

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE BIOGÁS ATRAVÉS DE
PROCESSOS DE DESTILAÇÃO CRIOGÊNICA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LUCAS DALLÓ RUZZA

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE BIOGÁS ATRAVÉS DE
PROCESSOS DE DESTILAÇÃO CRIOGÊNICA**

LUCAS DALLÓ RUZZA

Trabalho de Conclusão de curso apresentado como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientadores:

Profa. Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Prof. Rafael de Pelegrini Soares, D.Sc.

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

Dalló Ruzza, Lucas.

Estudo da separação de biogás através de processos de destilação criogênica / Lucas Dalló Ruzza. -- 2019. 52 f.

Orientador: Paula Bettio Staudt, D.Sc.

Trabalho (Conclusão de curso) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

Biogás, Biometano, Destilação Criogênica, Controlled Freeze Zone, Simulação I. Staudt, Paula B., orient.
II. Título.

Agradecimentos

Agradeço aos meus pais e meu irmão, pelo apoio incondicional, pelos ensinamentos, pelos incentivos ao conhecimento, e por serem os moldadores do meu caráter.

À minha orientadora, Paula Bettio Staudt, e ao meu orientador, Rafael de Pelegrini Soares, pela confiança, disposição, ensinamentos e oportunidade.

Aos meus amigos e amigas, que tornaram o meu período na faculdade extraordinário.

Resumo

O biogás é um gás formado pela decomposição anaeróbia da matéria orgânica através da ação de microrganismos. Caso seja produzido de maneira descontrolada, pode agravar o aquecimento global. Algumas das alternativas encontradas é o seu uso em prol da produção elétrica através da queima do gás, e sua utilização como combustível veicular. Para isso, necessita-se realizar a separação dos constituintes. Como os principais constituintes do biogás são metano e dióxido de carbono, o presente estudo realiza avaliações e simulações acerca da separação dos compostos, uma vez que o produto que será usado na produção energética e como combustível é o metano. As tecnologias mais difundidas são: separação por membranas, absorção química, adsorção, adsorção com modulação de pressão e lavagem com água. Outro método ainda em estudo é a destilação criogênica, que oferece produtos com eficiência na separação altíssima, mas possui um alto custo energético. Outro problema encontrado é a necessidade de operar o processo a altas pressões, a fim de evitar a solidificação de dióxido de carbono, conforme é previsto em experimentos de equilíbrios de fase entre os dois principais compostos do biogás. Foi realizado, então, um estudo acerca da destilação criogênica com a implementação de uma técnica híbrida ao processo, denominada zona de resfriamento controlada. A destilação criogênica simples necessita operar a altas pressões, enquanto que a adição da técnica da zona de resfriamento controlada permite a criação de uma região de equilíbrio sólido+vapor, de modo a existir solidificação e representar uma separação mais eficiente ao processo. Para avaliar isso, realizou-se uma simulação do processo convencional e, após, a simulação do processo modificado com a região de formação de sólidos. Os resultados obtidos demonstram que a destilação criogênica modificada pode realizar ganhos em termos de pureza dos produtos de topo e de fundo, mas precisam de informações quanto aos custos energéticos, uma vez que o artifício utilizado na simulação não demonstra, realmente, a separação entre sólido e vapor da mistura. Baseado no aumento de pureza dos produtos, pode-se pensar em maneiras a adicionar esse procedimento na destilação criogênica convencional, como também avaliar a fundo as condições energéticas do processo, como a adição de bombas e tratamento da corrente que retorna à coluna, para observar se realmente há vantagens econômicas no processo.

Palavras-chave: Biogás, Biometano, Destilação Criogênica, Controlled Freeze Zone, Simulação

Sumário

Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	x
Lista de Símbolos	xii
1 Introdução	1
1.1 Motivação e Objetivo	2
2 Revisão Bibliográfica	5
2.1 Biogás	5
2.2 Purificação e tratamento do biogás	6
2.2.1 Membranas	7
2.2.2 Absorção Química	7
2.2.3 Lavagem com água	8
2.2.4 Lavagem Física	8
2.2.5 Adsorção Pressure Swing	8
2.2.6 Teor de metano obtido com as diferentes técnicas de separação ..	9
2.3 Destilação Criogênica	9
2.3.1 Destilação Criogênica Convencional	10
2.3.2 Controlled Freeze Zone	11
2.4 Equilíbrio de Fases da mistura Metano - Dióxido de carbono	12
2.4.1 Equilíbrio de Fases envolvendo a fase sólida	13
3 Metodologia	17
3.1 Escolha do Modelo Termodinâmico	17
3.2 Destilação Criogênica Convencional	17
3.3 Destilação criogênica com CFZ	19
3.3.1 Primeira etapa da simulação da CFZ	20
3.3.2 Segunda etapa da simulação da CFZ	21
3.4 Otimização do processo	22
4 Resultados e Discussão	25
4.1 Simulação da destilação com CFZ	25
4.1.1 Destilação sem câmara de congelamento	25
4.1.2 Destilação com a câmara de congelamento	26
4.1.3 Resultados do Processo Otimizado	27

4.1.4	Perfil de temperatura da coluna após otimização.....	29
4.2	Destilação Criogênica Convencional.....	30
4.3	Perda de Metano.....	31
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	35
	Referências Bibliográficas	37

Lista de Figuras

Figura 2.1	Fluxograma do processo de separação de CH ₄ - CO ₂ proposto por Yousef et al. (2016).	10
Figura 2.2	Arranjo da coluna de destilação e funcionamento da zona de congelamento controlada através do diagrama de equilíbrio de fases a 500 psia para mistura CH ₄ -CO ₂	11
Figura 2.3	Gráfico logarítmico da região de formação de CO ₂ sólido. Na região hachurada há solidificação. Algumas curvas isobáricas estão presentes para indicar a tendência de formação de sólidos em determinadas pressões. A curva à 50 bar garante que não há formação de sólidos.	13
Figura 2.4	Equilíbrio de fases com diversas curvas isobáricas do sistema CH ₄ -CO ₂ . As curvas fechadas indicam o equilíbrio líquido-vapor, enquanto que a região delimitada abaixo expõe o equilíbrio sólido-vapor da mistura, a temperaturas mais baixas. Fonte:Donnelly e Katz (1953)	14
Figura 3.1	Fluxograma da destilação criogênica convencional simulada no programa iiSe.	19
Figura 3.2	Fluxograma da simulação na Etapa 2: inserção de um separador à torre de destilação para representar a câmara de congelamento controlado.	21
Figura 3.3	Fluxograma da simulação da Etapa 2: reintegração da corrente que sai do separador à coluna de destilação.	22
Figura 4.1	Perfil de temperatura da coluna de destilação ao alcançar estado estacionário após a inserção do separador ao processo.	27
Figura 4.2	Composição de CH ₄ no topo e CO ₂ no fundo da coluna de destilação em função da vazão de destilado.	28
Figura 4.3	Perfil de temperatura da coluna modificada ao alcançar condições de estado estacionário.	29
Figura 4.4	Resposta das composições do produto de fundo e calor de refervimento em relação à variação da taxa de refluxo da coluna.	33
Figura 4.5	Resposta das composições do produto de fundo e calor de refervimento em relação à variação da vazão de destilado da coluna.	34

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Composição molar do biogás	6
Tabela 2.2	Principais processos de eliminação do Dióxido de Carbono e purezas mínimas de biometano atingidas. Fonte:Cidades (2010).	9
Tabela 3.1	Especificações da corrente de entrada da coluna de destilação e condições de operação. O valor da pressão da coluna refere-se às pressões de topo, do condensador e do fundo. Configuração utilizada conforme em Mullick et al. (2014).	18
Tabela 3.2	Especificações da corrente de entrada da coluna de destilação criogênica com CFZ.	20
Tabela 3.3	Especificações iniciais de operação da coluna de destilação criogênica com CFZ na primeira etapa de conversão da simulação. O valor da pressão da coluna refere-se às pressões de topo, do condensador e do fundo.	20
Tabela 3.4	Variáveis do processo manipuladas durante a otimização.	23
Tabela 4.1	Resultados de composição, temperatura e calor de refervimento na coluna sem a CFZ.	25
Tabela 4.2	Resultados de composição, temperatura e calor de refervimento na coluna com a inserção da CFZ.	26
Tabela 4.3	Valores das variáveis na coluna de destilação com CFZ após a otimização.	28
Tabela 4.4	Valores das variáveis no separador após a otimização do processo de destilação com CFZ.	28
Tabela 4.5	Valores de composição, temperatura e calor de refervimento da coluna de destilação criogênica convencional.	30
Tabela 4.6	Valores das vazões e composições das correntes de entrada e saída da coluna de destilação criogênica com CFZ.	31
Tabela 4.7	Valores de perda de metano associadas a diferentes tecnologias de separação. Fonte: Bauer et al. (2013)	32

Lista de Símbolos

B	Vazão de Condensado	kgmol/h
CFZ	<i>Controlled Freeze Zone</i>	—
CH_4	Metano	—
CO_2	Dióxido de Carbono	—
D	Vazão de Destilado	kgmol/h
F	Vazão de entrada do biogás	kgmol/h
H_2O	Água	—
H_2S	Sulfeto de Hidrogênio	—
N_2	Nitrogênio	—
NH_3	Amônia	—
P_{coluna}	Pressão de operação da coluna	—
P_F	Pressão da vazão de entrada do biogás	—
$Perda_{CH_4}$	Perda de metano na coluna de separação em relação a composição de entrada do biogás	—
Q_{ref}	Calor do Refervedor	kW
R	Razão de Refluxo	—
S	Função objetivo a ser minimizada	—
$S_{CH_4}^{topo}$	Razão de separação de metano no produto de topo do separador	—
$S_{CO_2}^{topo}$	Razão de separação de dióxido de carbono no produto de topo do separador	—
T_{topo}	Temperatura de topo da coluna de destilação	
$x_{CH_4}^{fundo}$	Fração molar de metano na composição do produto de fundo	—

$x_{\text{CO}_2}^{\text{fundo}}$	Fração molar de dióxido de carbono na composição do produto de fundo	—
$x_{\text{CH}_4}^{\text{F}}$	Fração molar de metano na composição de entrada do biogás	—
$x_{\text{CO}_2}^{\text{F}}$	Fração molar de dióxido de carbono na composição de entrada do biogás	—
$y_{\text{CH}_4}^{\text{topo}}$	Fração molar de metano na composição do produto de topo	—

Capítulo 1

Introdução

O biogás tem se tornado uma grande alternativa, em termos energéticos e ambientais, para a substituição de combustíveis fósseis. Dado que sua origem o torna uma energia renovável, seu crescente interesse ao redor do globo vem ganhando destaque (CEMPRE, 2013).

A decomposição de matéria orgânica em meio anaeróbio permite a formação do biogás. Sua principal vantagem é a disponibilidade de matéria-prima em meios urbanos e industriais (resíduos sólidos orgânicos). Quando depositado em aterros sanitários, sofre decomposição da matéria orgânica, o que gera biogás. Já em esgotos, os rejeitos são enviados a estações de tratamento, cujo processo resulta na formação de um lodo, e sua principal característica é uma grande representatividade, em massa, de matéria orgânica.

Além disso, há a necessidade de beneficiar o biogás para que o mesmo possa ser injetado em redes de tubulação de gás natural e seja utilizado como combustível veicular. O biogás é constituído por dióxido de carbono (CO_2) e alguns gases ácidos minoritários, além do seu principal constituinte, o gás metano (CH_4). Tal necessidade implica métodos de separação para a mistura $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$. As tecnologias convencionais que abrangem atualmente o mercado, se encontram em sua maioria bem estabelecidas em termos energéticos e de eficiência. As principais são:

- Membranas
- Adsorção
- Absorção

- Lavagem com água
- Adsorção *Pressure Swing*

A destilação criogênica é atualmente uma alternativa em estudo, uma vez que seu alto custo energético é compensado pela sua grande capacidade de separação (BAUER et al., 2013).

Mullick et al. (2014) simularam a destilação criogênica simples através de reaproveitamento de energia com os compressores utilizados para a mudança das condições do biogás ao entrar no destilador. Tal aproveitamento energético permite que a destilação criogênica seja uma opção viável para o beneficiamento do biogás. Um dos problemas enfrentados com o nível de pureza obtido para o biometano é que o mesmo não pode ser inserido em redes de gás natural, ou ser utilizado como combustível em veículos automotivos.

Atualmente, existe a implementação de plantas comerciais com hibridizações da destilação criogênica convencional. Estas plantas têm o propósito de trabalhar em regiões de equilíbrio líquido-vapor a baixas pressões, ocasionando a formação de sólidos na torre. Através desse procedimento pode-se trabalhar com valores energéticos menos custosos e produtos de topo da coluna mais puros, propícios para atividades que requerem um gás riquíssimo em metano.

1.1 Motivação e Objetivo

Dado que a obtenção de biogás através de lodo de esgoto e aterros sanitários é uma tecnologia emergente no Brasil (AMADO, 2018), os motivos para o estudo de processos de purificação do metano baseados em destilação criogênica são listados a seguir:

- necessidade de encontrar maiores valores de pureza para o biometano, uma vez que a legislação em diversas regiões requisita baixas quantidades de CO₂ no gás para uso em tubulações;

- compromisso com o rejeito, no caso o dióxido de carbono, uma vez que as tecnologias convencionais não possuem um descarte ideal para o mesmo. Para o caso da destilação criogênica, o produto de fundo encontra-se em pressões e temperaturas suficientes para seu uso comercial, sem mais nenhum tratamento posterior;
- a dificuldade de utilizar a destilação convencional como processo de separação pois a coluna opera a temperaturas baixas e pressões muito altas.

Assim, os objetivos deste trabalho são:

- realização de um breve estudo das tecnologias convencionais;
- estudo das separações criogênicas, com ênfase à destilação tradicional e com zona de congelamento controlada;
- caracterização da mistura entre CH_4 e CO_2 em condições elevadas de pressão, como também escolher um modelo termodinâmico para a simulação;
- simulação da destilação tradicional e da zona de congelamento controlada;
- otimização do processo em função da diminuição do custo energético e das limitações impostas de pureza por legislações vigentes;
- comparar os métodos convencionais com os simulados;

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Biogás

O uso de fontes de energia renováveis teve um grande aumento em escala global, de forma que representou 19,2 % do consumo de energia final em 2014. Já a quantidade de energia final mundial representada por bioenergia é de 10 %. A maior parte da produção de biogás ocorre nos Estados Unidos e Europa, mas deve-se destacar o aumento de produção do mesmo em outras regiões do globo. A produção global de biogás aumentou de 0,28 EJ em 2000 para 1,28 EJ em 2014, com um total de 59 bilhões de m³ de biogás gerados (World Bioenergy Association, 2014)

O biogás origina-se de um processo anaeróbio: a matéria orgânica, quando é decomposta em meio anaeróbio, forma uma mistura de gases denominada biogás. A mistura gasosa é composta principalmente, em mol, por metano (40 % a 75 %) e dióxido de carbono (15 % a 60 %). Há também a formação de uma pequena quantidade de hidrogênio, sulfeto de amônia e alguns gases atmosféricos de concentração baixíssima, menores que 1% (RYCKEBOSCH et al., 2011). Mais detalhes da composição do biogás encontram-se na Tabela 2.1.

Ao considerar os principais constituintes da mistura, CH₄ e CO₂, deve-se destacar a necessidade de separação do último, uma vez que o produto de interesse, biometano, é utilizado como fonte energética. Portanto, o interesse está em reduzir o teor de dióxido de carbono presente no biogás para aumentar o poder calorífico da mistura, de forma a aumentar o valor agregado do produto final. Uma das aplicações do bio-

metano é a sua inserção em redes de tubulação de gás natural, que impõem altos teores de pureza de metano para sua inserção.

TABELA 2.1. Composição molar do biogás

Componente	Composição molar
CH ₄	40 - 75%
CO ₂	15 - 60%
Vapor de água	5 - 10%
N ₂	0 - 2%
Sulfeto de Hidrogênio	0,005 - 2%
Outros	<0,6%

A seguir serão citadas algumas tecnologias convencionais de separação para o par de substâncias mencionado.

2.2 Purificação e tratamento do biogás

O biogás recém formado da decomposição anaeróbia é composto, além do CO₂ e CH₄, por gases como sulfeto de hidrogênio (H₂S) e amônia (NH₃).

Para chegar ao estágio de separação do CO₂ deve-se, primeiramente, retirar as demais impurezas, uma vez que elas podem contribuir para o mal-funcionamento dos estágios de separação seguintes. O tratamento, em geral, é composto por:

1. Dessulfurização
2. Secagem
3. Remoção de Dióxido de Carbono
4. Remoção de Oxigênio e gases traço

Dado que este estudo objetiva a remoção de dióxido de carbono, seu segundo maior constituinte, as principais tecnologias citadas a seguir referem-se à separação de CH₄ e CO₂.

2.2.1 Membranas

O processo de separação por membranas ocorre em função da diferença de potencial químico devido ao gradiente de pressão aplicado entre os lados de uma membrana densa. O mecanismo de sorção-difusão é aplicado para que isso ocorra.

É importante destacar a necessidade das membranas serem resistentes em condições de operações não ideais, como pressões de até 25 bar e temperaturas maiores que 50 °C. Uma vez que há a possibilidade de existir enxofre e H₂O na composição, as membranas devem possuir resistência química a esses compostos.

Estudos recentes expõem diversos materiais capazes de apresentar grande seletividade de dióxido de carbono em relação ao metano, mas a grande barreira encontrada neles é a utilização dos mesmos em escala industrial (LI et al., 2010).

2.2.2 Absorção Química

A absorção química é um processo de transferência de um gás para um componente líquido, cuja solubilidade permite tal acontecimento. Para o caso do biogás, há a formação de ligações covalentes do dióxido de carbono com as moléculas do líquido em questão.

O contato entre o biogás despressurizado e uma solução de lavagem que absorve um dos componentes define o processo. Para recuperar o agente de lavagem, são instaladas fases de dessorção e regeneração logo após a etapa de absorção. O problema enfrentado ao recuperar o agente é a grande quantidade de energia térmica utilizada para aquecer o gás de dessorção, além da perda de solvente nos processos adjacentes. Os solventes comumente utilizados na absorção química são as aminas, que formam ligações covalentes com o CO₂. Alguns exemplos delas são a monoetanolamina, diglicolamina, dietanolamina, trietanolamina, metildietiletanolamina e a piperazina (AB-DEEN et al., 2016; DIETER; ANGELIKA, 2008).

A absorção química é o processo de separação que apresenta maiores valores de pureza para o biometano, como também menores perdas de metano. Já citado anteri-

ormente, sua grande barreira é o alto custo energético, cujos principais estudos estão direcionados ao rendimento térmico do processo.

2.2.3 Lavagem com água

A lavagem com água é o processo mais utilizado para a separação entre CH_4 e CO_2 na Europa (FRAMEWORK, 2010). O arraste de água líquida sob pressão sobre o biogás e a diferença de solubilidade dos gases permite a separação dos mesmos. A consequente diminuição da pressão implica a diminuição da solubilidade dos gases no solvente, de forma a recuperá-los.

A grande vantagem deste processo é a junção das etapas de dessulfurização e secagem à etapa de eliminação de CO_2 , uma vez que a água possui afinidade para solubilizar os gases presentes. As desvantagens encontradas na lavagem com água são o alto custo energético de operação e a grande perda de metano, o que exige combustão posterior ao processo. Outro fator que não contribui para o processo é a manutenção do pH básico, o que também traz custos e dificuldades no tratamento especificado.

2.2.4 Lavagem Física

O processo de lavagem física, em termos técnicos, é equivalente à lavagem com água para a remoção do CO_2 do gás. Porém, as etapas de secagem e dessulfurização devem continuar a existir (GRANDE, 2012).

O processo de lavagem física apresenta um custo energético maior que a lavagem com água, tornando-o um processo desvantajoso quando comparado as outras tecnologias. Ainda assim, a utilização de adsorventes alternativos (resíduos) podem contribuir para a redução do custo do tratamento.

2.2.5 Adsorção Pressure Swing

A adsorção *Pressure Swing* consiste na adsorção física do biogás aliado à dessorção com mudança de pressão. A grande vantagem do processo é ser altamente eficiente

e possuir baixo custo energético.

Atualmente, são utilizados de quatro a seis adsorvedores conectados paralelamente, nos quais ocorrem quatro processos: adsorção, dessorção, evacuação e pressurização.

A desvantagem do processo de adsorção com *Pressure Swing* é a grande perda de metano, que pode chegar a até 5 % (BAUER et al., 2013).

2.2.6 Teor de metano obtido com as diferentes técnicas de separação

A Tabela 2.2 exibe valores de purezas mínimos atingidos com as tecnologias de separação mencionadas. Vale salientar que além da pureza de metano possível, uma análise mais profunda de viabilidade do processo deve levar em consideração a energia envolvida nos processos.

TABELA 2.2. Principais processos de eliminação do Dióxido de Carbono e purezas mínimas de biometano atingidas. Fonte:Cidades (2010).

Tecnologia de separação	Pureza CH ₄
Adsorção Pressure Swing	>97%
Adsorção	>96%
Absorção Química	>99%
Lavagem com água	>98%
Membranas	>96%

2.3 Destilação Criogênica

Esta seção abordará duas tecnologias emergentes para o tratamento do biogás: a destilação criogênica tradicional e a destilação criogênica com a inserção da *Controlled Freeze Zone*. Ambas tecnologias se mostram eficientes em termos de obtenção de um produto de qualidade e purificado. Porém, a utilização delas se torna financeiramente desvantajosa, já que necessitam de um grande gasto energético para operação.

2.3.1 Destilação Criogênica Convencional

A destilação criogênica simples para o sistema $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ opera a baixas temperaturas e altas pressões, conforme é previsto pelos experimentos de equilíbrio de fases. Uma vez que tais condições são atingidas, tem-se a vantagem de adquirir produtos da destilação apropriados para o transporte via tubulação.

Os estudos de equilíbrio de fase permitem a conclusão de que a destilação criogênica simples para o biogás é eficiente somente quando há uma concentração alta de dióxido de carbono. Para sistemas mais diluídos, necessita-se trabalhar a pressões mais altas para evitar a formação de CO_2 sólido (MAQSOOD et al., 2013).

Outro detalhe importante a ser considerado em termos econômicos, é que, diferentemente do gás natural, o biogás necessita ser comprimido para ser inserido na coluna de destilação. Como a produção de biogás geralmente ocorre em temperaturas entre 20 e 55 °C e pressões próximas da atmosférica, mais de um estágio de compressão será necessário. Logo, o custo energético do processo aumenta.

Yousef et al. (2016) propuseram um método de remoção de CO_2 através da destilação criogênica convencional. O estudo inicia com a compressão do biogás, seguido de trocas térmicas integradas com a coluna de destilação criogênica.

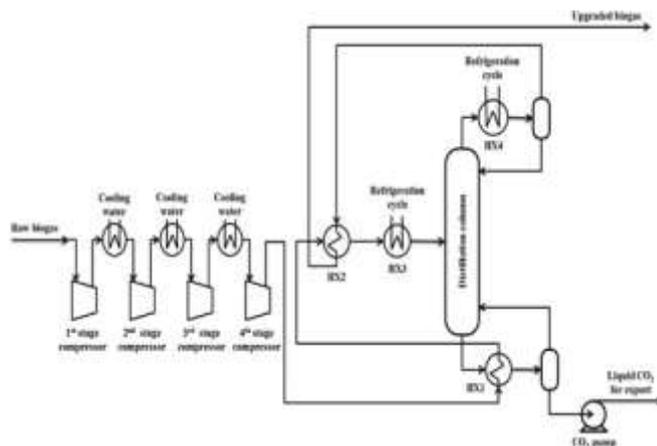


FIGURA 2.1. Fluxograma do processo de separação de $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ proposto por Yousef et al. (2016).

A Figura 2.1 exhibe um arranjo de compressores em série para a compressão do

biogás à pressão desejada, como também reutiliza e fornece calores da/para a coluna a fim de resfriar o biogás.

2.3.2 Controlled Freeze Zone

A *Controlled Freeze Zone* (CFZ) é uma tecnologia utilizada em torres de destilação com a finalidade de permitir a formação de sólidos dentro do equipamento (KELLEY et al., 2011)

O funcionamento da tecnologia é semelhante à destilação criogênica comum, mas com uma câmara dentro da coluna onde, em condições específicas de pressão e temperatura, ocorre o equilíbrio vapor-sólido da mistura $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$.

Observando o diagrama de fases para o sistema $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$ à 500 psi, o princípio de funcionamento da coluna pode ser ilustrado conforme a Figura 2.2.

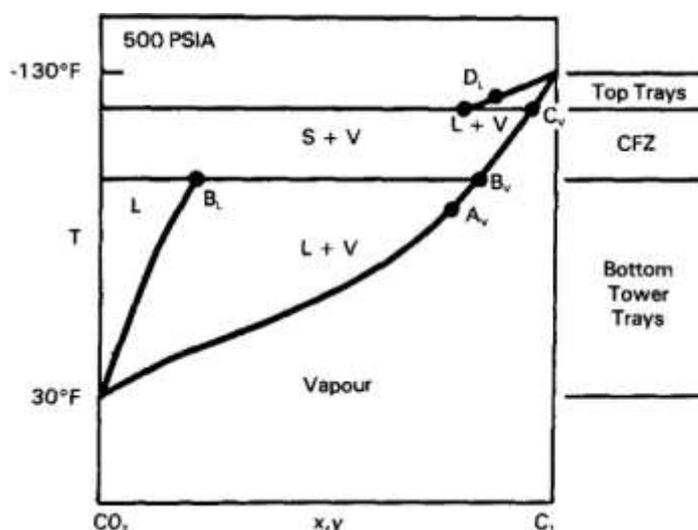


FIGURA 2.2. Arranjo da coluna de destilação e funcionamento da zona de congelamento controlada através do diagrama de equilíbrio de fases a 500 psia para mistura $\text{CH}_4 - \text{CO}_2$.

O funcionamento da CFZ é realizado através de bombas. A fase líquida do estágio diretamente acima da zona de congelamento é retirada através de bombas que

reinsiram o líquido na câmara especial em forma de gotículas, a fim de aumentar a área de contato e melhorar a eficiência da troca térmica.

Já o vapor existente no estágio abaixo entra na zona controlada e, ao subir na unidade, começa a resfriar. Conforme pode ser observado na Figura 2.2, o resfriamento permite a entrada da mistura na região de equilíbrio das fases sólido-vapor, uma vez que a diminuição da temperatura desloca a composição da mistura para a direita. Assim, há a formação de CO₂ sólido puro.

Uma comparação prévia entre a destilação criogênica convencional e a destilação com a zona de congelamento já permite concluir que a CFZ opera a pressões menores, como também a zona de congelamento representa vários estágios teóricos, de modo a formar CO₂ sólido praticamente puro. Assim, entende-se a CFZ como um método de grande ganho em economia energética na operação.

A destilação com CFZ foi operada com sucesso em uma planta piloto de gás natural em Pasadena, Texas (VALENCIA; DENTON, 1986). Em 2008, uma planta comercial foi demonstrada em Wyoming (MOBIL, 2012).

2.4 Equilíbrio de Fases da mistura Metano - Dióxido de carbono

A análise do equilíbrio de fases do sistema CH₄ - CO₂ se torna importante por ser fundamental a predição do comportamento da mistura em diferentes condições de operação impostas nos equipamentos de separação. Assim, deve-se escolher um modelo termodinâmico que retrate com fidelidade o sistema a fim de se obter simulações verossímeis.

Há dois interesses ao estudar o equilíbrio de fases da mistura CH₄-CO₂: prever a formação de uma região sólido+vapor e avaliar o comportamento da região líquido+vapor em curvas isobáricas.

2.4.1 Equilíbrio de Fases envolvendo a fase sólida

As curvas de equilíbrio isobáricas do sistema permitem observar duas regiões distintas que, com o aumento da pressão, tendem a se cruzarem. Essa situação pode implicar graves problemas em torres de destilação, uma vez que a formação de sólido nos pratos da torre causa a diminuição da eficiência da troca térmica, como também o "entupimento" da coluna.

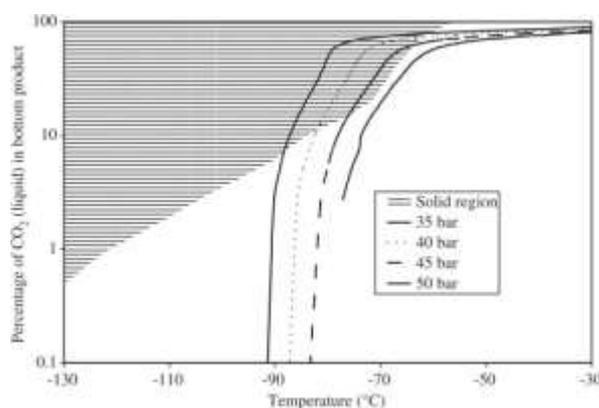


FIGURA 2.3. Gráfico logarítmico da região de formação de CO_2 sólido. Na região hachurada há solidificação. Algumas curvas isobáricas estão presentes para indicar a tendência de formação de sólidos em determinadas pressões. A curva à 50 bar garante que não há formação de sólidos.

A Figura 2.3 expõe o quão perigoso pode ser trabalhar com pressões menores que 40 bar, uma vez que essa condição, aliada a baixas temperaturas e concentrações de CO_2 acima de, aproximadamente, 10 %, podem gerar sólidos na coluna, de modo a gerar consequências operacionais problemáticas.

A Figura 2.4 apresenta equilíbrio de fases líquido-vapor e sólido-vapor com diversas curvas isobáricas do sistema $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. As curvas fechadas indicam o equilíbrio líquido-vapor, enquanto que a região delimitada em temperaturas menores expõe o equilíbrio sólido-vapor da mistura. A entrada da região sólido-vapor implica problemas na coluna, que não trabalha, naturalmente, com formação de sólidos.

Logo, a Figura 2.4 complementa a informação do comportamento perigoso em pressões abaixo de 650 psi. Isto porque a região de equilíbrio sólido+vapor tende a

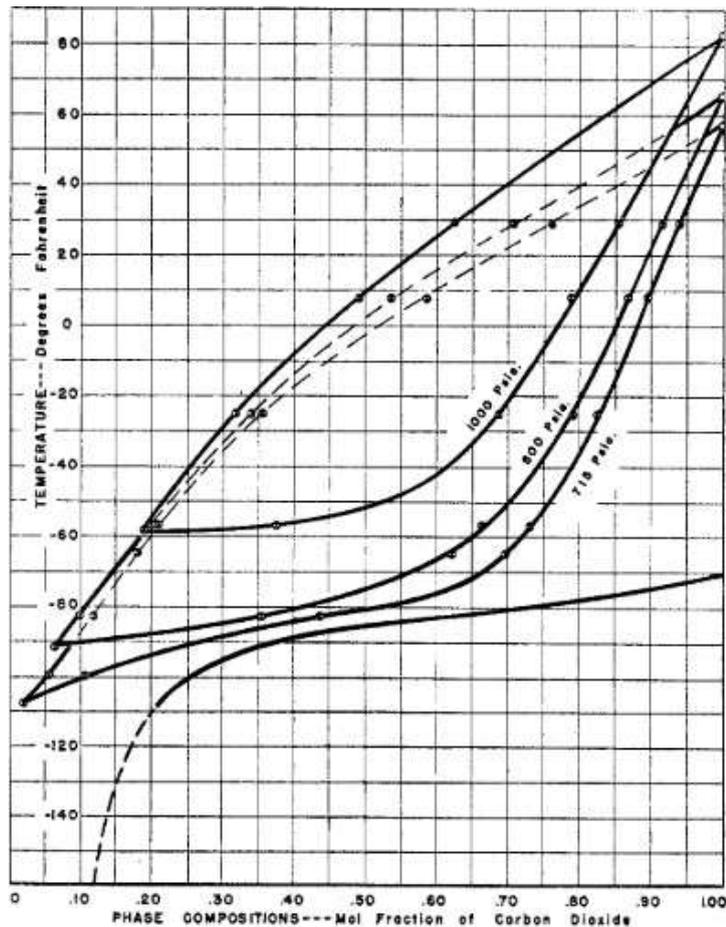


FIGURA 2.4. Equilíbrio de fases com diversas curvas isobáricas do sistema CH₄-CO₂. As curvas fechadas indicam o equilíbrio líquido-vapor, enquanto que a região delimitada abaixo expõe o equilíbrio sólido-vapor da mistura, a temperaturas mais baixas. Fonte:Donnelly e Katz (1953) .

encontrar-se com a região líquido+vapor a temperaturas próximas de -90 °F. Assim deve-se tomar cuidado ao realizar simulações do processo com equações cúbicas de estado, pois as mesmas não conseguem prever esse tipo de comportamento. Ainda que exista tal limitação, a curva de equilíbrio líquido+vapor se aproxima de uma curva ideal, logo a escolha de equações cúbicas de estado é suficiente para efetuar a simulação do sistema CH₄-CO₂.

Alguns autores, com o intuito de evitar a formação de sólidos em colunas de destilação propuseram artifícios. Holmes et al. (1983) fizeram a destilação extrativa com hidrocarbonetos mais pesados, evitando a formação de dióxido de carbono sólido. Valencia e Denton (1985) estudaram a adição de Hélio (He) ao sistema, mas a mistura He-CH₄ a altas temperaturas mostrou-se difícil de ser separada. Outra alternativa é

o aumento de pressão da coluna. A pressões maiores que 650 psi, as fronteiras das regiões de equilíbrio se distanciam, de forma a evitar qualquer tipo de formação do sólido.

Capítulo 3

Metodologia

As simulações das torres de destilação criogênica foram realizadas a partir do simulador de processos iiSE. Os resultados obtidos foram comparados com simulações apresentadas por Yousef et al. (2016) para a destilação criogênica convencional e por Thomas e Denton (1988) para a destilação com *Controlled Freeze Zone*.

3.1 Escolha do Modelo Termodinâmico

Conforme a análise de dados experimentais de equilíbrio de fases para a mistura $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, observa-se curvas de equilíbrio líquido-vapor próximas às ideais em determinadas pressões, enquanto que, em pressões abaixo de 500 psi, há a formação de uma região de equilíbrio sólido-vapor.

Tratando-se de substâncias apolares e reais, decidiu-se pela utilização da equação cúbica de estado de *Peng-Robinson* com a regra de mistura de *van der Waals* para o cálculo das propriedades da mistura $\text{CH}_4\text{-CO}_2$. Yousef et al., na sua simulação da separação criogênica da mistura $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, também utilizaram a equação de *Peng-Robinson* para representar o sistema.

3.2 Destilação Criogênica Convencional

A simulação da destilação criogênica convencional realizada neste trabalho foi baseada nos dados do estudo apresentado em Mullick et al. (2014). O artigo exhibe um

estudo sobre a integração energética do processo através de trocas de calor e compressões do biogás, conforme mencionado na Subseção 2.3.1, de modo a minimizar o custo energético do processo.

No presente estudo foi representada apenas a coluna de destilação, sem os equipamentos acessórios do processo. Uma vez validada a simulação, foi feita uma comparação da destilação criogênica convencional com a destilação com CFZ.

Os valores das variáveis de entrada do processo, como também as condições de operação da coluna, baseadas em Mullick et al. (2014), são mostrados na Tabela 3.1.

TABELA 3.1. Especificações da corrente de entrada da coluna de destilação e condições de operação. O valor da pressão da coluna refere-se às pressões de topo, do condensador e do fundo. Configuração utilizada conforme em Mullick et al. (2014).

Especificação	Valor	Unidade
Vazão de alimentação	1000	kgmol/h
teor de CH ₄	60	% mol
teor de CO ₂	40	% mol
Temperatura	-32.9	°C
Pressão da alimentação	4983	kPa
Pressão da coluna	4983	kPa
Vazão de Destilado (<i>D</i>)	634	kgmol/h
Taxa de Refluxo (<i>R</i>)	2.8	-
Número de Pratos	11	-
Estágio de alimentação	4	-

O fluxograma do processo de destilação simulado no iiSe é mostrado na Figura 3.1.

A Figura 3.1 e as informações da Tabela 3.1 possibilitam a realização da simulação no aplicativo, de modo a obter resultados sem a formação de CO₂ sólido no processo, como previsto anteriormente nas condições do CFZ a baixas pressões. Espera-se um produto de topo rico em metano, e um produto de fundo rico em dióxido de carbono.

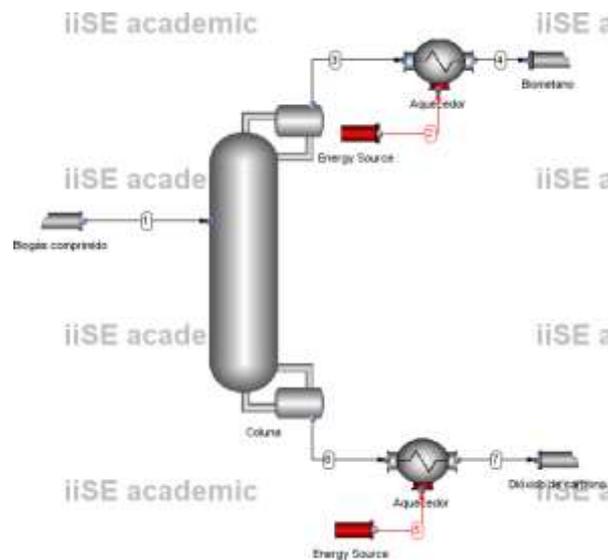


FIGURA 3.1. Fluxograma da destilação criogênica convencional simulada no programa iiSe.

3.3 Destilação criogênica com CFZ

Uma vez que pode-se obter biogás através da digestão anaeróbia de diversas fontes, sua composição apresenta grande variação. Majoritariamente, há em torno de 50 % a 75 % de metano, em massa. O restante é composto por 25 % a 50 % de dióxido de carbono. Uma parte minoritária do gás corresponde a ácido sulfúrico, nitrogênio, oxigênio e hidrogênio (CIDADES, 2010).

A fim de estudar a separação $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, definiu-se uma composição de entrada, em base mássica, de 60 % de CH_4 e 40 % de CO_2 . Por se tratar de uma separação criogênica, a temperatura da alimentação está em -66°F e pressão de 565 psi, de acordo com as especificações do fluxograma do processo CFZ exposto por Thomas e Denton (1988). Na Tabela 3.2 as condições da corrente de alimentação da coluna de destilação criogênica são sumarizadas.

Com a especificação dos dados presentes na Tabela 3.2 o número de graus de liberdade da fonte de alimentação é zerado permitindo sua inserção da coluna de destilação. No que diz respeito às especificações de operação da coluna, optou-se pela condensação parcial no topo e foram fixados os valores da pressão de topo, pressão de condensação e pressão de fundo, da razão de refluxo (R) e da vazão de destilado.

TABELA 3.2. Especificações da corrente de entrada da coluna de destilação criogênica com CFZ.

Especificação	Valor	Unidade
Vazão de entrada (F)	1000	kmol/h
CH ₄	60	% mol
CO ₂	40	% mol
Temperatura	-66	°F
Pressão	1035	Psi

Como no artigo de Thomas e Denton não são disponibilizados os valores de refluxo e vazão de destilado, estes valores foram arbitrados neste trabalho e mostrados na Tabela 3.3 da seção a seguir. A simulação da destilação com CFZ foi realizada considerando que a torre contém 30 pratos, conforme a operação da planta piloto estudada.

3.3.1 Primeira etapa da simulação da CFZ

Inicialmente, foi realizada a simulação da destilação criogênica sem a inserção da câmara de equilíbrio sólido-vapor, para facilitar o processo de convergência numérica. As condições de operação foram arbitradas segundo a Tabela 3.3.

TABELA 3.3. Especificações iniciais de operação da coluna de destilação criogênica com CFZ na primeira etapa de conversão da simulação. O valor da pressão da coluna refere-se às pressões de topo, do condensador e do fundo.

Especificação	Valor	Unidade
Razão de Refluxo	1	-
Vazão de destilado	400	kmol/h
Pressão	565	Psi
Número de Pratos	30	-
Estágio de Alimentação	24	-

3.3.2 Segunda etapa da simulação da CFZ

O desenredo da primeira etapa permitiu a obtenção de uma corrente de saída da separação. Para aproximar o processo simulado com uma destilação com CFZ foi adicionado ao processo um separador. Este artifício foi utilizado para evitar a necessidade do cálculo de equilíbrio sólido-líquido do sistema, não disponível no simulador iiSE. No estágio 15 da coluna de destilação foi adicionada uma corrente de saída de líquido de vazão equivalente à 10 kgmol/h conectada à entrada do separador, conforme ilustrado na Figura 3.2.

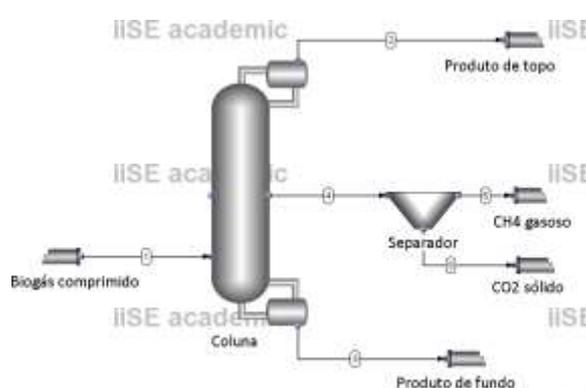


FIGURA 3.2. Fluxograma da simulação na Etapa 2: inserção de um separador à torre de destilação para representar a câmara de congelamento controlado.

O separador requer a especificação de duas variáveis para suprir seus graus de liberdade. As duas variáveis definidas foram a fração de CO_2 e CH_4 das correntes de produto de topo em relação à entrada do separador. Os valores utilizados foram 0,25 e 1, respectivamente. Portanto, todo metano que entra no separador se destina à corrente de topo do mesmo.

Após esta definição, a corrente composta por metano gasoso puro foi reconectada à coluna de destilação no mesmo estágio 15, de onde a corrente original foi retirada. O diagrama deste processo é mostrado na Figura 3.3.

Espera-se, então, aumento de pureza de CH_4 no produto de topo, uma vez que, como especificado na Figura 3.3, a corrente que volta à torre possui concentração muito alta de metano.

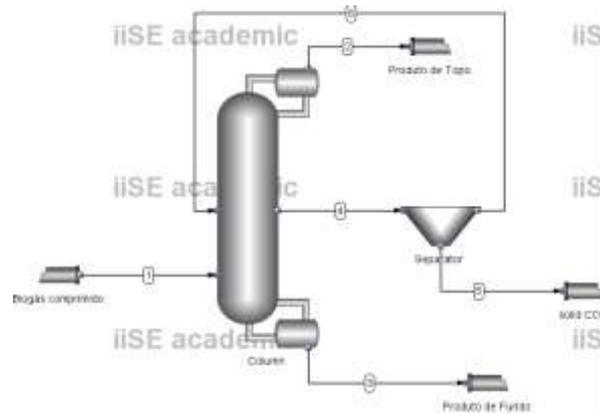


FIGURA 3.3. Fluxograma da simulação da Etapa 2: reintegração da corrente que sai do separador à coluna de destilação.

3.4 Otimização do processo

Para analisar a possibilidade de redução do custo energético de operação do processo, foi utilizada a ferramenta de otimização do iiSe. Definiu-se como objetivo da otimização a minimização do custo energético do refeedor, expresso através da seguinte equação:

$$S = Q_{ref} \quad (3.1)$$

onde S representa a função objetivo do problema que deverá ser minimizada e Q_{ref} representa o calor do refeedor da coluna de destilação.

Neste trabalho, foi considerado que o calor necessário no refeedor é função apenas das seguintes variáveis manipuláveis do processo:

$$Q_{ref} = f(R, D, S_{CH_4}^{topo}, S_{CO_2}^{topo}) \quad (3.2)$$

onde R é a razão de refluxo, D é a vazão de destilado, $S_{CH_4}^{topo}$ é a razão de CH_4 na mistura de topo do separador e $S_{CO_2}^{topo}$ é a razão de CO_2 na mistura de topo do separador. Na Tabela 3.4 são apresentados os intervalos de valores viáveis destas variáveis para manipulação durante a otimização do processo.

Conforme regulamentado no Estados Unidos (ECHTERHOFF; MCKEE, 1991), a pureza mínima permitida para a inserção de metano nas redes de gás natural é de 97 % em mol. Além disso, foi restringida a pureza de CO_2 no produto de fundo para 98 %, a fim de evitar grandes perdas de metano.

Assim, a Tabela 3.4 indica as variáveis livres do processo que serão modificadas com a otimização via simulador.

TABELA 3.4. Variáveis do processo manipuladas durante a otimização.

Variável manipulada	Intervalo	Unidade
Razão de Refluxo	1-20	-
D	100-900	kmol/h
$S_{CO_2}^{topo}$	0,25-1	-

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados os resultados e discussões referentes à simulação da *Controlled Freeze Zone* e também da comparação com os resultados da simulação da destilação criogênica convencional. A primeira seção expõe os resultados obtidos com a simulação após o término da Subseção 3.3.1, a qual ocorre a primeira etapa do processo de conversão. A segunda seção apresenta os resultados e discussões do processo da CFZ com a otimização realizada.

4.1 Simulação da destilação com CFZ

4.1.1 Destilação sem câmara de congelamento

A Tabela 4.1 relata os valores obtidos para a carga térmica do refeedor, a temperatura do topo da coluna, e a fração molar de metano no produto de topo (Q_{ref} , T_{topo} , $y_{CH_4}^{topo}$) após a simulação da destilação.

TABELA 4.1. Resultados de composição, temperatura e calor de refervimento na coluna sem a CFZ.

Variável	Valor	Unidade
Q_{ref}	505,39	kW
T_{topo}	-86,43	°C
$y_{CH_4}^{topo}$	99,09	% mol

Vale ressaltar que os valores apresentados na Tabela 4.1 são intermediários e sevem apenas para uma validação preliminar da verossimilidade dos resultados com a introdução de algumas variáveis arbitradas.

Posto que à 565 psi pode haver a formação de CO₂ sólido, e considerando que o modelo termodinâmico proposto não prevê tal acontecimento, conclui-se que o valor da T_{topo} da coluna apresentado na Tabela 4.1 é um resultado coerente, uma vez que o diagrama equilíbrio líquido-vapor para a mistura CH₄-CO₂ à essa pressão indicará uma correlação próxima entre a temperatura e a composição observada na simulação.

Quanto à simulação da destilação criogênica simples, Yousef et al. a realizaram com parâmetros de entrada diferentes, com pressões e taxa de refluxo mais altas, conforme se pode observar na Tabela 3.1. Ainda assim, o valor encontrado para o Q_{ref} das duas situações são próximos, o que indica um comportamento parecido e coerente.

4.1.2 Destilação com a câmara de congelamento

A câmara de congelamento do processo real foi representada por um separador simples, onde são especificadas as correntes de saída do equipamento. Sabendo que na câmara de congelamento da destilação CFZ o sólido formado é praticamente CO₂ puro, foram especificadas as composições molares de 99,11 % de metano em uma corrente, e 65,45 % de dióxido de carbono na outra.

TABELA 4.2. Resultados de composição, temperatura e calor de refervimento na coluna com a inserção da CFZ.

Variável	Valor	Unidade
Q_{ref}	503,85	kW
T_{topo}	-86,49	°C
T_{fundo}	-50,97	°C
$y_{CH_4}^{topo}$	99,12	% mol
$x_{CO_2}^{fundo}$	66,03	% mol

Com a inserção do separador, os perfis de temperatura e pressão da coluna se mantêm os mesmos, uma vez que a pequena quantidade de vapor que é retirada da

torre e que depois reentra com uma composição de 97% de metano, em mol, tem pouca influência no comportamento da torre.

A Figura 4.1 demonstra que vários estágios da coluna operam à mesma temperatura. Ou seja, não seriam necessários tantos pratos para alcançar as composições molares indicadas na Tabela 4.2. Ainda assim, essa região é a etapa cuja solidificação pode acontecer. Portanto, a zona de resfriamento controlada deveria representar todo este intervalo de estágios sem alteração no perfil de composição e temperatura.

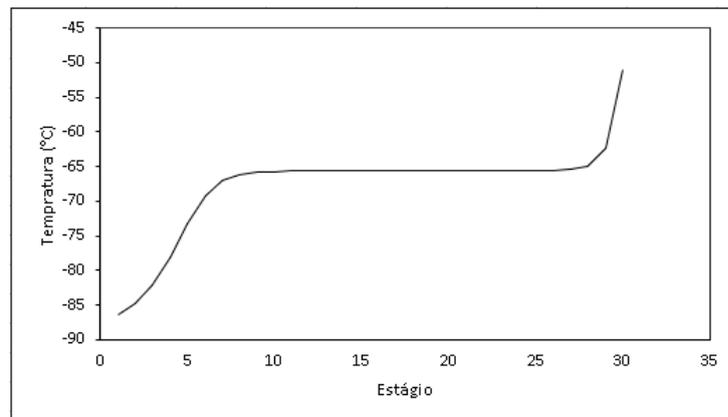


FIGURA 4.1. Perfil de temperatura da coluna de destilação ao alcançar estado estacionário após a inserção do separador ao processo.

4.1.3 Resultados do Processo Otimizado

Com a otimização do processo de destilação com a câmara de congelamento, de acordo com a função objetivo definida na Equação 3.1, foi possível a redução do Q_{ref} . Nas Tabelas 4.3 e 4.4 são apresentados os valores obtidos com a minimização da função objetivo.

Percebe-se que o processo de otimização levou a redução e/ou fixação do valor de refluxo em aproximadamente 1. Como se pretende reduzir o valor energético envolvido no refervimento da coluna, sabe-se que um aumento do valor do refluxo da coluna aumenta a quantidade de líquido presente na mesma, implicando maior valor mássico envolvido no refervimento dela. Cabe destacar que existe interferência do valor de refluxo na pureza do produto de topo e de fundo. Portanto, deve existir um

TABELA 4.3. Valores das variáveis na coluna de destilação com CFZ após a otimização.

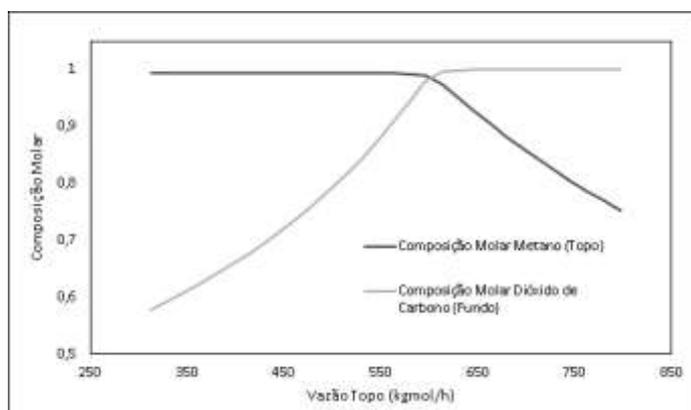
Variável	Valor	Unidade
R	1,14	-
D	596,78	kgmol/h
Q_{ref}	131,38	kW
T_{topo}	-86,62	°C
T_{fundo}	1,13	°C
$y_{CH_4}^{topo}$	99,19	% mol
$x_{CO_2}^{fundo}$	98,00	% mol

TABELA 4.4. Valores das variáveis no separador após a otimização do processo de destilação com CFZ.

Variável	Valor	Unidade
$S_{CH_4}^{topo}$	0,3165	-
$S_{CO_2}^{topo}$	1	-

compromisso entre a energia do refeedor e os valores de restrição de pureza utilizados na otimização.

Para verificar a influência da vazão de destilado no processo de separação foi realizado um estudo de sensibilidade. Ao avaliar a variação de composição de CH_4 no topo e CO_2 no fundo em função da mudança de destilado, obteve-se a resposta conforme mostrada na Figura 4.2.

FIGURA 4.2. Composição de CH_4 no topo e CO_2 no fundo da coluna de destilação em função da vazão de destilado.

Ao observar as curvas da Figura 4.2 e dado os limites de pureza impostos no objetivo do trabalho, conclui-se que a região de encontro das duas curvas é o local cuja vazão de destilado é a mais adequada para o sucesso da separação.

4.1.4 Perfil de temperatura da coluna após otimização

Conforme é observado na Figura 4.3, a variação de temperatura dentro da coluna ocorre nos estágios iniciais e finais, ao passo que existe um intervalo, entre o décimo e vigésimo estágio, com mínimas variações.

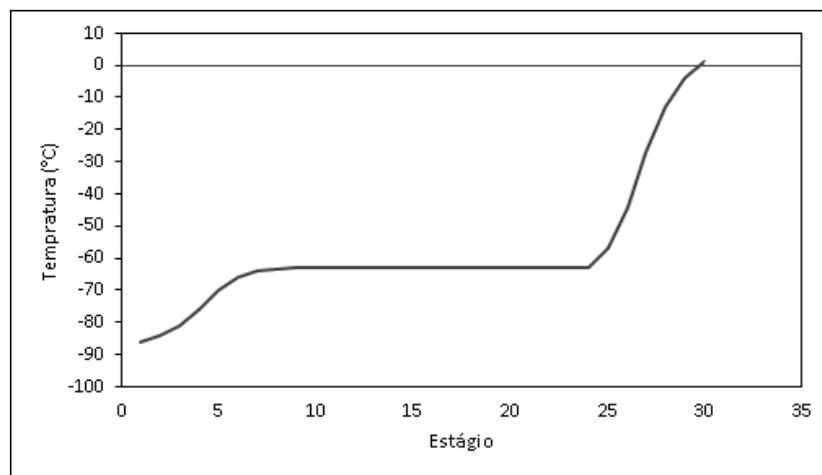


FIGURA 4.3. Perfil de temperatura da coluna modificada ao alcançar condições de estado estacionário.

Tal comportamento nos estágios intermediários expõe que, para a composição em questão da mistura $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ estudada, não há necessidade da coluna possuir tantos pratos para obter-se o valor desejado de pureza dos produtos. Essa região, cuja temperatura não varia em aproximadamente 10 estágios, permite a criação da zona de congelamento, uma vez que a mesma opera à pressão e temperatura constante.

O maior problema encontrado no perfil foi a temperatura de topo da torre de destilação. A 565 psi, a formação de CO_2 sólido pode acontecer em temperaturas próximas a -80°F ($-62,2^\circ\text{C}$). O possível congelamento, fora da *Controlled Freeze Zone*, implica mal funcionamento da torre, perda da eficiência dos pratos e consequente entupimento. Como a equação de estado PR não prevê as zonas de formação de sólido,

torna-se impossível para a simulação prever o congelamento.

4.2 Destilação Criogênica Convencional

De acordo com Yousef et al. (2016), a destilação criogênica convencional do biogás só será segura quando a torre operar em 4893 kPa, a fim de evitar a formação de dióxido de carbono sólido na torre. O congelamento do CO₂ impossibilita a separação da mistura CH₄ - CO₂ de forma segura e eficiente.

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados obtidos com a simulação da destilação criogênica convencional.

TABELA 4.5. Valores de composição, temperatura e calor de refervimento da coluna de destilação criogênica convencional.

Variáveis do processo	Valor	Unidade
Q_{ref}	135	kW
T_{topo}	-71,6	°C
$y_{CH_4}^{topo}$	94,2	% mol
$x_{CO_2}^{fundo}$	99,2	% mol

Os dados que surgem da destilação criogênica convencional apresentados na Tabela 4.5 implicam uma discussão acerca da pureza obtida de metano versus calor de refervimento. Foram obtidos os valores de energia de refervimento de 135 kW e uma pureza de metano de, aproximadamente, 94,2 %. Pode-se considerar um valor alto de energia requerida, em função de uma pressão de operação altíssima, para um resultado de pureza de metano baixo, se comparado as outras tecnologias de separação do sistema, conforme evidenciado na Tabela 2.2.

Comparando estes valores com os resultados de 131,38 kW para Q_{ref} e pureza de 99,19 % para a destilação com CFZ, chega-se a conclusão de que o método com congelamento pode apresentar vantagens frente ao processo convencional.

Por mais que os calores envolvidos no refervimento não tenham uma diferença grande, como também no presente estudo não se considera os valores energéticos en-

volvidos na câmara de congelamento controlada, há de se destacar a impossibilidade de obter-se um valor de pureza maior que 96,2 % para a situação da destilação criogênica tradicional, caso o interesse seja maximizar a composição molar de topo. A operação em 4983 kPa desloca o equilíbrio de fases, de modo a impedir valores maiores de pureza.

Outro destaque importante nas simulações propostas é a vantagem que os produtos de topo e fundo possuem em relação às demais tecnologias de separação. Como eles se encontram em condições de temperatura e pressão altas, sua inserção em redes de tubulações não depende de mais nenhum tipo de tratamento térmico ou de compressão.

4.3 Perda de Metano

De acordo com a restrição imposta na otimização do processo com zona de congelamento para a pureza de CO₂ no produto de fundo de 98 %, em mols, a perda de metano nesta destilação se torna baixa.

Já para a perda de metano no processo de destilação criogênica convencional, espera-se um valor menor, uma vez que os dados impostos de operação da coluna implicam uma menor pureza de CH₄ no topo e maior valor de pureza de CO₂ no fundo, de modo a diminuir a perda de metano e aumentar a perda de dióxido de carbono no topo.

Na Tabela 4.6, são apresentados os valores obtidos de vazões e composições das correntes de entrada e saída da coluna de destilação criogênica com CFZ.

TABELA 4.6. Valores das vazões e composições das correntes de entrada e saída da coluna de destilação criogênica com CFZ.

Variáveis	Valor	Unidade
F	1000	kgmol/h
$x_{\text{CO}_2}^F$	40	% mol
B	402,39	kgmol/h
$x_{\text{CH}_4}^{\text{fundo}}$	2,00	% mol

Dado que a perda de metano é calculada pela razão entre a vazão de metano no produto de fundo e a vazão de metano na entrada do processo, tem-se:

$$\text{Perda}_{\text{CH}_4} = \frac{B \cdot x_{\text{CH}_4}^{\text{fundo}}}{F \cdot x_{\text{CH}_4}^{\text{F}}} \quad (4.1)$$

onde F é a vazão de entrada, $x_{\text{CH}_4}^{\text{F}}$ é a fração molar de metano na vazão de entrada, B é a vazão de fundo, $x_{\text{CH}_4}^{\text{fundo}}$ é a fração molar de metano na vazão de saída.

Logo, conclui-se que a perda de metano para o processo de destilação criogênica com a zona de congelamento controlada é de 1,3 %. Para a destilação criogênica tradicional, a perda de metano é também dada pela Equação 4.1 e o valor encontrado é de 0,50 %.

A perda de metano com a introdução da zona de congelamento, conforme a Equação 4.1, indica um valor razoável quando comparado as outras tecnologias. Enquanto a destilação criogênica convencional resultou em uma perda de 0,50 %, os processos de absorção física e *pressure-swing* apresentam perdas típicas de 1,5 % e 1,8 %, respectivamente. A Tabela 4.7 resume os valores médios encontrados de perda de metano para as principais tecnologias de separação.

TABELA 4.7. Valores de perda de metano associadas a diferentes tecnologias de separação. Fonte: Bauer et al. (2013)

Tecnologia de Separação	Perda CH ₄ (%)
CFZ	1,3
Destilação Convencional	0,5
Absorção Química	0,1
Pressure swing	1,8
Lavagem Física	1,5
Membranas	1,5
Lavagem com água	1,0

Vale salientar que o valor encontrado para a perda de metano no processo de destilação CFZ pode ser alterado de acordo com a necessidade de minimização do calor de refervimento. Impondo a restrição para a pureza de CO₂ no produto de fundo para um valor alto implica maior calor de refervimento da torre. Portanto, há a possi-

bilidade de obter-se valores menores de perda de metano, desde que sejam satisfeitas as variações de operação dentro da torre.

A avaliação da perda de metano também pode ser feita com uma análise de sensibilidade de algumas variáveis a fim de obter uma menor perda, uma vez que elas implicam diferentes respostas ao longo das variações.

Na Figura 4.4 é apresentada a variação do calor do refeedor e da fração molar de dióxido de carbono no fundo da torre frente perturbações na taxa de refluxo.

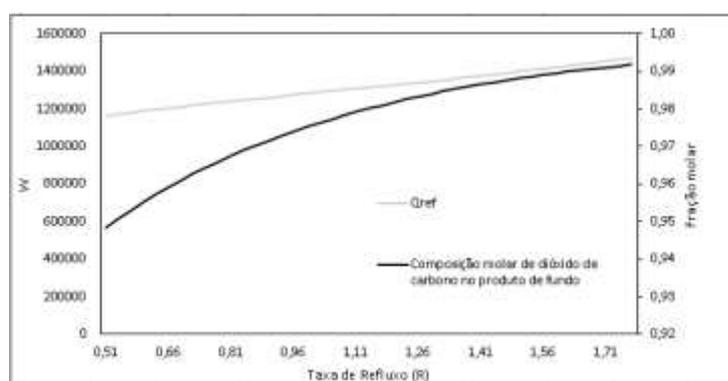


FIGURA 4.4. Resposta das composições do produto de fundo e calor de refervimento em relação à variação da taxa de refluxo da coluna.

Conforme exposto na Figura 4.4, um aumento da fração molar de CO₂ no produto de fundo e do calor de refervimento acompanham o aumento da taxa de refluxo da coluna. A outra consequência desta variação é o aumento de pureza do biometano, no produto de topo da torre. Visto que o fator limitante é a restrição da composição molar do produto de fundo de CO₂ em 98%, a taxa de refluxo fica situada em aproximadamente 1,13.

Na Figura 4.5 é apresentada a variação do calor do refeedor e da fração molar de dióxido de carbono no fundo da torre frente na vazão de destilado.

Conforme a Figura 4.5, a partir do momento em que D chega próximo de 600 kg mol/h, não se observa mais variação da pureza de CO₂ no produto de fundo, e, ao avaliar o Q_{ref} no mesmo ponto, nota-se que o crescimento da curva se torna mais acentuado, de modo que o aumento não se torna tão vantajoso.

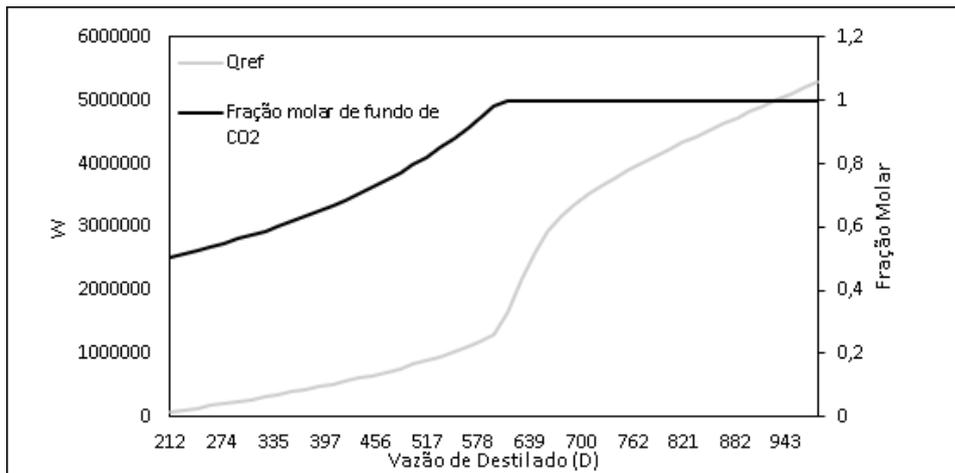


FIGURA 4.5. Resposta das composições do produto de fundo e calor de refervimento em relação à variação da vazão de destilado da coluna.

Para esse caso, a situação permite concluir que quando a vazão de destilado se aproxima de 600 kg mol/h, a pureza do produto de fundo começa a estabelecer uma assíntota horizontal, já que a quantidade de CO₂ chega próximo do seu máximo permitido, conforme é observado na Figura 4.5. Como há o requerimento de haver produtos de altas purzas tanto no topo como no fundo, é natural que o valor de D da coluna seja próximo do produto entre F e $x_{\text{CH}_4}^F$ e que o valor de B seja próximo do produto entre F e $x_{\text{CO}_2}^F$.

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

As simulações presentes no estudo permitem concluir que o acréscimo da zona de congelamento controlada pode contribuir para o aumento de pureza de CH_4 no produto de topo e aumento de CO_2 no produto de fundo da coluna de destilação criogênica.

A inclusão do separador na simulação carece de informações necessárias para avaliar o gasto energético envolvido no processo, dado que a manutenção da pressão e temperatura do meio não estão sendo consideradas, como também os estágios da torre que não estariam incluídos caso o separador estivesse acoplada à coluna. Ainda assim, a câmara de congelamento representa mais de um estágio teórico, de modo que a coluna de destilação possa operar com menos pratos e obter o mesmo produto desejado.

Passos futuros poderiam estar envolvidos na contribuição energética que o separador causa no processo: avaliar as bombas necessárias para que o líquido do estágio superior à câmara seja carregado, como também verificar as condições de re-entrada de metano à torre, uma vez que o mesmo entra a condições diferentes após a formação de sólido-vapor no separador. Outra condição seria considerar a entrada do líquido formado de CO_2 no separador à coluna, dado que o estudo de Thomas e Denton (1988) promove a alteração de um prato para que haja condensação do CO_2 sólido na própria torre.

Referências Bibliográficas

- ABDEEN, F. R.; MEL, M.; JAMI, M. S.; IHSAN, S. I.; ISMAIL, A. F. A review of chemical absorption of carbon dioxide for biogas upgrading. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, Elsevier B.V., v. 24, n. 6, p. 693–702, 2016. ISSN 10049541. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cjche.2016.05.006>>.
- AMADO, A. MS Windows NT Usina passa a produzir biogás a partir de resíduos orgânicos e lodo de esgoto. 2018. Disponível em: <<http://agenciabrasil.ebc.com.br/pesquisa-e-inovacao/noticia/2018-02/usina-passa-produzir-biogas-partir-de-residuos-organicos-e-lodo>>.
- BAUER, F.; HULTEBERG, C.; PERSSON, T.; TAMM, D. Biogas upgrading – review of commercial technologies. *Swedish Gas Technology Centre*, 2013.
- CEMPRE. O alto potencial do biogás como fonte de energia e combustível. 2013. Disponível em: <<http://cempre.org.br/informa-mais/id/63/o-alto-potencial-do-biogas-como-fonte-de-energia-e-combustivel>>.
- CIDADES, M. das. Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização. *Gülzow*, v. 5, p. 233, 2010. Disponível em: <biogasportal.info>.
- DIETER, D.; ANGELIKA, S. Biogas from waste and renewable resources: An introduction. *Wiley-VCH*, 2008.
- DONNELLY, H. G.; KATZ, D. L. Phase Equilibria in the Carbon Dioxide–Methane System. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1953. ISSN 0019-7866.
- ECHTERHOFF, L.; MCKEE, R. State of the art of natural gas processing technologies. *Topical report to the Gas Research Institute*, 1991.
- FRAMEWORK, P. S. SEVENTH FRAMEWORK PROGRAMME THEME ENERGY.2009.3.2.2 Biowaste as feedstock for 2nd generation. *Framework*, p. 1–30, 2010.
- GRANDE, C. Advances in pressure swing adsorption for gas separation. *ISRN Chem.*, 2012.
- HOLMES, A.; PRICE, B.; RYAN, J.; STYRING, R. Pilot tests prove out cryogenic acid-gas/hydrocarbon separation processes. *Oil Gas J.; (United States)*, 1983.

- KELLEY, B. T.; VALENCIA, J. A.; NORTHROP, P. S.; MART, C. J. Controlled Freeze ZoneTM for developing sour gas reserves. In: *Energy Procedia*. [S.l.: s.n.], 2011. ISSN 18766102.
- LI, S.; CARREON, M. A.; ZHANG, Y.; FUNKE, H. H.; NOBLE, R. D.; FALCONER, J. L. Scale-up of sapo-34 membranes for co₂/ch₄ separation. *Journal of Membrane Science*, v. 352, n. 1, p. 7 – 13, 2010. ISSN 0376-7388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376738810000608>>.
- MAQSOOD, K.; GANGULY, S.; SHARIFF, A. Synthesis of cryogenic distillation networks for maximum methane recovery from natural gas with minimum energy usage. *International Oil and Gas Symposium and Exhibition*, 2013.
- MOBIL, E. *Controlled Freeze ZoneTM (CFZ) technology*. 2012. Disponível em: <<https://www.exxonmobil.be/en-be/technology/carbon-capture-and-sequestration/controlled-freeze-zone/controlled-freeze-zone-technology#/section/1-the-global-commercialization-of-cfz%E2%84%A2-technology>>.
- MULLICK, A.; KARGUPTA, K.; GANGULY, S.; MAQSOOD, K.; ALI, A. Cryogenic carbon dioxide separation from natural gas: a review based on conventional and novel emerging technologies. *Reviews in Chemical Engineering*, 2014.
- RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane. *Biomass and Bioenergy*, Elsevier Ltd, v. 35, n. 5, p. 1633–1645, 2011. ISSN 09619534. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.02.033>>.
- THOMAS, E. R.; DENTON, R. D. Conceptual studies for CO₂/natural gas separation using the controlled freeze zone (CFZ) process. *Gas Separation and Purification*, 1988. ISSN 09504214.
- VALENCIA, J.; DENTON, R. Method and apparatus for separating carbon dioxide and other acid gases from methane by the use of distillation and a controlled freeze zone us. *Hydrocarbon Processing* 1987, 1986.
- VALENCIA, J. A.; DENTON, R. D. method of separating acid gases, particularly carbon dioxide, from methane by the addition of a light gas such as helium. 1985.
- World Bioenergy Association. WBA Global Bioenergy Statistics 2016. *World Bioenergy Association*, p. 1–80, 2014. ISSN 0165232X. Disponível em: <<http://www.uabio.org/img/files/docs/140526-wba-gbs-2014.pdf>>.
- YOUSEF, A. M.; ELDRAINY, Y. A.; EL-MAGHLANY, W. M.; ATTIA, A. Upgrading biogas by a low-temperature CO₂ removal technique. *Alexandria Engineering Journal*, 2016. ISSN 11100168.