

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ENGENHARIA DE ENERGIA

Estudo Termodinâmico do Processo Criogênico de Separação do Biogás

por

Guilherme Chenet Dal Ri

Monografia apresentada à Comissão de Graduação do Curso de Engenharia de Energia da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Bacharel em Engenharia de Energia.

Porto Alegre, 19 de Fevereiro de 2024



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE ENERGIA

ESTUDO TERMODINÂMICO DO PROCESSO CRIOGÊNICO DE
PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

por

Guilherme Chenet Dal Ri

ESTA MONOGRAFIA FOI JULGADA ADEQUADA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
BACHAREL EM ENGENHARIA DE ENERGIA.
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELA BANCA EXAMINADORA

Prof. Roberto Leborgne
Coordenador do Curso de Engenharia de Energia

Orientador: Andrés Armando Mendiburu Zevallos

Banca examinadora:

Prof Andrés Armando Mendiburu Zevallos – DEMEC / UFRGS

Prof. Fernando Pereira – DEMEC / UFRGS

Prof. Volnei Borges – DEMEC / UFRGS

Porto Alegre, 19 de fevereiro, 2024

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José e Edenice, pelo suporte desde o berço até o momento presente, pelos valores e princípios repassados e pela estrutura familiar que me permitiu desde cedo ter educação de qualidade, alimentação farta e saúde plena, essenciais para superação de todos os percalços da vida, entre eles, o ingresso na UFRGS.

À minha irmã, Ana Júlia, por desde cedo ter trazido o elemento da disputa e competitividade em minhas experiências, que me preparou para o que está fora; pela sinceridade e pragmatismo em suas críticas e, principalmente, por ter servido como principal exemplo e inspiração para que eu almejasse estudar na UFRGS e fosse atrás do meu espaço.

A meus companheiros de pré-vestibular, Bruno B., Bruno C., Rafael C. e Leonardo M., por terem participado ativamente do ano de cursinho/terceirão, cuja companhia nos estudos serviu de motivação e descontração, o que foi de grande ajuda para ir atrás da aprovação no vestibular da UFRGS.

Aos meus companheiros do curso, José M. Z., Lorenzo F., Felipe R., Luisa D., Matheus H., pela parceria, alegrias e tristezas, em diversos momentos, desde os caminhos do Campus Vale, até as aventuras da Renova Jr., até as provas diurno-noturnas de Circuitos I e II, até ao apoio remoto no período de Pandemia. Acima de tudo, por terem sido minhas principais inspirações em momentos distintos do curso.

Ao meu grande amigo, antigo colega da Renova Jr. e parceiro de aventuras Klaus Folz, pelos momentos de descontração, debates (des)necessários e ensinamentos sobre ciência e sobre a vida. Pela sua lealdade e pela paciência em ter me mostrado o caminho para o aprendizado, me fazendo compreender que o conhecimento sempre está disponível para quem procura.

Aos meus grandes amigos, Raffael R. e Marcellus F., pelos momentos vividos dentro e fora da universidade. Por estarem presentes nos períodos de dificuldade com a mesma frequência que nos momentos de calma e por servirem de inspiração como pessoas e profissionais de elite.

Aos Professores Silvio D. e Dietrich W., por terem sido incansáveis em seu apoio para que eu pudesse estudar fora em meio à pandemia de 2020.

Aos meus grandes amigos Philippe D., Anke B. e Heiner P., por terem me recebido no intercâmbio de braços abertos, dividindo os melhores momentos desse período, me ensinado a língua alemã na prática e terem sido extremamente pacientes em diversos momentos, sempre me incentivando a buscar mais, demonstrando o valor de uma verdadeira amizade.

Ao meu Professor Orientador e de Bolsa de Iniciação Científica, Andrés A. M. Zevallos, por me instigar a pensar fora da caixa e servir como inspiração, por sua mentalidade e astúcia, ao abordar problemas de engenharia.

Aos professores do curso e às suas diferentes personalidades, que me permitiram aprender a agir com flexibilidade e me adaptar frente aos desafios de cada semestre, servindo como um bom treino para a vida real.

Ao Estado Brasileiro, por ter me proporcionado a oportunidade de ter um ensino de qualidade e gratuito, apesar das dificuldades.

À vida e suas surpresas.

CHENET DAL RI, G. **Estudo Termodinâmico do Processo Criogênico de Purificação de Biogás**. 2024. 19. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024

RESUMO

O biogás, composto por 30-50% CO_2 e 50-70% de CH_4 pode atender diversas aplicações após ser purificado, fato que torna este combustível atrativo frente à meta internacional de descarbonização. Diferentes concentrações de CH_4 implicam em diferentes possibilidades de aplicação. A concentração de CO_2 influencia o custo energético de purificação e varia, de modo geral, de acordo com o tipo de substrato (biomassa) que originou o combustível. O objetivo desse TCC é analisar o processo termodinâmico da separação criogênica de biogás, desde a alimentação com biogás *in natura* até a entrada na unidade de destilação, considerando o biogás como uma mistura binária de $CO_2 - CH_4$. Para uma entrada de 1000 N m^3/h de biogás *in natura*, tomando 40% de CO_2 como concentração de referência. Para a análise termodinâmica, foram realizadas simulações no software Engineering Equation Solver (EES). Os principais indicadores de performance calculados são o consumo de energia, eficiência energética. É realizada uma análise de sensibilidade que busca compreender como a variação dos principais parâmetros adotados – temperatura ambiente, rendimento elétrico, eficiência dos compressores e trocadores de calor – afetam o desempenho do processo e perdas de metano na geração. Os resultados indicam uma eficiência energética geral de 93,5% para o processo. As perdas de metano podem atingir até 17%, dependendo da configuração adotada, fator que reforça a importância do uso de trocadores de calor para redução do consumo de energia elétrica total.

PALAVRAS-CHAVE: Biogás. Análise Termodinâmica. Separação Criogênica.

CHENET DAL RI, G. **Thermodynamic Study of the Cryogenic Purification Process of Biogas.** 2024. 26. Monografia (Trabalho de Conclusão do Curso em Engenharia de Energia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2024.

ABSTRACT

Biogas, consisting of 30-50% CO_2 and 50-70% CH_4 , can serve various purposes following purification, rendering it an appealing fuel in the context of international decarbonization efforts. Different concentrations of CH_4 entail diverse potential applications. The concentration factor impacts the energy expenditure for purification and generally fluctuates based on the type of substrate (biomass) from which the fuel is derived. This thesis aims to scrutinize the thermodynamic process of cryogenic biogas separation, spanning from the introduction of raw biogas to its entrance into the distillation unit, considering biogas as a binary CO_2 - CH_4 mixture. Assuming 40% CO_2 as the benchmark concentration, the analysis encompasses 1000 N m³/h of raw biogas input. Thermodynamic evaluations were conducted through simulations utilizing the Engineering Equation Solver (EES) software. The primary performance metrics computed include energy consumption and efficiency. A sensitivity analysis is performed to elucidate how variations in key parameters — ambient temperature, electrical efficiency, compressor efficiency, and heat exchanger efficiency — affect process performance. The results indicate an overall energy efficiency of 93.5% for the process. Methane losses can reach up to 17%, depending on the adopted configuration, a factor that reinforces the importance of using heat exchangers to reduce overall power consumption.

KEYWORDS: Biogas, Thermodynamic Analysis, Cryogenic Separation.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	5
1. INTRODUÇÃO	7
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	8
2.1 Tecnologias de Separação	8
2.2 Equilíbrio de Fases da Mistura Binária CO₂-CH₄	11
2.3 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Binária	12
2.4 Balanço de Massa e de Energia.....	14
3. METODOLOGIA	18
3.1 Definição do Problema.....	18
3.2 Balanço de Massa e de Energia.....	19
3.3 Indicadores de Desempenho e Análise de Sensibilidade	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 Análise de Sensibilidade	22
5. CONCLUSÃO	26

LISTA DE SÍMBOLOS

CO_2	Dióxido de Carbono
CH_4	Metano
\bar{h}_i^o	Entalpia molar de um Gás Ideal Puro
$\Delta \bar{h}_{mix}$	Variação de entalpia de uma mistura
\bar{h}	Entalpia de uma mistura
y_i	Fração molar de um gás puro
\bar{h}_i	Entalpia molar de um gás puro
T	Temperatura
P	Pressão
\bar{h}_{dep}	Afastamento de entalpia
R	Constante ideal dos gases
Z_i	Fator de compressibilidade de um gás puro
Z	Fator de compressibilidade de uma mistura
v_{crit}	Volume crítico
\dot{W}_s	Trabalho isentrópico do compressor
\dot{n}	Vazão molar
h_{in}	Entalpia de entrada
$h_{out,s}$	Entalpia isentrópica de saída
h_{out}	Entalpia de saída
η_c	Eficiência Isentrópica
\dot{W}_c	Trabalho do compressor
ΔT_c	Variação de temperatura na extremidade fria
ΔT_h	Variação de temperatura na extremidade quente
\dot{Q}	Calor recuperado pelo trocador de calor
$C_{p,h}$	Calor específico médio da corrente quente
$C_{p,c}$	Calor específico médio da corrente fria
$\dot{Q}_{rec,h}$	Taxa de calor recuperado pela extremidade quente
\dot{Q}_{max}	Máxima taxa de calor recuperável
η_{min}	Porcentagem teórica mínima de energia não recuperada
η_{perdas}	Porcentagem teórica de energia não recuperada
ΔT_{max}	Máxima variação de temperatura

ϵ	Eficácia do trocador de calor
δT_c	Varição de temperatura adimensional da corrente fria
δT_h	Varição de temperatura adimensional da corrente quente

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda por energia e alimentos, tanto em países desenvolvidos quanto em desenvolvimento, impulsiona a busca por fontes alternativas de energia técnico-economicamente viáveis (Smith et al., 2022). A Conferência de Estocolmo de 1972, que antecedeu a crise do petróleo em 1973, foi a primeira conferência mundial a tornar o meio ambiente um assunto de relevância (ONU, 2023). Desde então, as nações tem se mobilizado individual e coletivamente rumo a um mundo mais descarbonizado. O objetivo internacional de neutralidade de emissões de carbono implica que combustíveis fósseis não podem mais assumir um papel expressivo na oferta de energia no longo prazo (Mertins et al., 2023).

O Brasil, apesar de apresentar uma matriz elétrica considerada limpa (83% renovável), conta com 52% da matriz energética oriunda de fontes não-renováveis (BEN, 2023). Isso se dá principalmente pelo setor de transportes de cargas e pessoas, que representa 33% do consumo de energia no país e é majoritariamente atendido por combustíveis fósseis. Nos últimos anos, a frota brasileira tem sido descarbonizada, principalmente pelo uso do etanol e do biodiesel. Em 2013, 16,5% do consumo de energia do setor de transportes era renovável. Em 2023, 21,5%. As principais opções para substituição dos combustíveis fósseis incluem a eletrólise da água com base na geração de eletricidade a partir de fontes renováveis para produzir hidrogênio verde e o desenvolvimento de combustíveis neutros em CO_2 , como o biometano (Mertins et al., 2023).

A biomassa e os respectivos produtos da sua digestão anaeróbia possuem grande disponibilidade em território nacional. Facilidade para seu despacho, custo energético atrativo e pegada de carbono praticamente neutra são as características principais do biogás gerado a partir desta fonte renovável. Nesse contexto, a digestão anaeróbia de substratos orgânicos surge como uma solução promissora. A biomassa apresenta uma diversidade de aplicações (Lin et al., 2017), a depender do tratamento do gás. Se purificado e separado do dióxido de carbono (CO_2) pode ser utilizado como combustível veicular, bem como injetado na rede de gás natural nacional, desde que atenda às especificações exigidas

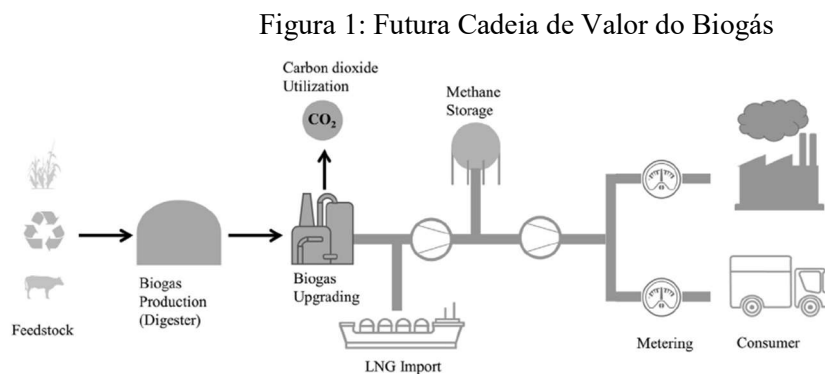
A composição do biogás varia de acordo com a matéria-prima utilizada. O metano representa de 50% a 70% do volume total, enquanto o dióxido de carbono compreende cerca de 30% a 50%. Podem estar presentes outros gases, como nitrogênio, oxigênio e traços de compostos sulfurados (Coelho, 2019). Este processo tem como subproduto um recurso de alto valor agregado: o digestato. Com uma alta proporção de nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), é utilizado como biofertilizante orgânico, com múltiplas aplicações. Esse processo contribui para o tratamento de resíduos orgânicos - que, de outra forma, seriam depositados em aterros sanitários e similares. Esterco de bovinos e suínos, resíduos orgânicos residenciais, resíduos sólidos urbanos (RSU) e outros compostos orgânicos são exemplos comuns (Coelho, 2019).

O aproveitamento da digestão anaeróbia da biomassa é especialmente relevante pelo aspecto de desenvolvimento energético e de infraestrutura do Brasil. Em 15 de abril de 2022, o governo federal publicou o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (Planares), cujo objetivo é terminar com os lixões e aterros controlados em 2 anos. Redirecionar os resíduos produzidos no Brasil e outros países considerados emergentes pode desempenhar um papel fundamental para o cumprimento das metas governamentais, contribuindo para a redução da emissão de gases de efeito estufa provenientes desses resíduos, auxiliando na mitigação das mudanças climáticas e solucionando o problema dos lixões e aterros sanitários. O país também é um dos maiores produtores de alimentos e carne animal do mundo, indicando um grande potencial para produção de biogás a partir de biomassa advinda do setor agropecuário.

Tratando de liderança tecnológica no setor, destacam-se Alemanha, Dinamarca, Suécia, Holanda e Suíça. Essas nações têm investido significativamente em pesquisa, desenvolvimento e implementação de tecnologias avançadas voltadas para a produção, purificação e utilização eficiente do biogás através de políticas favoráveis, incentivos financeiros e uma infraestrutura bem estabelecida, fatores que têm impulsionado o crescimento do setor e a adoção de práticas mais sustentáveis no âmbito energético (Bundesministerium für Wirtschaft und Energie, 2016).

Embora a produção de biogás em escala industrial seja tecnicamente viável, há desafios a serem superados. O estudo da purificação do biogás desempenha um papel relevante e é realizada por dois motivos principais: aprimorar o poder calorífico do biogás e atender aos requisitos específicos para diferentes

aplicações. O "tratamento completo" engloba a remoção significativa de CO_2 , vapor d'água e outros gases presentes em menor concentração no biogás. Dependendo do processo de purificação adotado e concentração volumétrica do produto final, diferentes demandas podem ser atendidas. A Figura 1 apresenta a futura cadeia de valor do Biogás (Mertins et. Al, 2019).



Fonte: Mertins et al. (2023)

Muitos métodos ainda estão em fase de maturação e enfrentam desafios como a estabilidade dos solventes e a alta demanda energética para remoção do CO_2 (Xu et al., 2016). A captura de CO_2 por separação criogênica é considerado um método de separação único. Baseado em compressão, resfriamento e expansão, com métodos bem consolidados, tem como produtos de saída biometano e CO_2 líquido com alto grau de pureza. A alta concentração de dióxido de carbono na saída de captura torna o processo especialmente atrativo, uma vez que o CO_2 por si só apresenta alto valor agregado e uso comercial.

O objetivo desse TCC é analisar o processo termodinâmico da separação criogênica de biogás, desde a alimentação com biogás *in natura* até a entrada na unidade de destilação, considerando o biogás como uma mistura binária de $CO_2 - CH_4$. Os objetivos específicos são a estimativa do custo energético de compressão da mistura, o calor recuperado no processo, a eficiência energética do processo e a realização de uma análise de sensibilidade que busca compreender como a variação dos principais parâmetros adotados – temperatura ambiente, rendimento elétrico, eficiência dos compressores e trocadores de calor – afetam o desempenho do processo como um todo.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta Seção são apresentadas informações fundamentais para a compreensão das técnicas de separação, são eles as tecnologias de separação existentes, os diagramas termodinâmicos, suas condições operacionais de temperatura e pressão, bem como indicadores de performance relevantes. Ao final são apresentados os principais resultados encontrados em estudos referentes a processos de separação.

2.1 Tecnologias de Separação

Nesta subseção é apresentada uma revisão bibliográfica referente às tecnologias de separação. O biogás pode ser aprimorado para remover o CO_2 principalmente a partir de seis tecnologias: separação criogênica, separação por membrana, lavagem física orgânica, lavagem química, adsorção por oscilação de pressão e lavagem com alta pressão de água. Essas tecnologias são baseadas em quatro técnicas principais: absorção, adsorção, membrana e criogenia (Bauer *et al.*, 2013). A Tabela 1 apresenta de forma resumida as principais tecnologias, suas vantagens e desvantagens.

Tabela 1 - Tecnologias de Purificação de Biogás

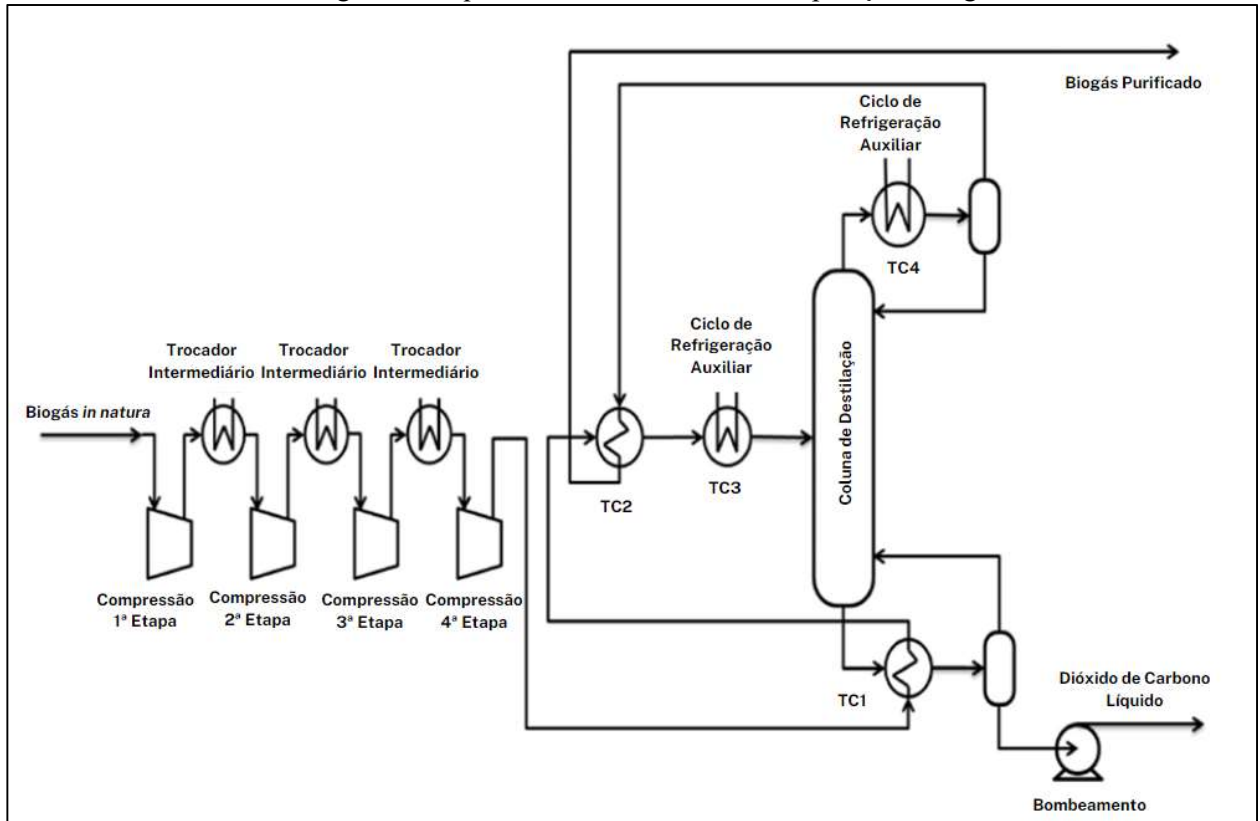
Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Absorção (lavagem com água)	Alta eficiência (>97% CH_4) Simultânea remoção de H_2S	Investimento e operação caros
Absorção (solvente orgânico-polietilenoglicol)	Alta eficiência (>97% CH_4) Remoção simultânea de componentes orgânicos, H_2S , H_3 , HCN e H_2O	Custo de energia: 0,21 kWh m^3 de gás
Absorção química (Aminas)	Operação barata, regenerativa, mais CO_2 dissolvido por unidade de volume em comparação com a água	Operação difícil
PSA/VSA (peneiras moleculares de carbono, peneiras moleculares de zeólita, alumina silicatos)	Altamente eficiente (95–98% CH_4) Remoção de H_2S , baixo consumo de energia: alta pressão, mas regenerativo, técnica compacta, também para pequenas capacidades	Operação incompleta ao remover/evacuar (necessita de fervura), redução da operação ao diluir o polietilenoglicol com água
Tecnologia de membrana (Gás/gás ou gás/líquido)	Remoção de H_2S e H_2O , construção simples, operação simples, alta confiabilidade, tratamento de pequenos fluxos de gás sem aumento proporcional de custos	
Separação criogênica	90–98% CH_4 pode ser alcançado, CH_4 com alta pureza, baixo custo extra de energia para obter biometano líquido (LBM)	Investimento e operação caros CO_2 pode permanecer no CH_4 , alto consumo de energia necessário para resfriamento.

FONTE: Adaptado de (Awe et al., 2016)

A captura de CO_2 envolvendo a separação criogênica possui tecnologia consolidada e é considerada promissora para a remoção do CO_2 , pela capacidade de produzir CO_2 líquido, que pode ser utilizado em tecnologias que requerem CO_2 puro (p. ex. gaseificação de bebidas) e pela alta concentração de metano atingida. O princípio básico deste processo é aproveitar o menor ponto de liquefação do CO_2 em relação ao do CH_4 para realizar a captura de CO_2 . O custo energético pode ser considerável (Xu et. al, 2016), se a unidade de separação não for projetada adequadamente. Em um projeto adequado, a captura criogênica de CO_2 pode requerer 30% menos energia em comparação com outras tecnologias convencionais (Babar et. al, 2019).

O diagrama de fluxo da unidade de separação criogênica avaliada por Yousef et. al (2016) é apresentado na Figura 2. Os símbolos TC1, TC2, TC3 e TC4 se referem aos trocadores de calor cuja energia advém dos produtos finais da coluna de destilação (dióxido de carbono e biometano a baixas temperaturas) ou dos ciclos de refrigeração auxiliar, que utilizam energia elétrica. Essa unidade tem a característica de remover calor do processo a partir dos produtos finais da coluna de destilação, aproveitando as baixas temperaturas dos mesmos. Se trata de um processo de compressão em duas ou mais etapas, seguidas de refrigeração. O biogás alimenta o sistema a temperatura e pressão ambiente e é comprimido e resfriado até o ponto de liquefação do CO_2 , tal que se tenha biometano gasoso e dióxido de carbono líquido na mistura. A mistura é separada na coluna de destilação, onde há unidades de refrigeração adicionais. Nas saídas de topo e de fundo, há biogás purificado e CO_2 líquido. As baixas temperaturas dos subprodutos na saída são aproveitadas no ciclo, de modo a dirimir a necessidade de energia dos ciclos de refrigeração auxiliar e, conseqüentemente, economizar energia elétrica. O biometano líquido é a corrente fria do trocador de calor TC2. O dióxido de carbono líquido, do trocador de calor TC1.

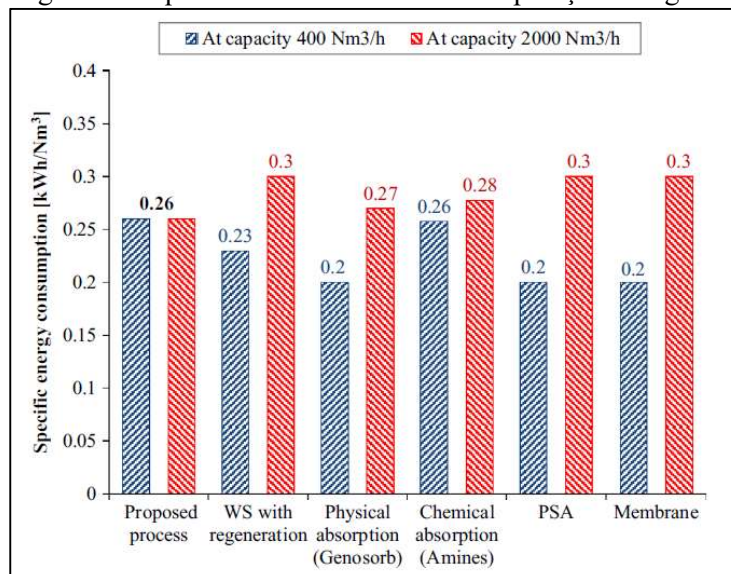
Figura 2: Esquema de Funcionamento - Separação Criogênica



Fonte: Adaptado de Yousef et al (2016)

Bauer *et al.* (2013) apresenta uma revisão com resultados obtidos para estudos de diferentes métodos de purificação. O principal parâmetro para comparar tecnologias é kWh/Nm³ de biogás purificado. O termo Nm³ significa metro cúbico normal, uma unidade de medida que indica o volume que um componente de massa constante ocupa a condições normais de temperatura e pressão. 1 kmol, para um gás ideal, é equivalente a 22,414 Nm³. Os resultados da revisão são apresentados na Figura 3.

Figura 3: Esquema de Funcionamento - Separação Criogênica



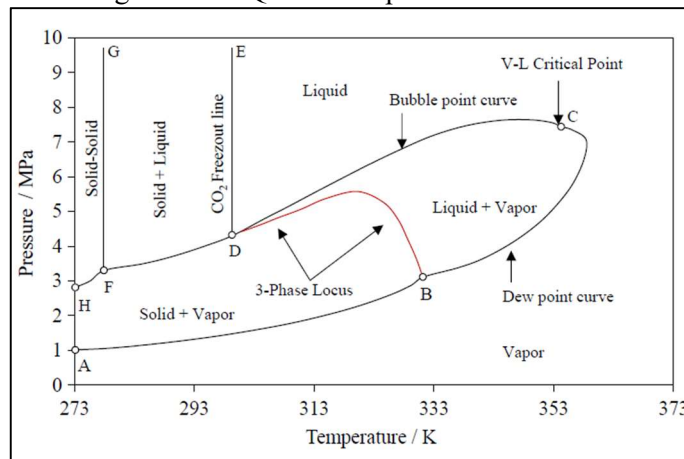
Fonte: Adaptado de Yousef et al (2016)

2.2 Equilíbrio de Fases da Mistura Binária CO_2-CH_4

Nesta subseção é apresentada uma revisão bibliográfica referente ao equilíbrio de fases da mistura binária CO_2-CH_4 . Equilíbrio de fases é o estudo das diferentes fases de um material em relação às suas propriedades termodinâmicas (Predel et al., 2013). Para o projeto de um processo eficiente e economicamente viável de captura criogênica, uma análise termodinâmica precisa é crucial (Song et al., 2019; Nagahma et al., 1974). Babar et al. (2019) apresenta uma revisão das propriedades termodinâmicas da mistura Binária CO_2-CH_4 , na qual a presente subseção é baseada.

A Figura 3 apresenta um diagrama qualitativo para misturas binárias. No diagrama, a curva BDF representa o locus de três fases para o sistema binário. A linha FG mostra a linha de congelamento para o componente com ponto de congelamento mais baixo. A linha AB representa a linha de *freeze-out*, que é a fronteira entre as fases de vapor-líquido e a fase vapor única. A curva BC representa a linha de ponto de orvalho, que distingue a região de duas fases vapor-líquido da fase vapor. A curva CD representa a linha de ponto de bolha, que é a fronteira entre a fase líquida e a região de duas fases vapor-líquido. O ponto crítico da mistura é representado por C. A linha de congelamento ou fusão, que é a fronteira entre as fases líquido-sólido e a fase líquida, é representada pela linha DE. Além disso, qualquer alteração na composição da mistura gasosa afetará a posição dos pontos de orvalho e bolha, linha de congelamento de CO_2 , linha de congelamento, ponto triplo e ponto crítico.

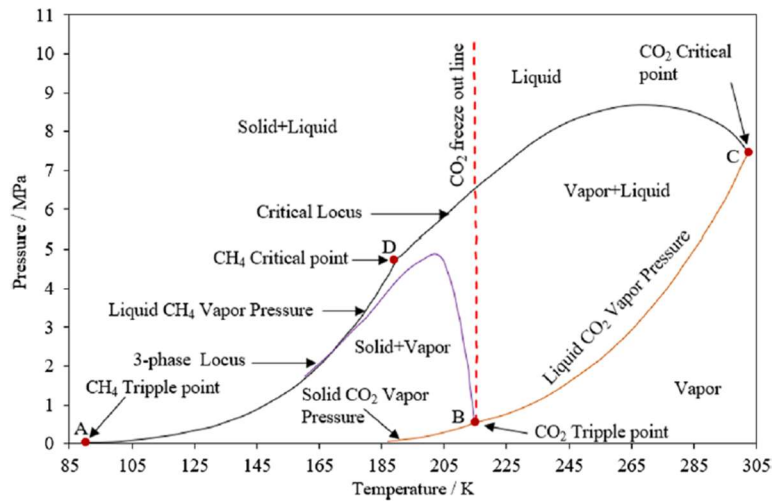
Figura 4: Diagrama P-T Qualitativo para Mistura Binária Genérica



Fonte: Mokhatab et al. (2012)

A Figura 5 apresenta o diagrama de fase P-T para a mistura binária CO_2-CH_4 . Os pontos A e B representam os pontos triplos de CH_4 e CO_2 , respectivamente. A curva BC mostra a pressão de vapor do CO_2 líquido, enquanto CD representa o locus crítico. O locus crítico representa as condições de temperatura e pressão críticas. Nesta linha, o carbono é considerado um fluido supercrítico, sem uma distinção clara entre os estados líquido e gasoso. A região abaixo e acima da linha BC são as fases V e a fase V-L, respectivamente. A área abaixo da curva AB representa a fase S-V. No entanto, alterações na concentração de CO_2 na mistura afetarão os componentes do envelope de fase (Babar et al., 2019).

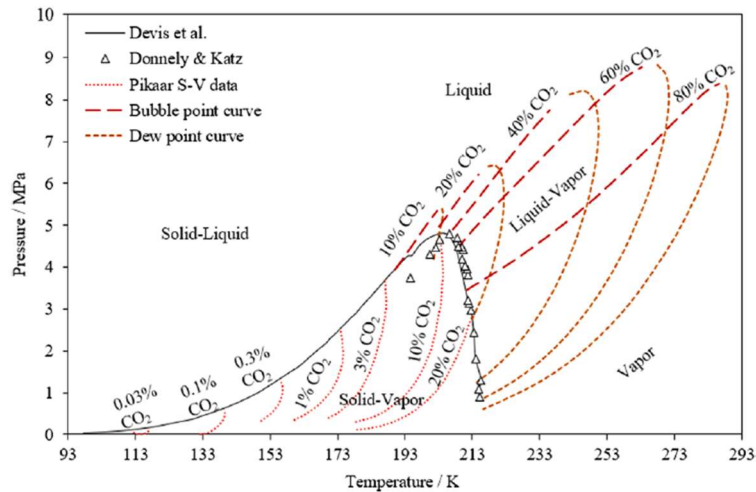
Figura 5: Diagrama P-T Qualitativo para Mistura CO_2-CH_4



Fonte: Mokhatab et al. (2012)

O efeito da concentração de CO_2 no envelope de fase P-T do sistema binário CO_2-CH_4 é ilustrado na Figura 5. As condições de pressão e temperatura para os pontos de orvalho e bolha variam com a concentração de CO_2 na mistura gasosa (Babar et al., 2019). A Figura 6 apresenta diferentes misturas binárias CO_2-CH_4 , com frações molares 10, 20, 40, 60 e 80% de CO_2 . Observa-se no envelope de fase P-T que cada mistura com uma concentração específica de CO_2 possui um ponto crítico distinto com diferentes condições de pressão e temperatura. Com o aumento da concentração de CH_4 na mistura binária, a temperatura dos pontos de orvalho e bolha a pressão constante diminui, e vice-versa. A mudança na composição também afeta as linhas de congelamento do CO_2 , o parâmetro-chave para definir as condições operacionais do processo de separação criogênica e seu custo energético.

Figura 6: Efeito da Concentração de CO_2 no Diagrama P-T



Fonte: Mokhatab et al. (2012)

A pressão e temperatura de entrada na coluna de destilação podem ser definidas baseadas no diagrama acima, de maneira a evitar a temperatura de *freeze-out* do CO_2 com menor trabalho de compressão.

2.3 Propriedades Termodinâmicas da Mistura Binária

Para o balanço de energia do sistema é fundamental compreender variação de entalpia de uma mistura formada por gases puros às mesmas condições de temperatura e pressão. A diferença entre de uma mistura composta por N componentes, \bar{h} , em relação ao produto das entalpias molares do componente i , \bar{h}_i , com suas FRAÇÕES molares, y_i , é dada por:

$$\Delta \bar{h}_{mix} = \bar{h} - \sum_{i=1}^N y_i \bar{h}_i(T, P) \quad (1)$$

Para um gás ideal, $\Delta \bar{h}_{mix} = 0$, pois as forças intermoleculares são consideradas desprezíveis.

Misturas de gases a temperaturas relativamente baixas ou a elevadas pressões não podem ser descritos pela lei de gás ideal. O que é o caso na etapa de refrigeração da separação criogênica, onde tem-se a mistura gasosa sendo resfriada a -60°C . Peng-Robinson descreve um modelo adequado para determinar a variação de entalpia em uma mistura real em relação ao modelo ideal, conforme a Eq. (4):

$$\Delta \bar{h}_{mix} = (h - h_o) - \sum_{i=1}^N y_i [\bar{h}_i(T, P) - \bar{h}_i^o(T)] \quad (2)$$

Os termos h_o e $\bar{h}_i^o(T)$ se referem às entalpias de mistura e de gás puro, respectivamente, com a hipótese de gás ideal. O primeiro termo ao lado direito da Eq. (2) é a diferença entre a entalpia molar específica da mistura e a entalpia específica que ela teria a mesmas condições de temperatura e pressão para um gás ideal. Este termo está relacionado ao conceito de afastamento de entalpia específica molar \bar{h}_{dep} definido como

$$\bar{h}_{dep} = (h_o - h) \quad (3)$$

O termo $[\bar{h}_i^o(T) - \bar{h}_i(T, P)]$ é o afastamento de entalpia específica molar para um gás puro i .

$$\bar{h}_{dep,i} = \bar{h}_i^o(T) - \bar{h}_i(T, P) \quad (4)$$

A Eq. (2) pode ser reescrita em termos de \bar{h}_{dep} e $\bar{h}_{dep,i}$, tal que:

$$\Delta \bar{h}_{mix} = \sum_{i=1}^N y_i \bar{h}_{dep,i} - \bar{h}_{dep} \quad (5)$$

A determinação da entalpia específica molar de uma mistura pode ser estimada a partir da equação de Peng-Robinson. Para um gás puro, temos que

$$\bar{h}_{dep,i} = (h_i^o - h_i) = RT(1 - Z_i) + \left(\frac{a_i - T \frac{da_i}{dT}}{\sqrt{8} b_i} \right) \ln \left(\frac{Z_i + 2,414B_i}{\sqrt{8} B_i} \right) \quad (6)$$

Onde R é a constante universal dos gases ideais. Z é o fator de compressibilidade, uma medida adimensional que descreve o desvio do comportamento de um gás em relação ao comportamento de um gás ideal. Para gases ideais, $Z = 1$. Os valores a_i e b_i são constantes adimensionais dadas em termos da temperatura crítica $T_{crit,i}$, pressão crítica $P_{crit,i}$ e volume crítico $v_{crit,i}$ da mistura ou gás puro, relacionados com a força de atração intermolecular e o volume das moléculas, respectivamente, sendo definidos por:

$$a_i = \frac{9RT_{crit,i}v_{crit,i}}{8} \quad (7)$$

$$b_i = \frac{v_{crit,i}}{3} \quad (8)$$

$\frac{da_i}{dT}$ é a derivada parcial do termo a_i com relação à temperatura. As propriedades críticas T_{crit} , P_{crit} e v_{crit} são a temperatura, pressão e volume nos quais um gás não pode mais ser liquefeito, i.e., acima dessas condições, o gás não se liquefaz. O valor B_i é definido como

$$B_i = \frac{B_i P_i}{R T_i} \quad (9)$$

De maneira análoga, para uma mistura, temos que

$$\bar{h}_{dep} = (h^o - h) = RT(1 - Z) + \left(\frac{a - T \frac{da}{dT}}{\sqrt{8} b} \right) \ln \left(\frac{Z + 2,414B}{\sqrt{8} B} \right) \quad (10)$$

Os valores a e b de uma mistura de N componentes são definidos a partir dos valores a_i e b_i dos gases puros presentes na mistura a mesmas condições de temperatura e pressão, tal que:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_{ij} \quad (11)$$

$$b = \sum_{i=1}^N y_i b_i \quad (12)$$

Onde

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i} \sqrt{a_j} \quad (13)$$

O parâmetro k_{ij} é um parâmetro de mistura binária igual a zero se $i = j$ e $k_{ij} = k_{ji}$. Valores para k_{ij} podem ser retirados da literatura.

2.4 Balanço de Massa e de Energia

Nesta subseção, serão apresentados o balanço de massa e energia da unidade de separação avaliada.

2.4.1 Compressores

O balanço de energia nos compressores é realizado a partir da Primeira Lei da Termodinâmica. Em uma compressão adiabática e reversível, considerando desprezíveis as variações de energia potencial e cinética, a taxa de trabalho isentrópico de compressão \dot{W}_s pode ser calculada por

$$\dot{W}_s = \dot{n}(h_{in} - h_{out,s}) \quad (14)$$

\dot{W}_s , conforme apresentado na Eq. (14), é o trabalho mínimo do eixo necessário para a compressão de um gás de um estado inicial dado a uma dada pressão de descarga dada, \dot{n} é a vazão molar. A entalpia na entrada do compressor é h_{in} , e $h_{out,s}$ é a entalpia de saída do processo isentrópico. A eficiência do compressor η_s é definida como

$$\eta_c = \frac{\dot{W}_s}{\dot{W}_c} \quad (15)$$

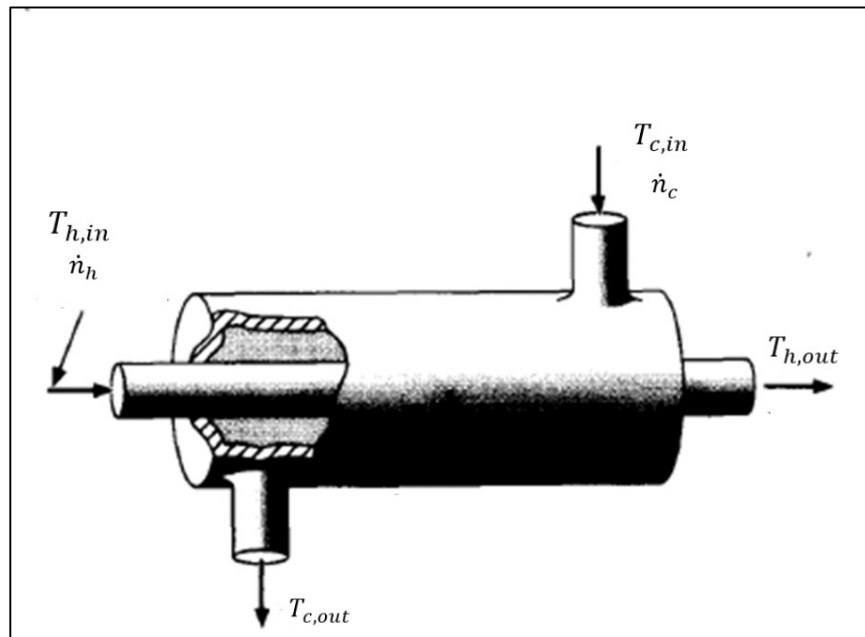
Sendo \dot{W}_c a taxa de trabalho de compressão real do processo. São comuns valores de η_c entre 0,7 e 0,9.

2.4.2 Trocadores de Calor Intermediários

A presente revisão do conceito da temperatura mínima se baseia em Heggs (1989). O princípio de trocadores de calor envolve a transferência de energia térmica entre uma ou mais correntes. As correntes com temperatura mais elevada são denominadas correntes quentes, as com menor temperatura, correntes frias. O conceito de abordagem de temperatura mínima está relacionado à quantidade de energia perdida em sistemas de recuperação de calor e à ineficácia de um trocador de calor, permitindo de maneira relativamente simples a determinação da eficácia do trocador de calor.

O esquema termodinâmico conceitual do trocador de calor em contracorrente é apresentado na Figura 6. A vazão molar da corrente quente, \dot{n}_h , entra a uma temperatura $T_{h,in}$ com uma entalpia molar $h_{h,in}$ e sai a uma temperatura $T_{h,out}$ com uma entalpia $h_{h,out}$. A variação de entalpia da corrente quente é absorvida pela corrente fria de vazão molar, \dot{n}_c , que entra a uma temperatura $T_{c,in}$ com uma entalpia $h_{c,in}$, e sai a uma temperatura $T_{c,out}$ com uma entalpia $h_{c,out}$. A extremidade quente do sistema de troca de calor é arbitrariamente definida entre a entrada quente e a saída fria, e a extremidade fria está entre a saída quente e a entrada fria, sendo a variação de temperatura nas extremidades ΔT_c e ΔT_h , respectivamente.

Figura 7 - Esquema Termodinâmico de Trocador de Calor de Contra-Corrente



Fonte: Adaptado de Stoecker (1989).

Assumindo que o sistema é adiabático, a transferência de calor entre as duas correntes é idêntica, em direções opostas, tal que, para um trocador de calor, a taxa de transferência de calor, \dot{Q}_{tc} , seja:

$$\dot{Q}_{tc} = \dot{n}_h(h_{h,in} - h_{h,out}) = \dot{n}_c(h_{c,in} - h_{c,out}) \quad (16)$$

Os termos $(h_{h,in} - h_{h,out})$ e $(h_{c,in} - h_{c,out})$ se referem à variação da entalpia das correntes quente e fria, respectivamente. A Eq. (16) pode ser escrita em termos da diferença de temperatura e da capacidade térmica de cada corrente. A capacidade térmica é dada pela variação média de entalpia entre dois níveis de temperatura. A capacidade térmica média da corrente quente é, portanto:

$$C_{p,h} = \frac{(h_{h,in} - h_{h,out})}{(T_{h,in} - T_{h,out})} \quad (17)$$

Os termos $(h_{h,in} - h_{h,out})$ e $(T_{h,in} - T_{h,out})$ são as variações de entalpia e temperatura na entrada e saída da corrente quente, respectivamente. A capacidade térmica média da corrente fria é definida, de maneira análoga, como:

$$C_{p,c} = \frac{(h_{c,in} - h_{c,out})}{(T_{c,in} - T_{c,out})} \quad (18)$$

De maneira análoga, os termos $(h_{c,in} - h_{c,out})$ e $(T_{c,in} - T_{c,out})$ são as variações de entalpia e temperatura na entrada e saída da corrente fria, respectivamente. Portanto, a Eq. (18) se torna:

$$\dot{Q}_{tc} = (\dot{n}C_p)_h(T_{h,in} - T_{h,out}) = (\dot{n}C_p)_c(T_{c,in} - T_{c,out}) \quad (19)$$

Se o nível de referência de temperatura para recuperação de energia for considerado igual à temperatura de entrada da corrente fria, $T_{c,in}$, então a entalpia máxima recuperável da corrente quente seria:

$$\dot{Q}_{rec,h} = (\dot{n}C_p)_h(T_{h,in} - T_{c,in}) \quad (20)$$

Essa quantidade de calor só poderia ser alcançada com a hipótese de um trocador de calor de área infinita, uma vez que não haveria diferença de temperatura entre as correntes de saída quente e fria, ou seja, $(T_{h,out} - T_{c,in}) = 0$. $\dot{Q}_{rec,h}$ não pode ser alcançado mesmo se $(\dot{n}C_p)_c$ for menor que $(\dot{n}C_p)_h$, uma vez que isso implicaria em uma variação de temperatura superior à da Eq. 20. Além disso, deve ser levada em conta a diferença entre as capacidades térmicas de cada corrente, pois a máxima transferência de calor é limitada pela menor capacidade térmica entre as duas correntes, $(\dot{n}C_p)_{min}$. A máxima recuperação teórica possível de entalpia da corrente quente é, portanto:

$$\dot{Q}_{max} = (\dot{n}C_p)_{min}(T_{h,in} - T_{c,in}) \quad (21)$$

$(\dot{n}C_p)_{min}$ é definida pela Eq. 28.

$$(\dot{n}C_p)_{min} = \min[(\dot{n}C_p)_h, (\dot{n}C_p)_c] \quad (22)$$

A partir das Eqs. 19, 20 e 21, é possível determinar a porcentagem teórica mínima de energia η_{min} não recuperada da corrente de processo quente em relação ao nível de temperatura de referência de $T_{c,in}$:

$$\eta_{min} = \left(1 - \frac{(\dot{n}C_p)_{min}}{(\dot{n}C_p)_h}\right) \times 100\% \quad (23)$$

Escrevendo em termos de diferença de temperatura, a porcentagem de energia não recuperada da corrente quente é definida por:

$$\eta_{perdas} = \frac{T_{h,out} - T_{c,in}}{T_{h,in} - T_{c,in}} \times 100\% = \frac{\Delta T_c}{T_{h,in} - T_{c,in}} \quad (24)$$

ΔT_c é a diferença entre as temperatura $T_{h,out}$ e $T_{c,in}$ da extremidade arbitrariamente definida como quente do trocador de calor. Para que seja possível definir arbitrariamente ΔT_c , este termo deve determinado tal que não seja função de $T_{h,out}$, de modo a evitar que as temperaturas nas extremidades do trocador ultrapassem seus limites fisicamente possíveis. A partir da definição de ΔT_c e da Eq. (26), é obtida a seguinte relação:

$$\Delta T_c = (T_{h,in} - T_{c,in}) - \frac{\dot{Q}}{(\dot{n}C_p)_h} \quad (25)$$

ΔT_c pode ser escrita, portanto, em função de $(\dot{n}C_p)_h$. A máxima recuperação de calor da corrente quente se dará quando $(\dot{n}C_p)_h$ for a menor entre as capacidades térmicas da corrente fria e quente. Neste caso, $\Delta T_c = \Delta T_{min}$. É desejável, portanto, que a corrente fria tenha maior capacidade térmica. A recuperação de calor se relaciona, portanto, com a mínima diferença de temperatura e com a diferença entre as magnitudes das capacidades térmicas do sistema. A abordagem de temperatura na extremidade quente do sistema é dada na seguinte expressão, de forma análoga à Eq. (27):

$$\Delta T_h = (T_{h,in} - T_{c,in}) - \frac{\dot{Q}_{tc}}{(\dot{n}C_p)_c} \quad (26)$$

ΔT_h só será igual a ΔT_c quando $(\dot{n}C_p)_h = (\dot{n}C_p)_c$. Se $(\dot{n}C_p)_h < (\dot{n}C_p)_c$, $\Delta T_{min} = \Delta T_c$. Caso contrário, $\Delta T_{min} = \Delta T_h$. As Eqs. (27) e (28), podem ser usadas para todas as configurações de trocadores de calor e arranjos de fluxo, mesmo que os perfis de temperatura variem consideravelmente dentro dos sistemas, a partir da eficácia de um trocador de calor (Heggs, 1989).

A eficácia, ϵ , do trocador de calor, em termos de taxa, é dada a partir das Eqs. (16) e (21):

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}_{tc}}{\dot{Q}_{max}} \quad (29)$$

Ao normalizar as duas abordagens de diferença de temperatura nas Eqs. (21) e (23) pelo uso da diferença de temperatura entre as temperaturas de entrada quente e fria, e usando a definição de eficácia, temos os seguintes termos adimensionais para as temperaturas de corrente fria e quente, δT_c e δT_h , respectivamente:

$$\delta T_c = \frac{(T_{h,out} - T_{c,in})}{(T_{h,in} - T_{c,in})} = 1 - \epsilon \frac{(\dot{n}C_p)_{min}}{(\dot{n}C_p)_h} \quad (30)$$

e

$$\delta T_h = \frac{(T_{h,in} - T_{c,out})}{(T_{h,in} - T_{c,in})} = 1 - \epsilon \frac{(\dot{n}C_p)_{min}}{(\dot{n}C_p)_c} \quad (31)$$

Se $(\dot{n}C_p)_h < (\dot{n}C_p)_c$, então $\delta T_c = \delta T_{min}$ e, no caso inverso, $\delta T_h = \delta T_{min}$, portanto:

$$\delta T_{min} = \frac{\Delta T_{min}}{(T_{h,in} - T_{c,in})} = (1 - \epsilon) \quad (32)$$

Assumindo que a corrente fria (ex. água a temperatura ambiente) tenha a maior capacidade térmica, é possível, definir a ineficácia do trocador de calor. De forma direta, a transferência de calor \dot{Q}_{tc} é dada, portanto, pela Eq. 33.

$$\dot{Q}_{tc} = \dot{Q}_{max} \left[1 - \frac{\Delta T_{min}}{(T_{h,in} - T_{c,in})} \right] \quad (33)$$

Heggs (1989) recomenda que seja investigado uma gama de valores de ΔT_{min} e compará-lo com resultados experimentais, de modo a escolher ΔT_{min} adequadamente. Na literatura de processos de separação criogênica do biogás, é possível encontrar valores de ΔT_{min} entre 2°C (Yousef *et al*, 2016) e 10°C (Song *et al*, 2018).

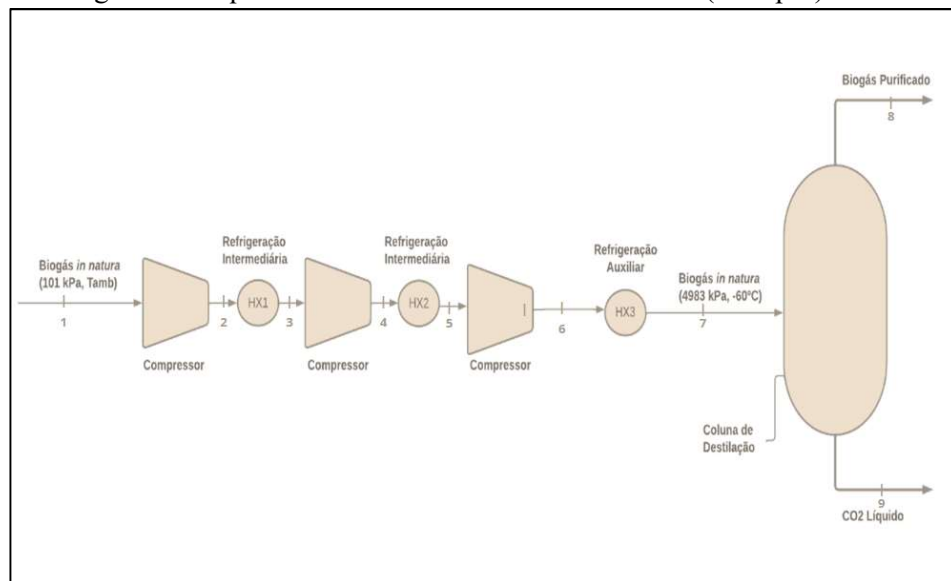
3. METODOLOGIA

Nesta seção apresenta-se a metodologia aplicada, definindo-se as limitações e as ferramentas utilizadas para a simulação do caso de estudo. A Análise será realizada no Software *Engineering Equation Solver* (EES).

3.1 Definição do Problema

Assume-se que uma vazão mássica de 1000 kmol/h de Biogás *in natura* com concentração de 40 mol% de CO_2 a temperatura ambiente e 101 kPa é comprimida e resfriada a 4983 kPa e -60°C, para posteriormente ser separada em Biogás Purificado (CH_4 % Mol = 94,5%) e CO_2 Líquido (CO_2 %Mol = 97,5%) em uma coluna de destilação. É considerado apenas a remoção de CO_2 , sem outras impurezas, e que o gás de alimentação consiste apenas de CH_4 e CO_2 , com uma composição de referência de 60% em mol de CH_4 e 40% em mol de CO_2 . Serão consideradas 3 configurações de compressão, em 2, 3 e 4 etapas com refrigeração intermediária, correspondentes ao Modelo 1, 2 e 3, respectivamente. O esquema de funcionamento do Modelo 2 é apresentado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema de Funcionamento do Modelo 02 (3 Etapas)



Fonte: O Autor

A vazão molar, pressão, temperatura e concentração molar do biogás nas etapas de alimentação, na entrada e nas saídas (topo e fundo) da coluna de destilação são apresentadas no Quadro 1. A pressão na entrada da coluna de destilação e a concentração de cada componente no topo e no fundo foram baseadas nos valores estimados por Yousef *et. al* (2016) para o modelo apresentado na Fig. 2. As propriedades da mistura binária são retiradas do modelo de gás ideal do software EES, que se baseia no livro Reid, Prausnitz, and Sherwood, 3ª edição, McGraw-Hill, (1977). Na análise realizada por Yousef *et. al* (2016), a propriedade das misturas foi calculada pelo método Peng-Robinson, considerado mais preciso. Todavia, como as pressões de operação são relativamente baixas, assume-se que a mistura se comporta como um gás ideal nas etapas de compressão com trocadores de calor intermediário. Na etapa de refrigeração auxiliar, que resfria o CO_2 a -60°C, os valores da entalpia de entrada e saída foram ajustados para o modelo de mistura real de Peng-Robinson, a partir da Eq. (7). A validação desta hipótese será discutida nos resultados.

Quadro 1 – Parâmetros de Referência da Mistura nas Principais Etapas do Processo

Estado	Fluxo	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Concentração (%-Mol)		
				CO ₂	CH ₄	
1	Alimentação	Biogás <i>in natura</i>	25	101	40	60
6	Pós-Compressão	Biogás <i>in natura</i>	-	4983	40	60
7	Entrada Col. Dest.	Biogás <i>in natura</i>	-60	4983	40	60
8	Saída Topo Col. Dest.	Biometano	-60	4983	5,5	94,5
9	Saída Fundo Col. Dest.	CO ₂ líquido	-60	4893	99,7	0,3

3.2 Balanço de Massa e de Energia

A presente subseção apresenta as equações, hipóteses e simplificações adotadas para a análise termodinâmica do sistema. Para os compressores, assume-se que o processo é adiabático e que as perdas de energia cinética e potencial são negligenciáveis. O fluxo de trabalho em kW para cada compressor é calculado a partir das Eqs. (16) e (17). O trabalho total do módulo de pré-compressão com n compressores é dado pela Eq. (34).

$$\dot{W}_{pc,total} = \sum_{i=1}^n \dot{W}_{pc,i} \quad (34)$$

O termo $\dot{W}_{pc,i}$ é o trabalho realizado por cada compressor i nas etapas de pré-compressão. Seguindo a abordagem de temperatura mínima, a taxa de calor \dot{Q}_{tc} de cada trocador de calor intermediários será calculada a partir da Eq. (33). Para de m trocadores de calor em série, o calor total, $\dot{Q}_{tc,total}$, é:

$$\dot{Q}_{tc,total} = \sum_{i=1}^m \dot{Q}_i \quad (35)$$

Para o módulo de compressão, assume-se que:

- O processo é adiabático e encontra-se em regime permanente;
- A eficiência isentrópica do compressor é 0,80;
- A corrente fria dos trocadores de calor intermediários é água a 35°C;
- A capacidade térmica da corrente fria é maior que a capacidade térmica da mistura;
- A variação mínima de temperatura ΔT_{min} é 5°C.

Após o módulo de compressão, a mistura é resfriada a -60 °C pelo módulo de refrigeração auxiliar. Esta temperatura-objetivo é definida a partir do diagrama da Figura 4,5 tal que esteja 5 °C abaixo da temperatura de congelamento do CO₂ a 4983 kPa, evitando a presença de CO₂ sólido na saída. O calor recuperado no processo de refrigeração auxiliar é determinado a partir da diferença de entalpia da mistura. Nesta etapa, em razão da baixa temperatura, é considerado que a mistura se comporta como uma mistura real. Para tanto, é aplicado o modelo de Peng-Robinson para determinação da diferença entre as entalpias de entrada e saída, de acordo com as Eqs. 1-15. O calor recuperado no processo, é portanto:

$$\dot{Q}_{c,aux} = \dot{n}_{mix}(h_5 - h_6) \quad (36)$$

Onde h_5 e h_6 são as entalpias da modelo de mistura real de Peng-Robinson nos estados 5 e 6 respectivamente. Reescrito em termos da entalpia do modelo gás ideal, h_5^o e h_6^o , e do afastamento de entalpia específica molar, $\Delta \bar{h}_5$ e $\Delta \bar{h}_6$, a Eq. 41 pode ser reescrita, tal que:

$$\dot{Q}_{c,aux} = \dot{n}_{mix} [(h_5^o + \Delta \bar{h}_5) - (h_6^o - \Delta \bar{h}_6)] \quad (37)$$

O Quadro 2 resume os valores adotados para os parâmetros a_i , b_i , $T_{crit,i}$ e $V_{crit,i}$, que permitem calcular as entalpias do modelo de mistura real para os gases puros para o cálculo de $\Delta \bar{h}_5$ e $\Delta \bar{h}_6$. Os valores foram retirados de (SANDLER, 2012).

Quadro 2 – Parâmetros de Referência da Mistura nas Principais Etapas do Processo

Parâmetro	Metano	Dióxido de Carbono
a_i	0,4017	0,833
b_i	0,0772	0,0769
$T_{crit,i}$ (K)	190,6	304,2
$V_{crit,i}$ (m ³ /kmol)	0,099	0,0931

O trabalho realizado pelo sistema refrigeração auxiliar pode ser estimado a partir do produto do calor recuperado pelo coeficiente de performance COP conforme a Eq. 43. Valores típicos normalmente encontram-se entre 2 e 5. Yousef et. al (2016) estimou, para 2312 kW de taxa calor recuperado, uma taxa trabalho de refrigeração realizado de 2510 kW, o que significa que o COP adotado é de 1,09. Apesar de atípico, para fins de comparação, será adotado este valor de referência para a estimativa do trabalho realizado $\dot{W}_{c,aux}$. Na análise de sensibilidade, a influência da escolha do valor do coeficiente de performance será avaliada.

$$\dot{W}_{c,aux} = COP(\dot{Q}_{c,aux}) \quad (38)$$

Para fins de comparação com os resultados obtidos por Yousef et. al (2016), que fez uma análise completa, considerando a coluna de destilação, os resultados serão apresentados desconsiderando o valor do calor recuperado pelas correntes frias advindas das saídas de topo e de fundo, que totaliza 2368 kW em seu trabalho, e não consumiria energia elétrica, e considerando o calor fornecido pelo sistema de refrigeração auxiliar na coluna de destilação, que totaliza 684 kW, obtendo um valor ajustado de $\dot{W}'_{c,aux}$, para comparação, tal que:

$$\dot{W}'_{c,aux} = COP(\dot{Q}_{c,aux} - 2368 \text{ kW} + 684 \text{ kW}) \quad (39)$$

$\dot{W}'_{c,aux}$ considera, portanto, apenas a parcela do balanço de energia que foi considerada por Yousef et. al (2016) para a estimativa da potência elétrica necessária. Como, no presente estudo, é considerado que toda energia de refrigeração após a etapa de compressão advém do sistema de refrigeração auxiliar, é esperado que $\dot{W}_{c,aux}$ supere o valor encontrado por Yousef et. al (2016) em aproximadamente 1680 kW, enquanto $\dot{W}'_{c,aux}$ deve ter um valor mais próximo. $\dot{Q}_{c,aux}$ pode ser comparado, uma vez que $\dot{Q}_{c,aux}$ corresponde ao calor recuperado por HX1, HX2 e HX3 (Fig. 2.), que soma 3986 kW (Yousef et. al, 2016).

3.3 Indicadores de Desempenho e Análise de Sensibilidade

A presente subseção apresenta os indicadores de desempenho utilizados, bem como os parâmetros de referência para a análise de sensibilidade. Indicadores de desempenho facilitam avaliação de um sistema e sua comparação com outras tecnologias. A eficiência energética (EE) é um parâmetro chave a ser calculado, uma vez que considera não apenas a energia consumida pelo processo, mas também a perda de CH₄ em todo o processo de purificação que afeta a eficiência energética global. O termo Eficiência Energética EE é definido por Yousef et. al (2016) pela Eq. 3.4.

$$EE = \frac{\dot{E}_{\text{Biogás Purificado}}}{\dot{E}_{\text{Biogás in natura}} + \dot{E}_{\text{processo}}} \quad (40)$$

Os termos $\dot{E}_{\text{Biogás Purificado}}$ e $\dot{E}_{\text{Biogás in natura}}$ são o fluxo de energia contido na fração mássica de metano presente no biogás purificado, no Estado 8, na saída de topo da coluna de destilação, e no biogás *in natura*, na alimentação do sistema. A energia contida em uma fração mássica de metano em um estado i pode ser obtida a partir do produto da fração mássica de metano neste estado, pelo poder calorífico inferior (PCI) do metano em MJ/kg, conforme as Eqs. (42) e (43).

$$\dot{E}_{\text{Biogás Purificado}} = PCI(y_{\text{CH}_4}^7)(\dot{m}_7) = PCI(\dot{m}_{\text{CH}_4}^7) \quad (41)$$

$$\dot{E}_{\text{Biogás in natura}} = PCI(y_{\text{CH}_4}^1)(\dot{m}_1) = PCI(\dot{m}_{\text{CH}_4}^1) \quad (42)$$

É assumido um poder calorífico de 50 MJ/kg, conforme adotado por Hashemi et. al (2019). A taxa energia consumida no processo, $\dot{E}_{\text{processo}}$ é dada pelo somatório do trabalho realizado pelos compressores $\dot{W}_{c,\text{total}}$ com o trabalho realizado pelo sistema de refrigeração auxiliar $\dot{W}_{c,\text{aux}}$, de acordo com a Eq. 44.

$$\dot{E}_{\text{processo}} = \dot{W}_{c,\text{aux}} + \dot{W}_{c,\text{total}} \quad (43)$$

Substituindo $\dot{W}_{c,\text{aux}}$ por $\dot{W}'_{c,\text{aux}}$, é possível estimar a energia consumida no processo, se as mesmas taxas de transferência de calor consideradas por Yousef (2016) fossem consideradas neste trabalho, obtendo o termo $\dot{E}'_{\text{processo}}$.

$$\dot{E}'_{\text{processo}} = \dot{W}'_{c,\text{aux}} + \dot{W}_{c,\text{total}} \quad (43)$$

Os consumos específicos de energia, $E_{\text{específico}}$ e $E'_{\text{específico}}$, em kWh/Nm³ de biogás purificado a partir de $\dot{E}_{\text{processo}}$ e $\dot{E}'_{\text{processo}}$, respectivamente, e da vazão molar de entrada serão exibidos nos resultados.

Considerando que $\dot{E}_{\text{processo}}$ é a partir do biometano purificado, com um rendimento elétrico $\eta_{el} = 0,40$, é possível estimar as perdas percentuais de biometano advindas da geração de energia para o processo P_{ger} .

$$P_{ger} = \frac{\dot{E}_{\text{processo}}}{\eta_{el}(\dot{E}_{\text{Biogás in natura}})} * 100\% \quad (44)$$

Será realizada uma análise de sensibilidade para avaliar a influência da escolha das principais variáveis de entrada. Um dos pontos de análise será a eficiência do compressor η_c e como a sua variação pode afetar a $\dot{E}_{\text{processo}}$. Também será investigado como mudanças em ΔT_{min} influenciam o fluxo de calor retirado pelos trocadores de calor intermediários e o processo como um todo. O efeito da temperatura ambiente T_{amb} , que é a temperatura de alimentação do biogás e da corrente de água com respeito ao custo energético do processo será avaliado. Será analisada a relação entre as perdas de metano e o rendimento elétrico, visando entender como variações nesse rendimento afetam as perdas de metano na geração.

A performance da unidade de separação será avaliada considerando 3 regiões do Brasil a partir de dados de temperatura ambiente média (INMETRO, 2022). Para isso, serão consideradas estações

meteorológicas de três municípios: Porto Alegre, Goiás e Fortaleza. Goiás é escolhido por ser a capital do estado com maior número de confinamentos de bovinos e suínos no Brasil, o que indica um alto potencial de produção de biometano, e pela posição estratégica, no limite até onde a rede de gás natural do Brasil se estende. Finalmente, Fortaleza foi selecionada por sua posição estratégica, tendo proximidade do hemisfério norte, que a torna um possível ponto de exportação de biometano líquido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os principais resultados das simulações para os 3 modelos avaliadas estão listados na Tabela 1. Os resultados obtidos por Yousef et. al (2016) e sua diferença relativa com o Modelo 03 (compressão em 4 etapas) são exibidos para comparação.

Tabela 1 – Principais Resultados Obtidos nas Simulações

Parâmetro	Modelo 01 (2 Etapas)	Modelo 02 (3 Etapas)	Modelo 03 (4 Etapas)	Dif. Rel.	Yousef et. al (2016)
$\dot{W}_{c,total}$	4343 kW	3774 kW	3511 kW	2,45%	3598 kW
$\dot{W}_{c,aux}$	5279 kW	4744 kW	4081 kW	-	-
$\dot{W}'_{c,aux}$	3523 kW	2957 kW	2262 kW	9,88%	2510 kW
$\dot{Q}_{c,aux}$	4843 kW	4352 kW	3805 kW	4,64%	3986 kW
$\dot{Q}_{hx,total}$	1412 kW	2076 kW	3711 kW	-	-
$\dot{E}_{processo}$	9622 kW	8518 kW	7316 kW	-	-
$\dot{E}'_{processo}$	7866 kW	6731 kW	5773 kW	5,67%	6108 kW
$E_{específico}$	0,43 $\frac{kWh}{Nm^3}$	0,38 $\frac{kWh}{Nm^3}$	0,33 $\frac{kWh}{Nm^3}$	-	-
$E'_{específico}$	0,35 $\frac{kWh}{Nm^3}$	0,30 $\frac{kWh}{Nm^3}$	0,26 $\frac{kWh}{Nm^3}$	5,67%	0,27 $\frac{kWh}{Nm^3}$
P_{ger}	19,70 %	17,44 %	14,98 %	-	-
EE	91,7 %	92,1 %	93,19 %	2,00%	95,4%

Fonte: (O autor)

É perceptível que conforme maior o número de etapas de compressão, menor o custo energético do processo como um todo. O esquema com 4 etapas de compressão produziu resultados mais próximos ao modelo de Yousef et al. (2016). Este resultado é esperado, devido à maior similaridade entre essas configurações. A análise das diferenças relativas mostra que o fluxo de trabalho realizado pelos compressores e pela unidade de refrigeração auxiliar apresentaram uma diferença de 3,92% e 0,08%, respectivamente, indicando que as simplificações no esquema de funcionamento termodinâmico não afetam significativamente. Além disso, o valor de $\dot{W}_{c,aux}$ encontrado valida que, o tratamento da mistura como gás real a partir da equação de Peng-Robinson para a etapa de refrigeração auxiliar e a simplificação adotada para o cálculo da entalpia de gás ideal nas etapas de pré-compressão para as presentes condições T-P são apropriados. O consumo específico de energia

4.1 Análise de Sensibilidade

Esta subseção apresenta a análise de sensibilidade dos parâmetros e indicadores de desempenho mais relevantes com respeito a eficiência do compressor n_c , ΔT_{min} , n_{ele} . Não existe um valor geral de P_{ger} que possa automaticamente viabilizar um projeto de purificação de biogás, uma vez que a viabilidade do projeto depende de fatores como posição geográfica (distância do ponto de consumo), se o CO_2 liquefeito

4.1.1 Efeito da Eficiência do Compressor

O efeito da variação da eficiência do compressor foi avaliado com o consumo de energia do processo, perdas de biometano advindas da geração e eficiência energética é apresentado na Figura 4.1.

Figura 9 – Efeito da Eficiência do Compressor na Performance para o Modelo 3

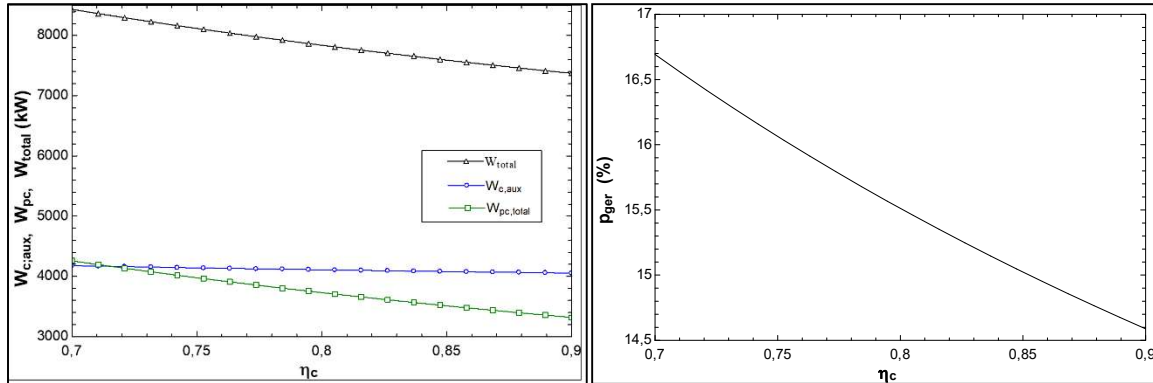


Fig. 9a – Consumo de Energia

Fig. 9b – Perdas de Biometano

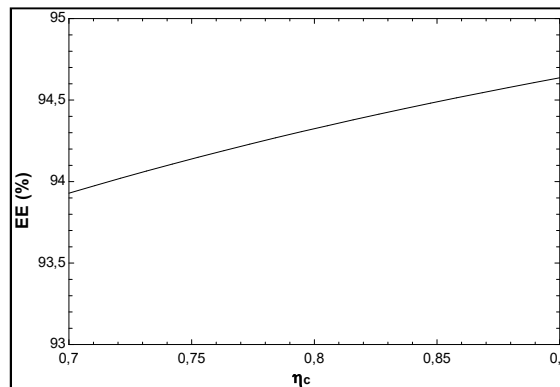


Fig. 9c – Eficiência Energética

Fonte: (O autor)

Variando η_c de 0,7 a 0,9, mantendo os parâmetros de referência impactos notáveis em diferentes aspectos do processo. Apesar do esperado aumento de entalpia devido a maior quantidade de irreversibilidades, não houve uma alteração significativa no consumo de energia do processo de refrigeração auxiliar. A variação no consumo total de energia foi principalmente influenciada pelo aumento no consumo de energia do módulo de compressão, variando de 4015 kW para 3421 kW, apresentando 12% de diferença relativa entre os extremos. As perdas de biometano foram de de 16,7% para 14,6%. Com uma diferença relativa de 16% entre os extremos da variação, deve ser cuidadosamente considerada em termos de custo-benefício, especialmente ao ponderar os ganhos potenciais de eficiência energética com as perdas associadas de biometano.

A eficiência energética do processo se mostrou pouco sensível a variação de η_c , indo de 93,92% a 94,63%. Isso sugere que, apesar das variações na eficiência do compressor, a eficiência geral do processo permaneceu estável dentro da faixa testada. Isso se dá pelo fato de que a equação proposta por Yousef et. al (2016) não considera perdas de biometano no processo de geração, de modo que o termo referente a energia de biometano ao final não se altera, o que diminui o efeito do aumento do trabalho total na EE.

4.4.2 Efeito da Diferença Mínima de Temperatura

O efeito da variação de ΔT_{min} foi avaliado com respeito a eficácia, fluxo de calor recuperado e consumo de energia total no processo é apresentado na Figura 4.1. Variou-se a escolha de ΔT_{min} de 1 a 50°C.

Figura 10 – Efeito de ΔT_{min} no Modelo 3

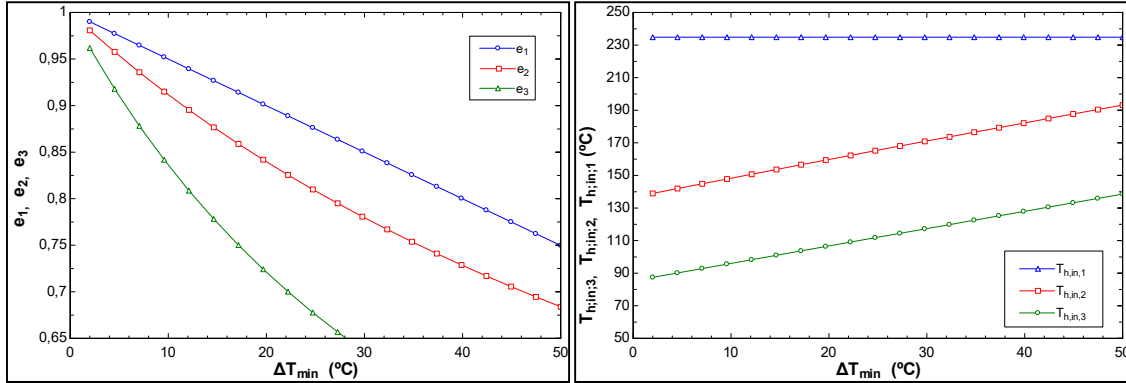


Fig. 10a – Eficácias dos Trocadores

Fig. 10b – $T_{h,in}$

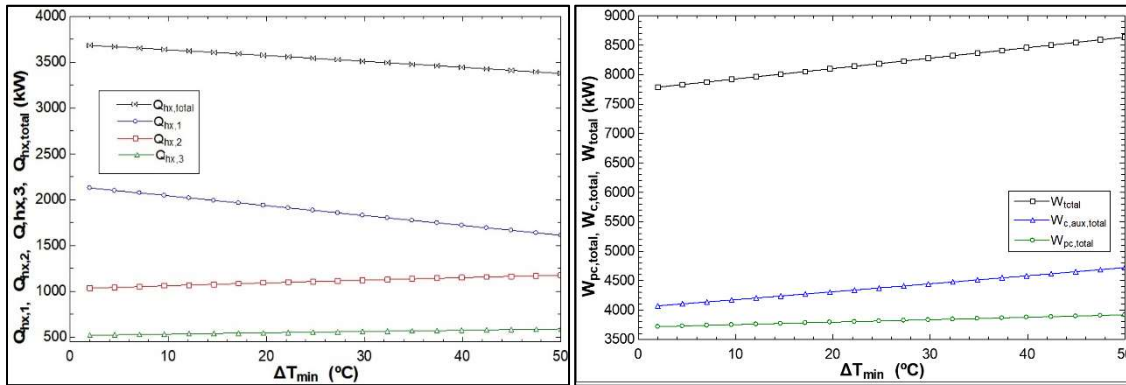


Fig. 10c – Taxa de Calor Dissipado

Fig. 10d – Energia Consumida no Processo

Fonte: O Autor.

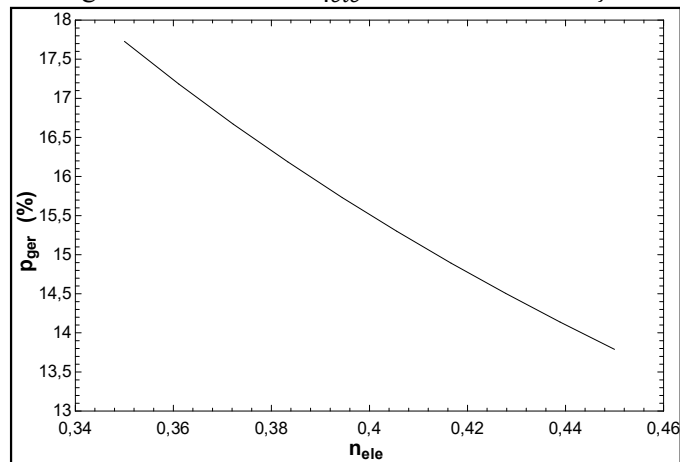
As eficácias $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$, referentes ao primeiro, segundo e terceiro trocador de calor intermediário do Modelo 3, variam de forma distinta. A eficácia do primeiro trocador de calor ϵ_1 diminui de forma praticamente linear com o aumento de ΔT_{min} , enquanto valor de ϵ_3 decai de forma abrupta. Essa diferença entre o comportamento cada etapa se dá pela interdependência entre os trocadores de calor. Como a temperatura de entrada no primeiro trocador de calor $T_{h,in,1}$ não depende ΔT_{min} , sendo constante, ao passo que uma redução no calor transferido pelo trocador de calor 1 acarreta em uma menor diferença de temperatura entre a sua entrada e a saída, há um aumento das temperaturas de entrada nos trocadores de calor subsequentes, $T_{h,in,2}$ e $T_{h,in,3}$. Pode ser verificado na Eq. 23 que um aumento $T_{h,in}$ acarreta em um maior máximo calor máximo $Q_{máx}$ recuperado. Então, no caso dos trocadores de calor 2 e 3, apesar de haver uma diminuição das eficácias ϵ_2 e ϵ_3 , o aumento do calor máximo influenciou em um leve aumento da transferência de calor nos trocadores 2 e 3, sendo ele mais expressivo para o segundo trocador de calor. O taxa de calor recuperado total do conjunto de trocadores de calor, como esperado, diminuiu com o aumento de ΔT_{min} , variando de 3680 kW quando $\Delta T_{min} = 2^\circ C$ para 3340 kW quando $\Delta T_{min} = 50^\circ C$

4.4.2 Efeito do Rendimento Elétrico e Perdas de Geração

O rendimento elétrico da geração de energia para o processo a partir do biometano foi avaliado para valores entre 0,35 e 0,45. A curva das perdas de biometano na geração em função do

rendimento elétrico é exibida na Figura 4.3, indo de 17,7 a 13,8%, apresentando uma diferença relativa de 26% nas perdas de metano.

Figura 11 – Efeito de η_{ele} nas Perdas de Geração



Fonte: O Autor.

4.4.2 Efeito da Temperatura Ambiente

O rendimento elétrico da geração de energia a partir do biometano foi avaliado em um intervalo de temperatura de -10°C a 40°C . Conforme esperado, observou-se um aumento significativo no fluxo de energia tanto na etapa de compressão quanto na etapa de refrigeração auxiliar com o aumento da temperatura. Especificamente, o fluxo de energia aumentou de 5414 kW para 6366 kW, representando um aumento relativo de 15,86% ou uma média de 19 kW a cada 1°C de aumento na temperatura. As perdas de geração de energia variaram de 13,16% a 15,2% nos extremos do intervalo de temperatura avaliado. Esses resultados destacam a sensibilidade do processo às variações de temperatura e a importância de considerar esse fator ao projetar e operar sistemas de geração de energia a partir de biometano.

Figura 12 – Efeito da Temperatura Ambiente

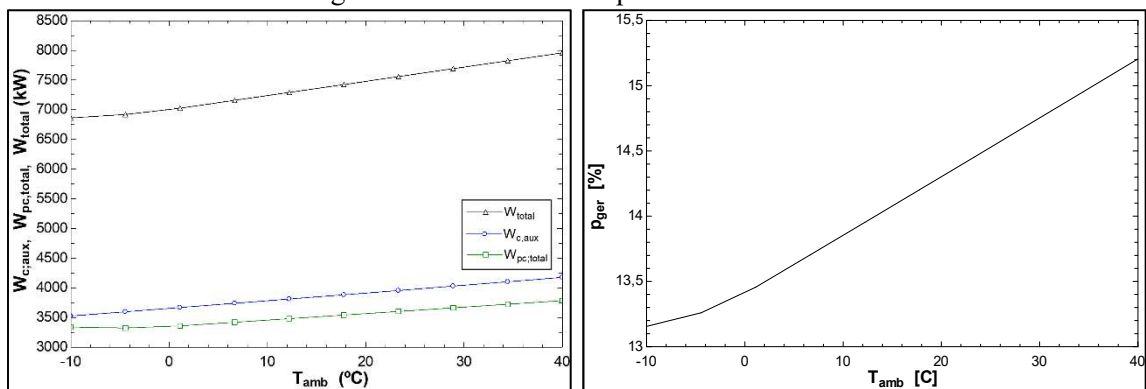


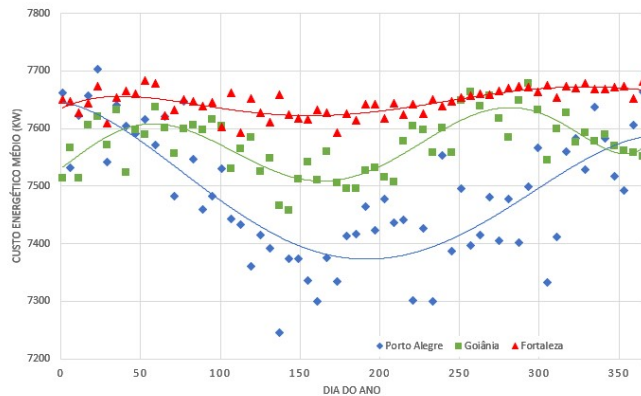
Fig. 12c – Energia Consumida no Processo

Fig. 12b – Perdas de Geração

Fonte: O Autor

Os resultados de $\dot{E}_{processo}$ em função de T_{amb} para as temperaturas médias diárias de Porto Alegre, Goiânia e Fortaleza é exibida na Figura 4.5. De modo geral, é necessário um fluxo de energia maior para as cidades com temperatura média mais elevada. $\dot{E}_{processo}$ média para Porto Alegre, Goiânia e Fortaleza foi estimada em: 7467 kW, 7568 kW e 7650 kW, respectivamente.

Figura 13 – Energia Consumida no Processo para Diferentes Regiões do Brasil



Fonte: O Autor

Esses achados indicam que o custo energético da purificação em regiões mais frias tende a ser menor. No entanto, essa constatação não deve ser interpretada como uma vantagem direta dessas regiões para a produção de biogás em geral, mas apenas para o processo de purificação. Isso ocorre porque temperaturas mais baixas aumentam a demanda por energia na produção de biogás in natura, o que pode ser desvantajoso. Mesmo assim, compreender como o custo energético varia de acordo com a região auxilia na identificação de oportunidades e na possível mitigação de desvantagens.

5. CONCLUSÃO

O estudo avaliou a eficiência energética de um processo de purificação de biometano por meio de simulações e análises de sensibilidade a partir do Software EES, que fornece funções embutidas para o cálculo de misturas ideais. Na etapa de refrigeração, as propriedades foram consideradas de mistura real, em função da baixa temperatura, sendo necessário um ajuste. Para tanto, foi implementada a equação de Peng-Robinson na etapa de refrigeração. A variação do número de etapas de compressão revelou que um maior número de etapas resulta em menor custo energético, com resultados mais próximos aos do modelo de referência, chegando a 5% de diferença relativa nas estimativas de calor recuperado. Essa diferença do custo energético em função das etapas de compressão se deu principalmente em função do maior número de trocadores intermediários no processo e da consequente maior recuperação de energia. A análise de sensibilidade destacou a influência da eficiência do compressor no consumo de energia e nas perdas de biometano, ressaltando a importância de um equilíbrio entre eficiência e perdas. As perdas de metano na geração de energia elétrica para o processo

Na análise de sensibilidade, as perdas de biometano variaram de 13% a 18% do conteúdo energético na entrada do processo, indicando a alta sensibilidade às condições ambientais e à seleção de equipamentos. Se a recuperação de calor dos produtos da coluna de destilação, conforme avaliado por Yousef et al. (2016), fosse implementada, seria possível reduzir o custo energético do processo em aproximadamente 2400 kW, diminuindo as perdas para cerca de 10%. O consumo específico no modelo de 4 etapas atingiu 0,33 kWh/Nm³ de biogás, se aproximando da faixa normalmente encontrada para processos de purificação, estando 10% acima do limite apresentado na Figura 2. Todavia, considerando o reaproveitamento de energia a partir das saídas de topo e de fundo da coluna de destilação, o consumo específico atingiu 0,26 kWh/Nm³, estando próximo do que foi estimado na literatura e entre os limites encontrados por outros métodos de purificação.

Esta análise fornece uma visão inicial sobre os custos energéticos dos processos de purificação de biometano. Apesar do potencial de altas perdas de metano, isso não necessariamente inviabiliza um projeto, uma vez que o dióxido de carbono líquido, anteriormente não utilizado, é um subproduto de alto valor que pode dirimir o efeito dessas perdas. Um estudo de caso mais aprofundado poderia contribuir para a tomada de decisão pelas partes interessadas na implementação de um projeto de biometano, englobando não só o estudo termodinâmico, mas avaliação econômico-financeira e estudos de casos comparativos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Hystory of the United Nations**. Disponível em: <<https://www.un.org>> Acesso em: 25 outubro 2023.
2. MERTINS, A. *et al.* Competition in the conversion of the gas grid: Is the future of biogas biomethane or hydrogen? **International Journal of Hydrogen Energy**. v. 48 n. 83. p. 32469-32484. Mai 2023.
3. MATOS, R. A. S. *et al.* de B. **Balanco Energético Nacional**. Brasil: EPE, 2023. Relatório Técnico realizado pela Empresa de Pesquisa Energética/Ministério de Minas e Energia.
4. AWE, O. W. *et al.* A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies. **Waste and Biomass Valorization**, v. 08 n. 2, p.267-283. Mar 2017.
5. COELHO, M. A. A. **Geração de energia elétrica a partir do biogas como forma de desenvolvimento econômico**. 2019. Tese de Doutorado (Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019.
6. XU, G. *et al.* A novel CO_2 cryogenic liquefaction and separation system. v. 43 n. 1, p. 552-529. Jun 2012.
7. BAUER, F. *et al.* Biogas upgrading – technology overview, comparison and perspectives for the future. **Biofuels, Bioproducts and Biorefining**. v. 07 n. 6, p. 499-511. Set 2013.
8. BABAR, M. *et al.* Thermodynamic data for cryogenic carbon dioxide capture from natural gas: A review. **Cryogenics**. v. 102, p. 85-104
9. PREDEL, B. HOCH, M. POOL, M. **Phase diagrams and heterogeneous equilibria: A practical introduction**. Springer Science Business Media, Alemanha, 1ª edição, 1992.
10. MOKHATAB, S. POE, W. **Handbook of natural gas transmission and processing**. Gulf Professional Publishing, Estados Unidos da América, 4ª edição, 2019.
11. REID, R. C. PRAUSNITZ, J. M. SHERWOOD, T. K. **Properties of Gases and Liquids**. McGraw-Hill Book Company. Estados Unidos da América. 3ª edição, 1997.
12. SANDLER, I. S. **Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics**. Estados Unidos da América. Wiley. 5ª edição,
13. HEGGS, P. J. Minimum temperature difference approach concept in heat exchanger networks. **Heat Recovery Systems & CHP**. v. 09 n. 04, p. 367, 375. Out 1989.
14. YOUSEF, A. M. I. *et al.* Upgrading biogas by a low-temperature CO_2 removal technique. **Alexandria Engineering Journal**. v. 55, n. 2, p. 1143-1150.
15. SONG. C. *et al.* Efficient biogas upgrading by a novel membrane-cryogenic hybrid process: Experiment and simulation study. **Journal of Membrane Science**. v. 565, p. 194-202.