
CAPEX/vazão de carga processada por hora	USD/(kg/hora)	5	5	2,813	2,822	2,574	2,575

Tabela 15 - CAPEX da tecnologia de membranas IMTEX para diferentes vazões, em milhares de dólares. [Resultados Aspen Economic Analyzer]

Caso	Unidade	Caso 1		Caso 2		Caso 3	
Perda de Carga após passagem pelos módulos	-	5kg/cm <sup>2</sup>	10kg/cm <sup>2</sup>	5kg/cm <sup>2</sup>	10 kg/cm <sup>2</sup>	5kg/cm <sup>2</sup>	10kg/cm <sup>2</sup>
Utilidade	-	-	-	-	-	-	-
Eletricidade	USD/h	4,18	4,57	5,25	5,85	15,85	21,75
Água de resfriamento	USD/h	0,004	0,006	0,04	0,06	0,4	0,62
Etileno Refrigerante	USD/h	0,041	0,042	0,407	0,41	4,079	4,14
Vapor de Aquecimento	USD/h	0,173	0,173	1,733	1,733	17,334	17,334
Valor total OPEX/hora	USD/h	4,4	4,8	7,4	8,0	37,7	43,8
Valor total OPEX/ano	USD/a	38.016	41.472	63.936	69.119	325.728	378.432

Tabela 16 - Custo com OPEX da tecnologia de membranas IMTEX para diferentes vazões de carga, em dólares/hora. [Resultados Aspen Economic Analyzer]

### 5.3 Discussão e comparação das avaliações econômicas

Uma vez obtidos os valores de CAPEX e OPEX para os diferentes casos, é possível avaliar se a alternativa de membranas é vantajosa em relação a destilação. Os dados de CAPEX e OPEX obtidos para destilação e membranas se encontram resumidos na Tabela 17:

<b>CAPEX</b>	Unidade ( milhares)	Caso 1	Caso 2	Caso 3
CAPEX total Fracionadora de Propeno	USD	5601	6253	9556
CAPEX Total Sistema de Membranas	USD	1500	8467,2	77274
<b>OPEX</b>				
OPEX anual Fracionadora de Propeno	USD/ano	36,5	363,7	3629
OPEX anual Sistema de Membranas	USD/ano	41,5	69,1	378,4
<b>CAPEX + 20 anos de OPEX</b>				
Fracionadora de Propeno	USD	6.322	13.527	82.136
Sistema de Membranas	USD	2.330	9.849	84.840

Tabela 17 - Comparação de CAPEX e OPEX entre o sistema de membranas e destilação para os casos estudados. [Resultados Aspen Economic Analyzer]

A Tabela 17 deixa claro que a tecnologia de membrana a longo prazo, para baixas vazões, apresenta grandes vantagens em relação a destilação, como nos casos 1 e 2. Para grandes vazões, como o Caso 3, apesar do custo operacional ser cerca de 10x menor em relação a destilação, o investimento inicial (CAPEX) é muito grande.

Além do alto investimento inicial, os módulos de membrana requerem manutenção, pois com o tempo as membranas sofrem modificação em sua estrutura, requerendo substituição, o que torna o processo mais custoso. Esse custo de manutenção não foi considerado nesse estudo devido a ausência dessa informação tanto na literatura quanto na apresentação da empresa, porém o mesmo justifica a adoção de sistema de destilação para vazões maiores, como no Caso 3.

## 6 Conclusões do estudo

Para a separação de olefinas de parafinas utilizando membranas, a literatura e setor privado apresentam praticamente unanimidade com relação ao uso de membranas de transporte facilitado, utilizando íon de prata como facilitador. Apesar de publicações na área já serem antigas, onde Winstein et al, (1938), publicam um trabalho na área, a tecnologia ainda demonstra algumas dificuldades que prejudicam sua viabilidade econômica. Sensibilidade a contaminantes, responsáveis pela desativação do íon facilitador, é vista como a principal barreira, já que a desativação do íon prejudica a performance da membrana, não permitindo a produção de olefina de alta pureza. Perante esse desafio, empresas como DOW, IMTEX e CMS vem trabalhando em tecnologia de membranas capazes de manter a performance por longos períodos, afirmando já possuírem tecnologia com aplicação comercial, apesar de atualmente não apontarem aplicações reais, apenas testes com empresas parceiras.

Como visto nos itens 5.2 e 5.3 desta tese, a tecnologia de membranas apresenta vantagens nítidas com relação a destilação para baixas vazões, apresentando menores custos com CAPEX e OPEX. A tecnologia mostra-se portanto uma excelente alternativa para aproveitamento de correntes com concentrações moderadas de olefina ou para pequenos aumentos de capacidade de uma planta, onde no nosso estudo avaliamos serem da ordem de 3000kg/hora de corrente processada, podendo variar com a tecnologia e corrente a ser processada.

Pode-se afirmar que a separação de parafinas e olefinas por membrana já se mostra viável do ponto de vista técnico, restando aguardar a validação econômica da tecnologia com parceiras reais. Segundo o autor Sanjeev Kapur et al, (2015), a tecnologia já deverá estar sendo utilizada comercialmente a partir do ano de 2030, sendo recomendado o acompanhamento da validação da tecnologia, que se mostra promissora.



## 7 Referências Bibliográficas

### Congressos AICHE

Stephen J. Stanley, Rashmi Shah, session 22, AICHE 1994

V.K. Verma, Christopher Philips, and Cong Dinh AICHE, Revamping Olefins Plant with Membrane Techonology – 1994\_22E

A. Al-Rabiah, K. Timmerhaus, and R. Noble Utilization of a Hybrid Membrane System in Olefin Production – AICHE 1996, 1996\_77d

R. Barchas and C. Wallsgrove, Selective Olefin Recovery: Facilitated Transport membranes for olefin separation – 1996\_77g

Mikhail Sorin, Etienne Ayotte-Sauvé, Yao Azoumah, Fernand Rheault, Alberto Alva Argaez, AN APPROACH TO TARGETING ENERGY EFFICIENCY IMPROVEMENT OF OLEFIN-PARAFFIN SEPARATION PROCESSES, 2007

Mark Brayden, William J. Koros, Liren Xu, Marcos Martinez Carbon Molecular Sieve Hollow Fiber Membranes for Olefin/Paraffin Separations – 2013\_140c

Ali A. Hamza, I. Glenn Towe, Majid Keyvani, Stable Facilitated Transport Membrane for Olefin/Paraffin – 2013\_140e, AICHE 2013

Dennis W. McCullough, Sanjeev Kapur, Petrochemical Techonology Trends: Looking Beyond The Short-Term Fix – 2015\_47b, AICHE 2015

Ali A. Hamza, Jeffrey Martin, Mohammed Barbouti, I. Glenn Towe, Continuous Olefin/Paraffin separation with PERMYLENETM facilitated transport membranes from IMTEX membranes CORP. – 2015\_207b, AICHE 2015

Sudip Majumdar, Yosuke Koizumi, Ken Loprete, Ken Pennisi, Stuart Nemser, Andy Feiring, Ning Shangguan, Hannah Murnen, Dan Lousenberg , , Olefin-Paraffin Separation with Customized Amorphous Fluoropolymer (CAF) Facilitated transport membranes, AICHE 2017

Mark Brayden, Liren Xu , Greg Barbay , William J. Koros, Impact of impurities on carbon molecular sieve membranes for application in olefins units - 2017\_124c, AICHE 2017

Yu-Han Chu, William J.Koros, David F. Yancey, Mark Brayden, Marcos Martinez, Liren Xu, , Iron-Containing Carbon molecular sieve membranes for advanced olefin/paraffin separations, AICHE 2017

I. Glenn Towe, The cost Effective Alternativa to Distillation for Olefin Purification and Extraction, 2017 (obtido no Fórum da AICHE, porém também pode ser obtino no site da empresa [www.imtexmembranes.com](http://www.imtexmembranes.com))

### **Literatura Geral**

Abdullah M. Aitani, Propylene Production, 2007 (disponível em [https://www.researchgate.net/publication/262379100\\_Propylene\\_Production](https://www.researchgate.net/publication/262379100_Propylene_Production))

Matar, S.; Hatch, L. Chemistry of Petrochemical Processes, 2nd Ed.; Gulf Professional Publishing: Boston, 2001

MAINTENTI, M.R.M., PINHO, A.R., KARAM, J.E.C., RAMOS, J.G.F., DUBOIS, A.M. Panorama da Integração Refino-Petroquímica na Petrobrás. In: Rio Oil&Gas, Rio de Janeiro, Brasil. Setembro, 2006.

Seader et al, SEPARATION PROCESS PRINCIPLES, Third Edition, 2013

Gaëlle Gourmelon, Global Plastic Production Rises, Recycling Lags, 2015 (disponível em [http://vitalsigns.worldwatch.org/sites/default/files/vital\\_signs\\_trend\\_plastic\\_full\\_pdf.pdf](http://vitalsigns.worldwatch.org/sites/default/files/vital_signs_trend_plastic_full_pdf.pdf))

Tao Ren\*, Martin Patel, Kornelis Blok, Olefins from conventional and heavy feedstocks: Energy use in steam cracking and alternative processes, 2004

Mark C. Porter, HANDBOOK OF INDUSTRIAL MEMBRANE TECHNOLOGY, 1990

HABERT, A. C., BORGES, C. P., NOBREGA R, Processos de Separação por Membranas, Série Escola Piloto em Engenharia Química, COPPE/UFRJ, Editora E-papers, 2006.

BAKER, R. W., Membrane Technology and Application. 2nd edition. The Atrium, Southern Gate, Chichester, England, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

Daniela Romão, Alberto Habert, Cristiano Piacsek, SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS DE POLIURETANO MODIFICADAS POR RETICULAÇÃO E POR INCORPORAÇÃO DE NANOPARTICULAS DE SÍLICA, 2012

<https://planetabiologia.com/transporte-ativo-tipos-exemplos-resumo/> acessado às 20:40 do dia 08/06/2018

H. C. Ferraz\*, L. T. Duarte, M. Di Luccio T. L. M. Alves, A. C. Habert and C. P. Borges, RECENT ACHIEVEMENTS IN FACILITATED TRANSPORT MEMBRANES FOR SEPARATION PROCESSES, 2007

Duarte, L.T., Ph.D. diss., Universidade Federal do Rio de Janeiro – Rio de Janeiro (2004).

Winstein, S., Lucas, H.J., The Coordination of Silver Ion With Unsaturated Compounds, J. Am. Chem. Soc., 60, 836 (1938)

Bennett, M.A., Olefin and Acetylene Complexes of Transition Metals, Chemical Reviews, 62, 611(1962)

M. Takht Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, Selective Transport of Propylene by Silver Ion Complex Through, 2010

Kang, Y. S., Park, H. Ch., Won, J. O., Hong, S. U., and Kwon, T. M., US Pat. 2001/0015334, Korea Institute of Science and Technology, (2001).

Marcos Fallanza, Alfredo Ortiz, Daniel Gorri, Inmaculada Ortiz , Experimental study of the separation of propane/propylene mixtures by supported ionic liquid membranes containing Ag<sup>+</sup>–RTILs as carrier, 2012

L. D. Pollo\*, L. T. Duarte, M. Anacleto, A. C. Habert and C. P. Borges POLYMERIC MEMBRANES CONTAINING SILVER SALTS FOR PROPYLENE/PROPANE SEPARATION, 2012

Rami Faiz, Marcos Fallanza, Inmaculada Ortiz, and K. Li, Separation of Olefin /Paraffin Gas Mixtures Using Ceramic Hollow Fiber Membrane Contactors, 2013

Marcos Fallanza, Alfredo Ortiz, Daniel Gorri, Inmaculada Ortiz, Polymer–ionic liquid composite membranes for propane/propylene separation by facilitated transport, 2013

Suzana Fuchs, Jorge Otávio Trierweiler, Vanessa Conz DESENVOLVIMENTO DE UMA ESTRATÉGIA DE CONTROLE PARA COLUNAS DE SEPARAÇÃO PROPENO-PROPANO, 2010  
(<https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/35205/000792998.pdf?sequence=1>)

Normando José Castro de Jesus, Rubens Maciel Filho, Marcelo Embiruçu de Souza, MODELAGEM E CONTROLE DE UMA SUPERFRACIONADORA INDUSTRIAL DE PROPENO, 2000