

DESCRIÇÃO  
DA  
PATENTE DE INVENÇÃO.

N.º 99 203

REQUERENTE: UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CORPORATION, americana (Estado de Delaware), industrial e comercial, com um escritório em 39 Old Ridgebury Road, Danbury Estado de Connecticut 06817-0001, Estados Unidos da América

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A SECAGEM DE AR OU A PURIFICAÇÃO DE OUTROS GASES MEDIANTE UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS PERMEÁVEIS E SISTEMA DE MEMBRANA PARA A SUA REALIZAÇÃO"

INVENTORES: RAVI PRASAD

Reivindicação do direito de prioridade no abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883,

nos Estados Unidos da América em 11 de Outubro de 1990 sob o Nº7-596,098

Wifama

2

R E S U M O

A invenção refere-se a um processo de secagem do ar ou a purificação de outros gases aperfeiçoada mediante utilização de membranas de fibras ocas em espiral. Para facilitar a permeação nos sistemas de membranas que possuem substratos adaptados para a obtenção de modelos de mistura radial e de passagem em contracorrente e uma corrente uniforme do gás sobre a superfície das membranas, utiliza-se de preferência em gás de purga em vez de gás produzido.

Antecedentes da Invenção

Campo da Invenção

A invenção refere-se à secagem de gases. Mais particularmente, ela refere-se a um processo de membrana e sistemas para a secagem aperfeiçoada de ar e outros gases.

*Wifama*

3

### Descrição da Técnica Anterior

As membranas permeáveis capazes de permearem selectivamente um componente de uma mistura gasosa são consideradas como um meio conveniente e potencialmente altamente vantajoso para obtenção de desejáveis separações de gases. Para a realização deste potencial em operações comerciais práticas, os sistemas de membranas devem poder obter um desejado grau de eficiência de processamento. Como se sabe que o vapor d'água e outros gases condensáveis, tal como dióxido de carbono, são altamente permeáveis em muitos materiais de membrana, a secagem de ar ou de outros gases é um significativa aplicação de membrana, e uma na qual é necessária uma aperfeiçoada eficácia de secagem para satisfazer os requisitos sempre crescentes da técnica.

É praticamente comum usar-se materiais de membrana na forma de uma multiplicidade de pequenas fibras ocas, arranjas de modo que o gás de alimentação pressurizado é exposto a uma grande área de superfície de membrana, com o seu componente que é selectivamente permeado através das fibras ocas, sendo removido como gás permeável de menor pressão. O gás não-permeável é recebido essencialmente no nível de pressão de permeação. Em tais operações, o gás de alimentação é geralmente feito passar sobre o lado de fora, ou lado de concha, das fibras ocas, enquanto o gás permeado é removido a partir dos furos de fibra, esta abordagem sendo referida como um padrão de fluxo "lado de fora-dentro". É também possível promover a passagem do gás de alimentação pressurizado para os furos das fibras, sendo o gás permeado removido do espaço de lado de concha exterior das fibras, isto é, um padrão de fluxo "dentro-fora". Ambos os padrões têm sido empregados na técnica em processos comerciais de permeação com membrana.

*Wifama*

4

Se o gás de alimentação de alta pressão e o gás permeado de menor pressão, separado pela membrana, estiverem numa condição estagnada ou de não-fluxo, a pressão parcial do componente mais permeável, por exemplo, água ou uma impureza no gás de alimentação a ser tratado, pode aproximar-se de um valor de equilíbrio comum sobre ambos os lados da membrana, e não haveria nenhuma permeação do componente mais permeável. Em operações práticas, por isso, é necessário que o gás de alimentação seja passado ao longo da membrana de fibra oca, no lado de furo ou lado de concha, de modo que a pressão parcial do componente mais permeável possa continuar a diminuir e sua separação do gás de alimentação continue a correr. Isto requer também que a corrente de permeado de menor pressão tenha uma pressão parcial progressivamente menor para o componente mais facilmente permeável. É bem conhecido na técnica que tais condições podem ser vantajosamente obtidas através da disposição das membranas permeáveis em módulos ou colunas dispostas de modo que a corrente de alimentação de maior pressão e a corrente de permeado de menor pressão são obrigadas a fluidirem em direções opostas. Tais operações são referidas genericamente como operações em contracorrente.

Em operações de secagem nas quais água ou qualquer impureza de uma natureza altamente permeável deve ser separada de ar ou doutra corrente de gás de alimentação, é também prática comum passar-se um gás seco ou isento de impureza sobre o lado de permeado de menor pressão da membrana, como um gás de purga, para facilitar a manutenção de um diferencial de pressão parcial, e resultante força de propulsão de permeação, através da membrana.

*Wifama*

5

Módulos de membrana empregando condições de fluxo em contracorrente e uma corrente de gás de purga têm sido usados para secagem de pequenas quantidades de ar para uso em laboratório ou instrumentos analíticos. Tais secadores de módulo de membrana são colunas desenhadas com quatro orifícios de gás, isto é, (1) um orifício para entrada do gás de alimentação, (2) um orifício de saída de gás produto não permeado, (3) um orifício para entrada do gás de purga e (4) um orifício de saída para o gás de purga e o gás permeado. Tais secadores empregam fibras ocas poliméricas homogêneas, tendo as fibras uma espessura suficiente para suportar a diferença de pressão desejada através da membrana. A taxa de permeação para tais membranas, expressa pela razão permeabilidade/espessura ( $P/t$ ), é antes pequena, mesmo com relação a gases de alta permeabilidade, devido à espessura requerida em tais membranas de material homogêneo. Como resultado, tais membranas de fibra oca homogêneas não são muito apropriadas para aplicações de secagem de gás comercial em grande escala.

A tecnologia de membranas é também conhecida na técnica, para secagem de gás e outras separações de fluidos, onde se empregam configurações de membrana diferentes das baseadas numa densidade homogênea ou uniforme de um único material de membrana. Assim, membranas de fibra oca compósita e assimétrica são disponíveis para desejáveis separações de fluidos. Membranas compostas compreendem uma fina camada ou revestimento de separação de um material de membrana semipermeável apropriado sobreposto a um substrato poroso. A fina camada de separação determina as características de separação da estrutura compósita, em que o substrato poroso proporciona um suporte físico para a camada de separação. As membranas assimétricas, por outro lado, são compostas por um único material de membrana permeável tendo, como distinção em relação às membranas ho-

mogeneas, uma região de pele densa semi-permeável, fina, que determina as características de separação da membrana, e uma região de suporte genericamente não-selectiva, porosa, menos densa, que serve, como o substracto poroso compósito, para evitar o colapso da região de pele fina sob pressão. Ambos os tipos de membranas de fibra oca não-homogénea, isto é, compósitos e assimétricas, têm proporções de permeabilidade/espessura relativamente altas, comparadas com aquelas de membranas homogéneas, em particular com relação à permeabilidade de gases condensáveis.

Para uso em operações comerciais práticas, estruturas de membranas dos tipos indicados acima são geralmente empregadas em montagens ou feixes de membrana que são tipicamente posicionados dentro de recintos para formação de módulos de membrana, o principal elemento de um sistema de membrana total. Um tal sistema de membranas compreende, em geral, um módulo de membrana, ou um certo número de tais módulos, dispostos para operação, tanto em paralelo como em série.

Quando se utiliza fibras ocas não-homogéneas para aplicações de separação de gases, a corrente de gás de alimentação de alta pressão é aplicada frequentemente para o lado da fibra oca de membrana, sobre o qual a porção de separação da membrana está posicionada, estando este dentro ou fora da fibra oca. Os gases que permeiam a camada ou pele de separação passam assim para a porção de substracto poroso da membrana e são removidos do lado de não separação da estrutura de membrana.

Os módulos de membrana de fibra oca têm sido geralmente fabricados de modo que, na vizinhança local de cada fibra oca individual, os padrões de fluxo se aproximam de fluxo trans-

*Wifama*

7

verso , embora o arranjo de fluxo total possa parecer ser em contracorrente. Em operação de fluxo transverso, a direção de fluxo de gás permeado sobre o lado permeado da membrana está em ângulos rectos em relação ao fluxo de gás de alimentação sobre o lado de alimentação da membrana. Por exemplo, quando a passagem de gás de alimentação está sobre o lado de fora das membranas de fibra oca, a direção de fluxo de gás permeado nos furos das fibras está genericamente em ângulos rectos para o fluxo de gás de alimentação sobre a superfície externa das fibras ocas. Da mesma maneira, na abordagem dentro-fora, na qual o gás de alimentação é passado através dos furos das fibras ocas, o gás permeado genericamente passa da superfície das fibras ocas numa direção genericamente em ângulos rectos à direção do fluxo de gás de alimentação dentro dos furos das fibras ocas e então, dentro da concha exterior, na direção dos meios de saída para o gás permeado. Tal tipo de fluxo transverso de padrão de fluxo é para ser distinguido de um padrão de fluxo de tipo de fluxo em contracorrente. Em tal padrão de fluxo em contracorrente, o gás de alimentação ou o gás permeado, dependendo do facto de se desejar uma operação dentro-fora ou fora-dentro, é obrigado a passar em fluxo em contracorrente ao longo da superfície exterior das fibras ocas paralelas à direção de gás permeado ou gás de alimentação nos furos das fibras ocas. O gás de alimentação sobre o exterior do feixe de fibras ocas, por exemplo, é obrigado a fluir paralelo a , em vez de em ângulo recto ao eixo central da fibra oca.

Nas operações de secagem de membrana do tipo descrito acima há uma tendência para ocorrer polarização de concentração através da porção de substracto da membrana e para operar sob características de permeação de fluxo transverso quando se utilizam as membranas compósitas ou assimétricas, opostas a

uma fibra de membrana homogênea, densa. Quando uma tal polarização de concentração ocorre numa extensão significativa através da porção de substracto da membrana, isto é, quando existe um gradiente de concentração através da dita porção de substracto, a força de accionamento através da fina camada de separação da membrana compósita através da fina porção de pele de uma membrana assimétrica é assim diminuída. Na ausência de tal polarização de concentração, o diferencial de pressão entre as correntes de gás de alimentação e de gás permeado sobre o lado oposto da membrana pode ser eficazmente utilizado para facilitar a desejada permeação selectiva de água a partir de ar de alimentação ou outra operação de secagem desejada. Neste sentido, é importante apreciar-se que, mesmo que a concentração de componente permeante fosse a mesma em ambos os lados do substracto, isto é, 0% de polarização de concentração, cuja condição é também algumas vezes referida como "mistura radial perfeita", mas sendo os padrões de fluxo através do feixe de membranas do tipo fluxo transversal, o resultado de permeação total pode ser consistente com o modelo matemático convencional para a permeação de fluxo transversal. Similarmente, se os padrões de fluxo dos feixes de membrana forem dispostos para operação em contracorrente, mas a morfologia de desenho de fibra for tal que uma polarização de concentração se forme inteiramente através do substracto, isto é, 100% de polarização de concentração, a performance total da membrana pode novamente ser consistente com o modelo para permeação de fluxo transversal e não para permeação em contracorrente. Os técnicos especialistas neste sector apreciarão que as operações, de permeação em contracorrente, nas quais se obtém um grau significativo de mistura radial, são geralmente convenientes e proporcionam maiores níveis de permeação do que as operações de permeação de fluxo transversal, como é confirmado pelos modelos matemáticos para os dois tipos de operação.

*Wifama* 9

Quando se efectuam as operações de secagem com membrana usando-se uma membrana de fibra densa homogénea conforme indicado acima obtém-se um nível significativo de contra corrente desejado, e tais membranas de fibra densa podem ser genericamente empregadas tanto com o uso de um gás de purga sobre o lado permeado, como indicado acima, como sem o gás de purga. No último caso, uma boa secagem requer uma operação em um corte de estágio relativamente alto, isto é, uma considerável quantidade do gás a ser secado tem de ser copermeada com a água, de modo a lavar a dita água do sistema de membrana na corrente de despejo. Tal operação não é apropriada quando se pretende uma alta alta recuperação de produto.

Será apreciado que a espessura de membrana de uma fibra densa é também a sua espessura de parede, que é muito grande em comparação à porção de pele de uma membrana assimétrica ou para a camada de separação de uma membrana compósita. Para uma fibra densa, é necessário ter-se uma grande espessura de parede para se obter uma significativa capacidade de pressão. Assim, fibras densas têm uma taxa de permeação muito baixa e requerem o uso de uma área de superfície muito grande para obtenção de uma secagem adequada em operações comerciais. Isto tende a ser uma desvantagem crítica em aplicações comerciais devido aos grandes custos associados com o provimento de tal área de membrana. Como notado acima, em contraste, as membranas assimétricas ou compósitas têm camadas de separação de membrana muito finas, com a sua porção de suporte mais porosa dando a resistência mecânica e suporte para a porção muito fina, que determina as características de separação da membrana. Muito menos área de superfície é requerida, por isso para as membranas assimétricas ou compósitas do que para as membranas homogéneas, densas.

*Wifama* 10

Embora as membranas densas não tenham tendência a provocar uma polarização de concentração através de sua superfície, possibilitando assim que tais membranas realizem uma permeação em contracorrente, ambas as membranas assimétricas e compósitas são submetidas a uma polarização de concentração e têm tendência a possuir características do fluxo de permeação de fluxo-transverso (isto é, permeação/tempo) nas suas aplicações práticas. Devido à permeabilidade inerentemente aperfeiçoada que se pode obter com o uso de membranas assimétricas ou compósitas, em vez de membranas densas, pode ser ainda desejável na técnica aperfeiçoar a capacidade operacional da membrana assimétrica e compósita para facilitar a obtenção dos benefícios de secagem de membrana e outras operações de separação em operações comerciais práticas.

Formação de modelo matemático para a análise de capacidade operacional de membrana é ilustrada em "Gas Separation by Parte I. Calculation Methods and Parametric Analysis", por C.Y. Pan e H.W. Habgood, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 56, Abril, 1978, 99 . 197-209. Utilizando-se tais técnicas de análise de formação de modelo matemático, C.Y. Pan conclui baseado numa análise de membranas assimétricas, que as ditas membranas sempre dão origem a operação de permeação do tipo fluxo transversal, independente do padrão de fluxo e a direção de fluxo das correntes de alimentação e de permeado. Tais conclusões, e as bases matemáticas para as mesmas, são mostradas em "Gas Separation by Permeators With High Flux Asymmetric Membranes", por C.Y. Pan no AIChE Journal, Volume 29, Nº 4, Julho, 1983, pp. 545-552.

Na base de tais análises, foi geralmente concluído que operações de separação de ar e de outros gases eram necessariamente operáveis na forma de fluxo transversal e que, para aper-

feição tais operações, a concepção de feixe de membranas deve ser um modelo que sirva para aperfeiçoar a citada operação de permeação de fluxo transverso. Da mesma maneira, muitos feixes de membranas são providos com uma multiplicidade de furos ao longo do comprimento longitudinal dos feixes para facilitar a realização de padrões de permeação de fluxo transverso. Como mencionado acima, mesmo que a morfologia do substracto fosse de modo a evitar a polarização de concentração sob tais circunstâncias, a capacidade operacional de membrana total obtida usando-se o referido modelo de feixe pode ser aquela consistente com o modelo matemático para permeação de fluxo transverso.

Foi mais recentemente observado na técnica que, ao contrário de tais perspectivas da técnica anterior, muitas membranas exibem um grau significativo de contracorrente em operação, com menos polarização de concentração do que tinha sido previsto. Assim, M. Sidhoum, W. Wengapta e K. K. Sirkar, em "Asymetric Cellulose Acetate Hollow Fibers: Studies in Gas Permeation", AIChE Journal, Volume 34, Nº 3, Março de 1988, pp. 417-425, referem-se ao citado modelo matemático anterior e à criação indicada de um padrão de permeação de fluxo transverso para membranas assimétricas (em contraste com o padrão para as membranas simétricas ou homogéneas menos desejáveis). Os autores revelaram que o padrão comportamental de tais membranas supostamente caracterizado por padrões de permeação de fluxo transverso não segue inteiramente o modelo para operação em fluxo transverso, mas antes seguiu o modelo de membrana homogénea ou seja, consistente com um comportamento de fluxo em contracorrente. Ao contrário de expectativas anteriores, por isso, muitas membranas assimétricas e compósitas, possuem, de facto, um grau significante de contracorrente. É altamente desejável na técnica, à luz deste entendimento evoluído, desen-

*Wifama*<sup>12</sup>

volver-se processos e sistemas de secagem de membrana e outros de separação de gases aperfeiçoados, para aperfeiçoar a permeação em contracorrente.

É um objectivo da invenção, portanto, prover um processo e sistema aperfeiçoados para secagem de membrana e outras aplicações de separação.

É um outro objectivo da invenção proporcionar um processo e sistema de separação de membrana de fibra oca, compósita ou assimétrica, possuindo um grau aperfeiçoado de capacidade de secagem.

É ainda um objectivo da invenção, obter um processo e sistema de membrana para minimização da área de superfície de membrana e perda de permeação de produto necessários para se obter um nível desejado de secagem ou separação similar.

Com estes e outros objectivos em mente, a invenção é a seguir descrita em detalhes, sendo as suas novas características especificamente apontadas nas reivindicações anexadas.

*Wifama*

13

### Súmario da Invenção

A secagem de ar e outras separações gasosas são realizadas empregando-se uma combinação geral de características de processamento e sistema, para membranas de fibra oca assimétrica ou compósita, de modo que se obtém a secagem ou outra purificação aperfeiçoada. Tais características incluem uma morfologia de substracto de membrana especificada para uma significante mistura radial, um padrão de fluxo em contracorrente ao longo das superfícies de permeado e não permeado da membrana, o uso de gás de purga e um arranjo de fibras ocas de modo a prover um fluxo uniforme de gás de alimentação através da superfície de membrana.

### Breve Descrição dos Desenhos

A invenção é ainda descrita com pormenores, com referência aos desenhos anexados, nos quais:

A Figura 1 é um diagrama de fluxo esquemático de um sistema de membrana empregado na prática da invenção, incluindo provisão para gás de purga sobre seu lado permeado; e

A Figura 2 é um diagrama ilustrando a relação do grau de padrão de fluxo em contracorrente através da membrana, com o factor de separação, morfologia de substracto, e taxa de permeação.

*Wifama* 14

Descrição Pormenorizada da Invenção

Os objectivos são alcançados através do emprego de sistemas de membrana de fibra oca, compreendendo membranas assimétricas ou compósitas, tendo uma morfologia de substracto que estabelece um grau significante de mistura radical através do substracto, junto com o uso de gás de purga, e padrões de fluxo de corrente de processo contracorrente, e um padrão de fluxo uniforme através da membrana. A operação dos sistemas de membrana de fibra oca desta maneira permite que a secagem ou outra purificação aperfeiçoada seja obtida em níveis de produto, isto é, gás não-permeado, desejavelmente altos. Tal operacionalidade de membrana seguirá, pelo menos parcialmente, o modelo matemático em contracorrente de operacionalidade da membrana, em vez do modelo de fluxo transversal do funcionamento da membrana era apropriado para as separações de gases, muitos modelos de módulo anteriores foram desenvolvidos para se obter sistemas de fluxo transversal. Outros modelos, que foram desenvolvidos para a produção de sistemas de fluxo global, eram em contracorrente, não obstante terem rendido padrões de fluxo transversal na vizinhança local de cada fibra oca. Ao contrário da prática anterior, a execução de permeação em contracorrente total de acordo com a invenção resulta na apreciável redução obtida na quantidade de gás produto valioso, por exemplo, azoto/oxigénio, perdida por copermeação na operação de fluxo transversal das membranas.

Será apreciado que os modelos matemáticos de contracorrente e fluxo transversal de funcionalidade da membrana podem ser calculados para qualquer material e configuração de membrana pelos peritos nesta técnica, nas bases de critérios de modelo estabelecidos, como indicado pela citada técnica anterior. A funcionalidade da membrana para qualquer sistema de membrana

*Wifama*

15

pode ser determinada por ensaios de rotina e comparada com os citados modelos matemáticos. Na prática da invenção de acordo com o modelo de contracorrente, o gás de purga de refluxo seco empregado sobre o lado permeado, de baixa pressão, da membrana é substituído pela copermeação de gás produto desejado a partir da corrente de alimentação (em operação de fluxo transverso) na remoção do vapor d'água, ou doutro gás permeado, da camada de separação de membrana muito elevada a força de propulsão para remoção de humidade ou impurezas. Isto não somente minimiza a perda de permeação de produto necessário para obtenção de um nível de secagem ou purificação desejado, mas minimiza a área de membrana requerida para obtenção de tal separação. Embora o uso de gás de purga para propósitos de secagem e semelhantes tenha sido recentemente apreciado com relação a operações comerciais práticas, o estado da técnica com relação a padrões de fluxo transverso vis-a-vis fluxo em contracorrente através da membrana, como discutido acima, tenha anteriormente contribuído para a falta de uma apreciação dos benefícios potenciais de um grau significativo de contracorrente da operacionalidade da membrana, ou de meios para aperfeiçoamento de tal contracorrente em operações comerciais práticas.

Na prática da invenção, portanto, a membrana empregada para secagem de ar ou de outros propósitos de purificação de gases permitirá a separação de gás aperfeiçoada em altos níveis de recuperação de produto (não-permeado) e exibirá um significativo grau de realização em contracorrente. Este parâmetro ou medida de operacionalidade é aqui definido, consistente com o estado da técnica conhecido, como o grau em que a operacionalidade da membrana se aproxima do modelo matemático de contracorrente para a membrana. Em 100% de contracorrente, a execução pela membrana pode ser idêntica àquela prevista pelo modelo de contracorrente. Em 0% de contracorrente, a dita exe-

*Wifama*

16

cução é idêntica ao modelo de fluxo transverso. O grau de contracorrente que se pode obter na prática da invenção será genericamente de pelo menos cerca de 20%, tipicamente cerca de 50% ou mais, e desejavelmente cerca de 80% ou acima, e tal grau relativamente alto de contracorrente de operacionalidade representa um avanço muito desejável na técnica de secagem com membrana. Neste aspecto, será entendido que os ditos graus de contracorrente, observados em qualquer aplicação particular, são submetidos a variação dependendo das condições totais pertencendo àquela aplicação, incluindo os aspectos particulares dos modelos matemáticos empregados para análise da operacionalidade da membrana. Por esta razão, o grau de contracorrente é um reflexo dos benefícios da invenção, mais do que uma limitação a ser empregada para se obter tais benefícios na prática da invenção.

Como indicado acima, uma secagem aperfeiçoada ou outra realização de purificação de gás é obtida através do emprego de (1) uma morfologia de substracto de membrana de modo que um grau significativo de mistura radial é obtido através da porção de substracto da membrana, junto com (2) um padrão de fluxo em contracorrente através das superfícies de permeado e não-permeado da membrana comprometendo porções de pele e substracto, isto é, fora da fibra e dentro de seu diâmetro interno, (3) o uso de gás de purga sobre o lado permeado da membrana, e (4) uma disposição das membranas de fibra oca de modo que se obtém um fluxo uniforme de gás através de ambos os lados de alimentação (não permeado) e permeado da membrana compreendendo a dita porção de pele (ou camada de separação em compósitos) e a dita porção de substracto. Esta nova combinação de características permite a obtenção de uma funcionalidade de membrana aperfeiçoada, com a indicada alta recuperação de gás produto desejado, como gás não-permeado.

As operações de purificação de gás com relação às quais a invenção é particularmente apropriada, por exemplo, a secagem de ar ou a separação de impurezas de correntes de alimentação, são aquelas nas quais o vapor d'água ou impurezas a serem separados têm uma alta selectividade de separação, em comparação, com aquela da corrente de alimentação a ser secada ou purificada. Assim, o componente de separação terá um factor de separação ou selectividade de pelo menos cerca de 15 com relação à corrente de alimentação a ser secada ou purificada. A invenção é particularmente apropriada para separações nas quais o componente de separação tem um factor de separação de cerca de 50 ou mais, mais particularmente, cerca de 100 ou mais, e especialmente onde o factor de separação é pelo menos de 1000 ou mais. A secagem de ar é um exemplo da última circunstância mencionada. As outras operações comerciais práticas, nas quais a prática da invenção é altamente desejável incluem, mas não são limitadas a, separação de CO<sub>2</sub> ou metano de azoto; de gases ácidos de correntes inertes, tais como azoto; e de amônio de azoto. Em todas estas formas de realização da invenção, a separação de gás perfeioada, com níveis de recuperação de produto desejavelmente altos, é indicativa de contracorrente significativa na funcionalidade da membrana.

Com referência à Figura 1 do desenho, um módulo permeador de membrana para secagem de gás, representado genericamente pelo numeral 1, compreende um feixe enrolado helicoidalmente 2 de fibras ocas compósitas, com um comprimento essencialmente uniforme. A camada de separação dos ditos compósitos é depositada sobre a superfície externa ou interna das fibras ocas porosas. O lado não-permeado 3, de alta pressão, da membrana será entendido ser, tanto o lado de diâmetro interno ou o lado de concha exterior das fibras ocas, como o lado 4 re-

presentando o outro lado permeado, de baixa pressão, das fibras ocas. Nos exemplos ilustrativos referidos abaixo, a camada de separação foi depositada sobre a superfície externa das fibras ocas, e o gás de alimentação de alta pressão foi aplicado ao lado de concha da membrana, isto é, para o lado sobre o qual a camada de separação foi depositada. O gás permeado, separado do gás de alimentação, é assim passado numa direcção fora-dentro, sendo o gás permeado retirado dos furos das fibras ocas. Uma corrente de gás de alimentação húmida 5 a ser secada foi introduzida no lado de alta pressão 3 da membrana, na sua extremidade de alimentação, e o gás produto secado 6 foi retirado a partir de sua extremidade oposta, ou de produto. Uma corrente de gás de purga seco 7 foi admitida no lado de baixa pressão 4 da membrana em sua extremidade de produto, e uma corrente de despejo carregada com humidade 8 foi retirada em baixa pressão, da extremidade oposta, ou extremidade de alimentação, da membrana. Usando-se um tal sistema de membranas, ou suas variações como aqui indicadas, secagem ou purificação de gás aperfeiçoada pode ser obtida na prática da invenção, quando a água ou outro componente de separação tem um factor de separação como indicado acima com relação à corrente de alimentação a ser secada ou purificada.

Como indicado acima, uma mistura radial perfeita poderia ocorrer, se a concentração do componente permeante fosse a mesma em ambos os lados do substracto, ou seja, sob 0% de polarização de concentração. O grau de mistura radial realmente obtido pode ser definido pela fórmula seguinte:

$$RM = \frac{y_{max} - y}{y_{max} - y_{diâmetro}}$$

*Wifama*

19

na qual:

$y_{max}$  significa a concentração no lado de permeado, de baixa pressão, da porção de substracto da membrana como computado pelo modelo de fluxo transversal do funcionamento de membrana;  $y$  significa a concentração real no lado de baixa pressão do substracto, e  $y_{di}$  diâmetro é a concentração no diâmetro interno da fibra. Quando não há mistura radial,  $y$  igualará  $y_{max}$ , e uma polarização de concentração existe através da superfície do substracto. Se a mistura radial perfeita fosse para ocorrer, e não houvesse polarização de concentração através do substracto,  $y$  pode igualar  $y_{di}$  de diâmetro interno.

A relação da dita mistura radial para a porosidade de substracto, o factor de separação (selectividade) de membranas de fibra oca compósitas representativas e a permeabilidade de fluxo para aplicações de secagem de ar foram desenvolvidos e estão registados na Figura 2 do desenho, para aplicações de secagem de ar. O termo "permeabilidade de fluxo" como aqui usado representa a proporção da permeabilidade para a espessura de água para aplicações de secagem de ar, ou de uma impureza em operações de purificação de gás, expressa em unidades de engenharia de  $ft^3/dia/psi/ft^2$ . A abcissa do dito gráfico da Figura 2 é a porosidade do substracto de membrana dividida pela dita permeabilidade de fluxo numa escala logarítmica. As curvas registadas ilustram o efeito de diferentes factores de separação, isto é, as selectividades de diferentes materiais de camada de separação para a dita aplicação de secagem de ar. Verificar-se-á que o efeito de apreciáveis diferenças no factor de separação é modesto, ficando as curvas para factores de separação de 50 a 1000 realmente bem perto. Para um grau significativo de mistura radial, isto é, acima de cerca de 10%, a porosidade de substracto dividida por  $P/T$  tem

de ser maior que cerca de 0,005. Para um alto grau de mistura radial, isto é, cerca de 80% ou mais estendendo-se para mistura radial aproximadamente completa, a porosidade de substracto dividida pela dita permeabilidade de fluxo tem de ser maior que cerca de 0,1, como se mostra na Figura 2. Os valores de permeabilidade de fluxo para água, nas ditas unidades de engenharia, irá variar genericamente entre cerca de 5 e cerca de 50. Da mesma maneira, a porosidade de substracto deve estar entre cerca de 0,5% e cerca de 5% ou mais, de modo a obter-se um alto grau de mistura radial, e cerca de 0,05% ou mais, para se obter um nível significativo de mistura radial, como indicado acima. Os citados intervalos entre os valores de porosidade de substracto serão entendidos como pertencendo não somente a aplicações de secagem de ar, mas também com relação a outras aplicações de purificação de gás. Embora tais valores tenham sido determinados com bases na utilização de substractos que têm uma porosidade uniforme, tais valores são também genericamente aplicáveis à porosidade média de substractos, tais como a região suporte de menor densidade de membranas assimétricas, ou substractos de membrana compósita exibindo um grau de assimetria, que tem uma porosidade de substracto graduada.

As curvas mostradas na Figura 2 foram determinadas com base no facto de o substracto ser posicionado sobre o lado de baixa pressão, isto é, de permeado do sistema de membrana de fibra oca. A obtenção de um alto grau de mistura radial pode, de facto, ser facilitada se o substracto estivesse sobre o lado de alta pressão, isto é, de não permeado do sistema de membrana de fibra oca. Em tais realizações, as curvas mostradas na Figura 2 podem ser deslocadas para a esquerda em proporção à razão alta pressão/baixa pressão através da membrana de fibra oca. Assim, é geralmente vantajoso, se as circunstâncias

*Wifama*

21

o permitirem, posicionar o substracto sobre o lado de alta pressão, isto é, o lado de alimentação, da membrana. Além disso, para se reduzir as quedas de pressão para as correntes de alta pressão e baixa pressão, é geralmente vantajoso passar a corrente de gás de alimentação de alta pressão através dos furos das membranas de fibra oca, enquanto a corrente de purga-permeada flui sobre o lado de concha da membrana, com a região de separação densa, fina, de uma membrana assimétrica e o revestimento de camada de separação fina de uma membrana compósita posicionados sobre o dito lado de concha da membrana.

Embora uma morfologia de substracto de membrana de modo a obter-se um grau significativo de mistura radial através do substracto seja importante para a obtenção de uma secagem aperfeiçoada ou outra realização de purificação de gás, tal obtenção, por si própria, não provê a referida realização aperfeiçoada. Entre outros factores necessários, identificados acima, está o provimento de modelos de fluxo em contracorrente através das superfícies permeadas e não-permeada da membrana. Tais padrões de fluxo em contracorrente podem ser criados através do encerramento de um feixe de fibras ocas dentro de uma barreira impermeável sobre sua superfície exterior longitudinal excepto para uma região de passagem de fluxo não-encerrada. A patente europeia EP 0 226 431, publicada em 24 de junho de 1987, mostra tal criação de modelo de fluxo em contracorrente, que permite que o gás de alimentação ou o gás permeado, dependendo da maneira desejada de operação, isto é, fluxo dentro-fora ou fora-dentro, passe em fluxo de contracorrente fora das fibras ocas, paralelamente à direção de fluxo de gás permeado ou gás de alimentação nos furos das fibras ocas. Por exemplo, o gás de alimentação sobre o exterior do feixe de fibras ocas é obrigado a fluir paralelamente a, em vez de ser em ângulo recto com, o eixo central do feixe de fibras. O material de bar-

*Wifama*

22

reira impermeável pode ser um embrulho de filme impermeável, por exemplo, polivinilideno ou semelhantes. Alternativamente, a barreira impermeável pode ser um material de revestimento impermeável, por exemplo, polissiloxano, aplicado a partir de um dissolvente inócuo, ou uma luva de contracção instalada sobre o feixe de membranas e contraída sobre o feixe. Um anel-0 ou outra barreira tal como uma gaxeta estruturada pode também ser posicionada entre o feixe de fibras ocas e a concha do módulo de membrana, ou a própria concha pode ser posicionada em proximidade do feixe de membranas de modo a formar a barreira desejada. A barreira impermeável, em tais realizações, encerra assim o feixe de fibras ocas, excepto para uma abertura ali existente, que permite a passagem de gás em aproximação ou afastamento do feixe, de modo que o fluido ao longo da superfície exterior de essencialmente todas as fibras ocas no feixe, numa direcção substancialmente paralela ao eixo do feixe de fibras ocas. O modelo de fluxo resultante é o de um fluxo em contracorrente da corrente de alimentação húmida (ar) e gás permeado, que compreende gás de purga junto com humidade ou impureza de gás que permite através do material de membrana.

O terceiro requisito para a operação aperfeiçoada de secagem de ar ou de purificação do gás da invenção é a utilização de gás de purga essencialmente seco sobre o lado permeado da membrana. Se o tipo de fluxo transverso de permeação for realizado, o uso de gás de purga não deverá ter nenhum efeito sobre a quantidade de secagem obtida. Em operações que têm um grau significativo de passagem em contracorrente, por outro lado, o gás de purga serve para facilitar a remoção de gás permeado, por exemplo, a humidade na aplicação de secagem de ar, a partir da superfície da membrana. O gás de purga permite que uma alta força de accionamento seja mantida através da membrana para sustentar a desejada remoção de humidade ou de impure-

*Wifama*

23

zas da corrente de alimentação. Esta característica da invenção total serve para minimizar a área de superfície de membrana requerida e a perda de permeação de produto desejado, por exemplo, ar seco, que de outro modo seria exigida para se obter um desejado nível de secagem ou de purificação. Será facilmente apreciado que é desejável minimizar a perda de produto azoto/oxigénio devido a copermeação dos referidos azoto/oxigénio de ar de alimentação, ou outro gás produto não-permeado desejado, na maior extensão possível. Por exemplo, é desejável manter a citada perda de produto, devida à copermeação, em menos de 1%, preferivelmente inferior a 0,5% do fluxo total de gás produto não-permeado a partir do sistema de membrana. Mais informações com relação aos requisitos de purga da invenção são providas no exemplo abaixo.

A quarta característica requerida na prática da invenção compreende um arranjo das membranas de fibra oca de modo que um fluxo uniforme de gás de alimentação, e de gás permeado, possa ser obtido através da superfície das membranas. De acordo com uma forma de realização desejável desta característica segundo a invenção, as membranas de fibras ocas são dispostas num cartucho de membrana de fibra oca enrolada helicoidalmente, que contém fibras ocas com comprimentos activos essencialmente uniformes. Tal enrolamento é conhecido na técnica desde a revelação feita na patente norte-americana de Coplan et al, US 4.631.128. Os peritos versados nesta técnica apreciarão que a pretendida distribuição de fluxo uniforme de gás através da superfície das fibras ocas não pode ser obtida simplesmente mediante a disposição das fibras ocas no cartucho de membrana com uma configuração paralela ou rectilínea, em vez da configuração de enrolamento helicoidal especial, referida acima. Assim, a configuração rectilínea de fibras ocas conterá, na prática, fibras ocas particulares dobradas segundo graus

*Wifama*

24

variáveis, de modo a impedir a desejada distribuição uniforme de fluxo. Será apreciado, entretanto, que outros meios menos economicamente desejáveis podem ser empregados para obtenção do referido fluxo uniforme de gás. Assim, é possível prover-se telas ou outros meios de restrição de fluxo, tais como defletores, que podem ser dispostos para obtenção do dito caminho de fluxo uniforme. As fibras ocas também podem ser dispostas numa forma traçada similar a corda, com o seu padrão estruturado que permite a obtenção do desejado fluxo uniforme de gás.

Será apreciado que várias mudanças e modificações podem ser feitas nos pormenores do objecto da invenção como aqui descrito, sem se afastar do âmbito da invenção conforme está estabelecido nas reivindicações anexadas. Assim, o material de membrana pode ser qualquer material apropriado capaz de selectivamente permear água ou uma impureza desejada ser removida de ar ou outra corrente gasosa em um nível de factor de separação apropriado. As membranas de fibras ocas compósitas são convenientemente preparadas usando-se uma polissulfona ou outros substractos desejados e uma camada de separação de etilcelulose, acetato de celulose ou outro material de membrana deste tipo. Membranas assimétricas constituídas por materiais tais como acetato de celulose, polissulfona e semelhantes também podem ser empregadas. Será apreciado, entretanto, que tais materiais são meramente representativos da variedade de materiais apropriados disponíveis na técnica que podem ser usados na prática da presente invenção, tanto como substracto ou material de camada de separação de membranas compósitas, ou como o material usado em forma assimétrica. As fibras ocas de tais materiais podem ser fiadas de acordo com os procedimentos bem conhecidos na técnica. Por exemplo, fibras ocas de polissulfona porosas, podem ser convenientemente fiadas a partir de uma

*Wifama*<sup>25</sup>

solução ternária de polissulfona, numa mistura conhecida de dissolvente, seguindo-se os procedimentos descritos por Cabasso et al, em "Composite Hollow Fiber Membranes", Journal of Applied Polymer Science, Volume 23, páginas 1509-1523. A técnica bem conhecida de tubo-em-tubo de jacto pode ser usada no referido procedimento de fiação, com água a cerca de 21°C, que é o meio de resfriamento rápido exterior nas fibras. O meio de resfriamento rápido no diâmetro interno da fibra é, convenientemente, ar. O resfriamento é seguido pela lavagem das fibras com água. Depois da lavagem as fibras ocas são secas a 30°C, pela passagem através de uma coluna de secagem de ar quente. Para a preparação de membranas compósitas, a fibra oca seca pode ser imediatamente revestida com uma solução de camada de separação apropriada, por exemplo, com uma solução de polímero de etilcelulose. Uma tal solução pode ser preparada pela dissolução de cerca de um por cento de etilcelulose em isopropanol e depois filtrada num filtro de vidro de 1,5 milimicron antes de aplicação à camada ou substracto de suporte de fibra oca de polissulfona. O substracto de fibra oca directa pode ser passado através da solução de revestimento filtrada contida num vaso de revestimento, sendo a fibra revestida seca num forno a ar, antes de ser enrolada num bobinador. A membrana compósita de fibra oca de polissulfona ilustrativa, assim preparada, tem desejavelmente uma espessura de revestimento muito fina, por exemplo, cerca de 0,2 microns ou menos. Tais membranas de fibras ocas compósitas, que utilizam triacetato de celulose como um material de membrana representativo, terá um factor de separação de cerca de 5,9 entre oxigénio e azoto e uma permeabilidade de fluxo para oxigénio de cerca de  $0.08 \text{ ft}^3/\text{ft}^2 \text{ psi dia}$ . As fibras ocas são usadas na construção de cartuchos permeadores com o enrolamento dos mesmos, sendo um ou mais cartuchos posicionados dentro de módulos de membrana adaptados para a passagem de gás de alimentação e gás de

*Wifama*

26

purga pelo menos e para a remoção separada de gás não-permeado e uma combinação de gás permeado e gás de purga dos mesmos. Os peritos versados nesta técnica apreciarão que o módulo de membrana empregado será um módulo de quatro-orifícios apropriados adaptado para a introdução de gás de alimentação e gás de purga e para a remoção separada das correntes de gás permeado-purga e gás não-permeado. Será também entendido que o gás de alimentação tanto pode ser passado para os furos das fibras ocas, para um fluxo dentro-fora, como para o lado de concha da membrana visando um fluxo fora-dentro.

Será entendido que a invenção possui uma variedade de aplicações comerciais práticas em adição à importante aplicação de secagem de ar aqui discutida. Assim, separações de gases tal como a rápida permeação do dióxido de carbono, do azoto ou metano, e a separação entre amônio e azoto constituem outros exemplos ilustrativos da prática da invenção.

A invenção é a seguir descrita com referência a exemplos particulares de sua prática. Tais exemplos deverão ser entendidos como ilustrativos da invenção e das suas vantagens, e não devem ser construídos como limitativos do âmbito da invenção conforme está estabelecido nas reivindicações anexadas.

*Wifama*

27

Exemplo 1

Neste exemplo utilizou-se um cartucho enrolado helicoidalmente tendo fibras com igual comprimento, sendo o cartucho dividido e o feixe de fibras cortado de modo que ambas as extremidades das fibras ficaram acessíveis ao fluxo de gás, e o módulo pode ser operado como um módulo de quatro-orifícios, como se mostra na Figura 1. A membrana de fibra oca empregada foi uma membrana compósita formada com a utilização de um substracto de fibra oca de polissulfona tendo uma camada de separação de etilcelulose revestida sobre o mesmo. As fibras ocas foram enroladas helicoidalmente de modo a terem iguais comprimentos activos. Um filme de polivinilideno impermeável foi colocado ao redor dos feixes de fibra oca para assegurar uma passagem em contracorrente de gás de alimentação e gás não-permeado sobre a superfície exterior das fibras ocas, isto é, paralelamente ao fluxo de gás permeado e gás de purga dentro dos diâmetros internos das fibras ocas sendo a membrana assim empregada com a utilização de um modelo de fluxo fora-dentro. Quando usadas para secagem por permeação, as correntes de ar de alimentação e não-permeado ou retido tinham pressão de cerca de  $10,5 \text{ Kgf/cm}^2$ , enquanto o gás permeado estava próximo da pressão atmosférica ou  $0 \text{ Kgf/cm}^2$ . Em tais condições, há uma apreciável permeação dos componentes de ar, isto é, oxigénio e azoto, assim como vapor d'água presente no ar de alimentação. Assim, uma alta permeação de gás produto valioso ocorreu de modo a obter-se a secagem desejada.

Para a permeação dos componentes principais de ar, realizaram-se ensaios usando ar de purga, estando as correntes de ar de purga e permeado numa pressão de cerca de  $10,4 \text{ Kgf/cm}^2$ , de modo que somente um diferencial de pressão de  $0,0703 \text{ Kgf/cm}^2$  existiu através da membrana. O fluxo de não-permeado foi

*Wifama*

28

variado entre 21 e 85 NCFH, mas mesmo nas taxas de fluxo mais baixas, o corte de estágio de ar de secagem foi somente de 2%. O fluxo de ar de purga foi também variado, e utilizaram-se analisadores para medição das concentrações de vapor d'água nas correntes de alimentação, não-permeado, purga e despejo de permeado. O teor de humidade medido na corrente de alimentação variou somente levemente e foi, em média, de 1073 ppm. O teor de água de vapor de purga essencialmente seco variou entre cerca de 0,85 e cerca de 1,50 ppm, sendo a média de cerca de 1,29 ppm. A proporção entre a permeabilidade da água e a do oxigênio, isto é o factor de separação, para água e oxigênio foi superior a 100 para o material de membrana usado, sendo muito maior o factor de separação para água e azoto. Constatou-se que o valor  $P/t$  eficaz para água está compreendido entre 4 e 8 nas citadas unidades de engenharia acima referidas. A porosidade de substracto de polissulfona estava no intervalo entre 0,5% e cerca de 1%.

Efectuaram-se muitos ensaios num período de três meses. Porque as concentrações abordam estado estável lentamente, os dados que se seguem representam ensaios realizados durante pelo menos 20 horas, ou mesmo várias centenas de horas. Os resultados são mostrados na Tabela I abaixo.

*Wifama*

Tabela I

<u>Fluxo de Alimentação (NCFH)</u>	<u>Razão de Limpeza</u>	<u>Água Não- Permeada (ppm)</u>	<u>% de Remoção de Água</u>
23	0,02	1075,0	13,31
24	1,02	53,80	95,37
	1,73	1,48	99,86
21	1,27	4,97	99,57
	1,66	2,05	99,81
44	1,10	32,85	96,91
	1,23	14,98	98,61
	1,70	1,38	99,86
65	1,15	38,40	96,24
	1,25	14,10	98,62
	1,71	1,38	98,87

Como usada acima, a proporção de limpeza é a razão de purga dividida pela razão de pressão da menor pressão sobre o lado permeado da membrana, para a maior pressão sobre o lado não-permeado da mesma, isto é,  $CR = \text{razão de purga} + (P \text{ baixa} / P \text{ alta})$ . A razão de purga como aqui usada é a razão do fluxo de purga volumétrico STP para o fluxo de produto volumétrico STP. STP, como aqui usado, refere-se à condição padrão de 0°C e uma atmosfera de pressão atmosférica. Os resultados demonstram que, usando-se gás de purga e empregando-se uma razão de limpeza maior que um, pode-se obter uma remoção aproximadamente completa do teor de água da corrente de alimentação sob as condições totais da invenção. Será entendido que tais condições incluem como discutido acima e como empregado no exemplo, uma morfologia de substracto de membrana de modo a obter-se um grau significativo de mistura radial através da porção de substracto da membrana, um modelo de fluxo em contracorrente da membrana, e um sistema de membranas de fibras ocas de modo a obter-se um fluxo uniforme de gás através da membrana. Se se deseja-se menos do que a remoção aproximadamente completa de água (ou impureza), será entendido que uma razão de limpeza de menos que um pode ser empregada, como numa aplicação de secagem parcial. Assim, razões de limpeza de cerca de 0,9 podem ser convenientemente empregadas, sendo as razões mesmo menores que cerca de 0,6 ou 0,5 apropriadas para certas aplicações.

No primeiro ensaio, nenhum gás de purga foi empregado, e o mecanismo operável foi um de limpeza tipo permeação em vez de limpeza tipo purga. Como resultado, a quantidade de água removida foi pequena, sendo somente cerca de 13% da água removida pelo efeito da permeação de oxigénio e azoto no ar de alimentação. Em todas as outros ensaios, baseado na limpeza do tipo purga, removeu-se mais de 95% da água, dependendo o grau

*Wifanus* 31

de secagem ou purificação da razão de limpeza empregada. Com uma razão de limpeza de 1,7 , mais de 99% da água são removidos pela corrente de despejo-purga, e a corrente de não-permeado é quase tão seca como o ar seco usado para a corrente de purga. Deve-se notar que estes resultados, altamente desejáveis para limpeza tipo purga, foram obtidos com somente uma quantidade negligível de perda de gás produto, a qual foi menos que 2% em todos os casos. O teor de água medido da corrente de despejo permitiu que se fizesse um balanço de massa de água, o que confirmou que essencialmente toda a água no ar de alimentação estava sendo removida na corrente de despejo. Deve ser notado que, no caso de a membrana ter sido operada na forma de fluxo transverso, o gás de purga não teria tido um efeito sobre a quantidade de secagem, e tal secagem podia não ter sido obtida por, e às custas de, permeação de oxigênio e azoto a partir da operação de secagem do ar de alimentação.

*Wifama*

Exemplo 2

O módulo de membrana usado neste exemplo foi semelhante àquele usado no Exemplo 1, excepto em que as fibras ocas usadas foram especificamente preparadas usando-se um revestimento muito espesso do material de etilcelulose. Aumentando-se muito a espessura da membrana, a permeabilidade de fluxo de oxigênio e azoto foi muito reduzida. Esta membrana mais espessa permitiu o uso de um diferencial de pressão mais típico através da membrana, sem a permeação de quantidades significantes de ar. O vapor d'água, por outro lado, tem uma permeabilidade tão grande que ele possui uma alta taxa de transporte, mesmo através da membrana mais espessa. Surpreendentemente, verificou-se que o valor P/t eficaz de água é de 3-5 unidades de engenharia, o qual não é muito menor que os valores encontrados no Exemplo 1. Isto implica que outros impedimentos ao transporte de água, tais como, talvez, a condensação capilar, foram operativos no Exemplo 1. O material de substracto foi igual ao utilizado no Exemplo 1, a porosidade de substracto foi a mesma, isto é, 0,5-1%, e as outras características da invenção foram iguais às da forma de realização do Exemplo 1.

As operações de ensaio do Exemplo 2 foram conduzidas de acordo com o diagrama de fluxo da Figura 1, sendo as correntes de alimentação de alta pressão e de não-permeado em 8,0 Kgf / cm<sup>2</sup>, e sendo as correntes de purga de baixa pressão e de permeado de 1,0 Kgf / cm<sup>2</sup>, isto é, pressão atmosférica. Constatou-se que o corte de estágio de ar seco foi de cerca de 2%. A corrente de ar de alimentação teve um teor de humidade de cerca de 3000 ppm, e o ar essencialmente seco usado para propósitos de purga teve um teor de humidade de 2,7 ppm. Os resultados de tais testes são mostrados na Tabela II abaixo.

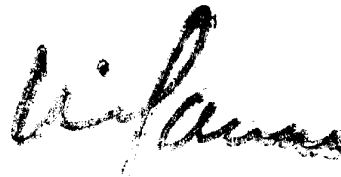
Tabela 2

<u>Fluxo de Alimentação</u> <u>(NCFH)</u>	<u>Razão de</u> <u>Limpeza</u>	<u>Água Não-Permeada</u> <u>(ppm)</u>	<u>% de Remoção</u> <u>de Água</u>
21.2	0,18	2619,0	16,00
21.2	1,17	51,1	98,42
	1,56	5,38	99,84
	1,95	3,69	99,87
42.4	1,17	121,8	96,36
	1,56	21,96	99,30
	1,95	11,46	99,64
63.6	1,17	188,0	93,51
	1,56	66,06	97,92
	1,95	19,80	99,45
84.8	1,17	258,0	91,29
	1,56	128,9	95,03
	1,95	34,2	99,00

*Wifama*

Tais resultados demonstram que se pode obter uma remoção aproximadamente completa de água do ar, sob condições de diferencial de pressão mais práticas, onde o fluxo de purga é somente uma fração do fluxo de produto. No primeiro ensaio mostrado, não se usou essencialmente nenhuma purga. Como mostrado pela razão de limpeza de somente 18%, a purga que ocorreu resultou da copermeação de oxigênio e azoto. Verificar-se-á que os resultados são pobres, com 16% de remoção de água, novamente estabelecendo que a copermeação dos componentes de ar sozinha não é suficiente para se obter a desejada remoção de água para uma satisfatória secagem de ar. Em contraste com a citada secagem deficiente do tipo permeação, os outros ensaios, com razões de limpeza maiores que a unidade, obtiveram geralmente uma remoção aproximadamente completa do teor de água do ar de alimentação. Em tais exemplos, entende-se que as razões de limpeza resultam da divisão da razão (fluxo de purga/fluxo de produto) pela razão (pressão menor/pressão maior). É de notar que um fluxo de purga, constituindo somente uma fração do fluxo de produto, não obstante provê uma razão de limpeza acima da unidade nas condições de diferencial de pressão aumentado, em comparação com as do Exemplo 1.

Perante os resultados na Tabela II, ver-se-á que o grau de secagem ou outra purificação, que depende do uso de gás de purga em uma razão de limpeza relativamente alta em combinação com as outras características da invenção, é também influenciado pela quantidade de gás processada em qualquer aplicação particular, sendo a dita quantidade expressa pela taxa de fluxo de alimentação. Deve ser entendido que, em operações comerciais práticas, graus de purificação um pouco variáveis, nos altos níveis totais comparados a operações de limpeza de fluxo transversal ou permeação, podem ser obtidos através do ajuste dos valores relativos da taxa de fluxo de alimentação,



a razão de limpeza e/ou a taxa de fluxo de gás de purga. Em qualquer caso, com altos valores da razão de limpeza, tal como em excesso de 1 para uma secagem aproximadamente completa, o teor de água do ar, ou o teor de impureza de um gás, pode ser reduzido para valores muito baixos, com uma perda negligenciável de gás produto, para propósitos de limpeza de permeação.

Em ambos os exemplos acima, o fluxo de ar de alimentação foi fora-dentro, e a porção de separação da membrana estava sobre as superfícies exteriores das fibras. Será entendido que resultados similares ou melhores podem genericamente ser obtidos usando-se um padrão de fluxo dentro-fora, onde o gás de alimentação é passado nos diâmetros internos das membranas de fibras ocas. Nestas últimas realizações, a camada de separação de membranas compósita, ou a pele densa, fina, de membranas assimétricas, está tipicamente posicionada no lado de concha exterior da membrana.

Embora os exemplos se refiram à secagem de ar usando-se uma corrente de ar seco como gás de purga, será apreciado que a corrente de alimentação não precisa ser ar, mas pode ser qualquer gás com uma permeabilidade relativamente baixa em relação à água ou uma impureza a ser removida sob as condições de operação aplicáveis. Assim, uma corrente de gás de processo valiosa, disponível numa instalação industrial, pode ser secada usando-se ar seco como uma corrente de purga.

Embora tenha sido destacado que a corrente de alimentação pode ser secada com perda muito pequena de gás produto, podem existir circunstâncias, tal como a dita secagem de ar, onde pode ser desejável usar-se gás produto, com ou sem subsequente tratamento, como uma fonte de gás de purga. Em sistemas de separação de ar criogênicas, por exemplo, é comum ter-se cor-

rentes assim chamadas de despejo, secas, disponíveis, que podem servir como uma fonte de gás de purga para um sistema de separação de gás de membrana, tal como um sacador de ar de membrana, operado de acordo com esta invenção, para secar ar de alimentação passando para o sistema criogênico. Uma variedade de outras combinações, nas quais a operação de secagem de ar ou outra purificação de gás da invenção pode ser integrada com correntes de gás seco a partir de outras operações industriais, tornar-se-ão aparentes para os peritos nesta técnica, e ainda poderão aperfeiçoar os benefícios totais da invenção. Será entendido que a habilidade, na prática da invenção, para usar qualquer corrente de purga seca, cuja permeabilidade seja muito menor do que aquela do componente de permeação rápida (por exemplo, água), é uma vantagem chave da presente invenção, que não é de outro modo exequível usando-se o estado da técnica anterior, por exemplo, secagem do tipo permeação.

As membranas permeáveis são capazes de obter separações de gases altamente desejáveis com um alto grau de eficiência e simplicidade de processo, com manutenção e conveniência mínimas. Secagem de ar e outras purificações de gases são uma aplicação importante e desejável da tecnologia de membranas, particularmente a vantajosa tecnologia de membrana de fibra oca com a qual se relaciona o objecto da invenção. Mediante a obtenção duma secagem aperfeiçoada do ar ou de outras correntes de processamento, usando-se membranas de fibra oca ten características de área de superfície desejáveis, e através da obtenção da desejada separação de gás com mínima perda de gás produto, devido à necessária copermeação em várias abordagens da técnica anterior, a invenção proporciona um avanço altamente valioso no campo de membranas, um que ainda estende a utilidade prática de sistemas de membranas para a satisfa-

*Wifama*

37

ção das necessidades sempre crescentes de uma ampla variedade de aplicações industriais.



## R E I V I N D I C A Ç Õ E S:

la. Processo de secagem de ar e purificação de outros gases mediante utilização de uma membrana permeável, caracterizado pelo facto de compreender as seguintes operações que consistem em

(a) fazer passar uma corrente de gás de alimentação contendo uma impureza, se pretende eliminar através de um sistema de membrana permeável capaz de selectivamente permear à citada impureza, que possuindo a referida impureza um factor de separação no referido sistema de pelo menos cerca de 15 em relação à referida corrente de alimentação e/ou aos seus componentes, compreendendo o citado sistema uma membrana compósita ou uma membrana assimétrica que tem um substrato ou uma região menos densa com uma porosidade superior a cerca de 0,05% para conseguir atingir um valor significativo do grau de mistura radial através da mencionada porção de substrato da membrana;

(b) proporcionar meios montados no lado exterior da referida membrana para estabelecer um modelo de passagem em contracorrente através das superfícies permeáveis e não permeáveis da membrana compreendendo a referida parte do substrato e uma película ou camada de separação da citada membrana de forma que o referido sistema de membranas compreende membranas de fibras ocas de forma a obter-se um caudal de passagem de gás essencialmente uniforme através dos lados de alimentação e de permeação da membrana que

39  
*Wifama*

compreende a mencionada porção de substrato e uma película ou camada de separação da referida membrana;

(c) fazer passar gás de purga no lado permeado da membrana, em que o gás de purga facilita a permeação e a eliminação da citada impureza através da membrana, sendo o mencionado gás de purga empregado numa proporção de limpeza de pelo menos cerca de 0,5, sendo a referida proporção de limpeza igual ao quociente entre a velocidade da corrente volumétrica do gás de purga medida nas condições normais de pressão e temperatura e velocidade da corrente volumétrica medida nas condições normais de pressão e temperatura do produto do gás não permeado, dividido pelo quociente entre a pressão no lado do gás permeado sob baixa pressão da membrana e a pressão no lado de alimentação, com alta pressão, da membrana;

(d) remover o gás não permeado do sistema de membrana, o qual constitui o gás produzido pretendido; e

(e) separadamente remover o gás de purga e o referido gás permeado do sistema de membrana, de forma a que a desejada purificação seja reforçada, com uma elevada recuperação do gás não permeado que constitui o produto tendo o sistema de membrana um grau significativo de realização em contracorrente, sendo o gás de purga substituído pelo gás de produto desejado da copermeação para facilitar a permeação da impureza e a sua remoção da superfície da membrana, mantendo-se assim a força propulsora que provoca a passagem da referida impureza através da citada membrana.

2a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a citada proporção de limpeza estar compreendida entre cerca de 0,6 e cerca de 1,7.

*Wifama*

3a. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de a referida proporção de limpeza ser superior à unidade.

4a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a referida impureza possuir um factor de separação superior a cerca de 100 em relação à mencionada corrente de alimentação.

5a. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de a citada impureza ter um factor de separação superior a cerca de 1000 em relação à citada corrente de alimentação e aos seus componentes.

6a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o citado gás de alimentação compreender ar, sendo a impureza constituída por água e a referida purificação compreender a secagem do ar.

7a. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo facto de a mencionada água possuir um factor de separação superior a 1000 em relação ao ar de alimentação e aos seus componentes, oxigénio e azoto.

8a. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo facto de a referida proporção de limpeza ser superior à unidade, sendo a referida água quase totalmente removida do citado ar obtido como produto.

9a. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de as citadas fibras ocas serem enroladas em espiral, sendo o seu comprimento operacional



essencialmente uniforme, facilitando assim a passagem do gás através da superfície da membrana.

10a. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo facto de os citados meios para estabelecer um modelo de passagem em contracorrente pelas superfícies da membrana compreenderem uma barreira impermeável que envolve a membrana ao longo da sua superfície longitudinal exterior.

11a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de a mencionada porosidade do substrato ser superior a 0,5%.

12a. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de a referida porosidade do substrato estar compreendida entre cerca de 0,5% e cerca de 5% ou mais.

13a. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o citado gás de alimentação compreender ar, a referida impureza compreender água, o mencionado gás de purga ser essencialmente seco, a proporção de limpeza ser superior à unidade, as referidas fibras ocas serem enroladas em espiral e terem um comprimento operacional essencialmente uniforme, e as mencionadas fibras ocas serem encerradas numa barreira impermeável ao longo da sua face longitudinal exterior.

14a. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo facto de a mencionada porosidade de substrato ser superior a 0,5%.

*Wifama*

15a. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo facto de a citada porosidade de substrato estar compreendida entre cerca de 0,5% e cerca de 5% ou mais.

16a. Sistema de membrana para purificação reforçada duma corrente de gás de alimentação, caracterizado pelo facto de compreender:

- (a) meios de condução para a passagem duma corrente de gás de alimentação contendo uma impureza que deve ser removida da citada corrente, até um sistema de membrana permeável;
- (b) sistema de membrana permeável adaptada para receber o referido gás de alimentação, sendo o referido sistema capaz de permear selectivamente a citada impureza, sendo o material do referido sistema de membrana tal que a impureza possui um factor de separação no referido sistema igual a pelo menos cerca de 15 em relação à referida corrente de alimentação e/ou aos seus componentes, compreendendo o citado sistema de membrana uma membrana compósito ou uma membrana assimétrica tendo um substrato ou uma região menos densa com uma porosidade superior a cerca de 0,05% para conseguir atingir um grau significativo de mistura radial através da parte de substrato da membrana, e compreendendo a referida membrana compósita ou assimétrica membranas de fibras ocas dispostas de modo a obter um caudal essencialmente uniforme de gás através da membrana que compreende a citada porção de substrato e uma película ou camada de separação;
- (c) meios instalados no lado exterior da referida membrana para estabelecer um modelo de passagem em contracorrente através das superfícies de permeação e de não permeação da membrana, que compreendem a referida porção do substrato e



uma porção da película ou da camada de separação da citada membrana;

(d) meios de conduta para proporcionar gás de purga no lado do permeado da membrana, de forma a obter uma proporção de limpeza igual a, pelo menos, cerca de 0,5, sendo a referida proporção de limpeza igual à proporção entre a velocidade da corrente volumétrica do gás de purga medida nas condições normais de pressão e temperatura e a velocidade da corrente volumétrica do produto não-permeado, medido nas condições normais de pressão e temperatura dividida pela proporção entre a pressão no lado do produto permeado de baixa pressão da membrana e a pressão no lado de alimentação, sob alta pressão, da membrana;

(e) meios para remover o gás não permeado do sistema de membrana que constitui o gás pretendido; e

(f) meios separados para remover o gás de purga e o citado gás permeado do sistema de membrana, de forma que o sistema de membrana serve para reforçar a pretendida purificação, com elevada recuperação do gás não permeado, possuindo o sistema de membrana um grau significativo de realização em contracorrente, com o gás de purga a substituir gás de produto desejado da copermeação a facilitar a permeação de impureza e a sua remoção da superfície da membrana, mantendo-se assim a força propulsora para a passagem da impureza através da membrana.

17a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o referido material de membrana ser tal que a impureza possui um factor de separação superior a cerca de 100 em relação à corrente de alimentação.

44  
*Wifama*

18a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo facto de o citado factor de separação ser maior do que cerca de 1000.

19a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de os referidos meios de conduta do gás de purga serem tais que proporcionam uma proporção de limpeza compreendida entre cerca de 0,6 e cerca de 1,7.

20a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo facto de a referida proporção de purificação ser maior do que a unidade.

21a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de as mencionadas fibras ocas serem enroladas em espiral, sendo o seu comprimento operacional essencialmente uniforme, facilitando assim a referida corrente de gás essencialmente uniforme através dos dois lados da membrana compreendendo a referida porção de substrato e uma sua porção da película ou de camada de separação que se pretende facilitar.

22a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de os referidos meios para estabelecer um modelo de passagem em contracorrente através da superfície da membrana compreenderem uma barreira impermeável que encerra a membrana ao longo da sua superfície longitudinal exterior.

23a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de a mencionada porosidade superficial ser maior que 0,5%.



24a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de a referida porosidade superficial estar compreendida entre cerca de 0,5% e cerca de 5% ou mais.

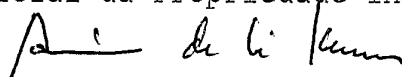
25a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de compreender um sistema de membrana compósita.

26a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 25, caracterizado pelo facto de o mencionado substrato compreender polissulfonas.

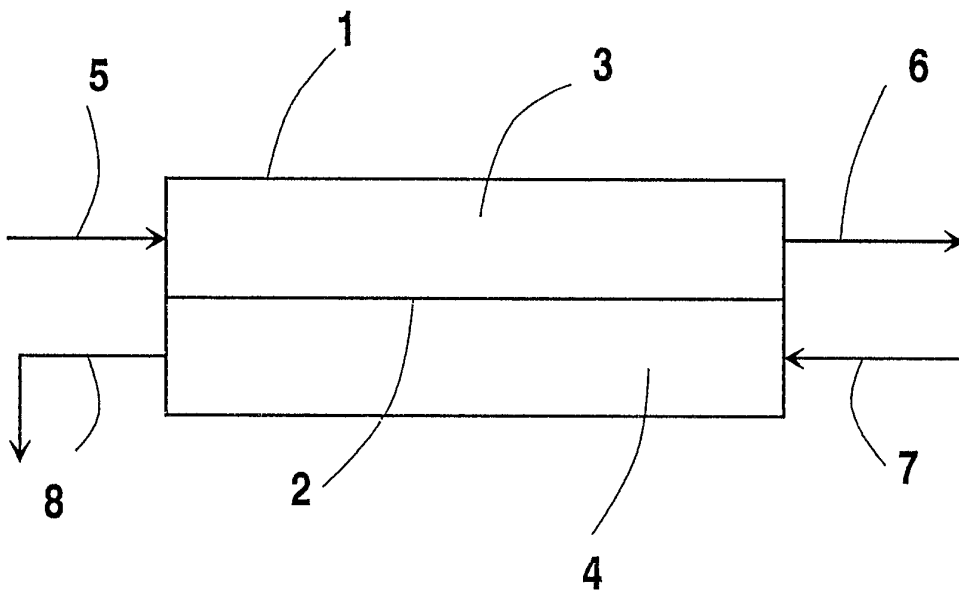
27a. Sistema de membrana de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de compreender um sistema de membrana assimétrica.

Lisboa, 10 de Outubro de 1991

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



**Américo da Silva Carvalho**  
Agente Oficial da Propriedade Industrial  
Rua Marquês de Fronteira, N.º 127 - 2.º  
1000 LISBOA Tels. 3877373-3877458



***Fig. 1***

Fig. 2

