



Estudo Técnico e Económico da Produção de Biometano numa ETAR Urbana

JULIANA MOREIRA RIBEIRO

julho de 2021

Estudo Técnico e Económico da Produção de Biometano numa ETAR Urbana

*Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Química, ramo opcional Energia e Biorrefinaria*

Porto, 22 de julho de 2021

AUTOR

Juliana Ribeiro

ORIENTAÇÃO

Nídia Caetano – Instituto Superior de Engenharia do Porto

Sónia Figueiredo – Instituto Superior de Engenharia do Porto

Raquel Teixeira da Silva – SIMDOURO

Agradecimentos

A caminhada ao longo deste percurso só foi possível com o apoio de várias pessoas e, por isso, a todas elas, deixo o meu agradecimento.

Ao Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto por desde os meus primeiros dias nesta instituição mostrarem todo o interesse e disponibilidade em ajudar tanto a mim como a todos os meus colegas. Sem dúvida que é uma segunda casa, tanto por todo o tempo passado como pelos laços criados com toda a gente!

Às minhas orientadoras Doutora Sónia Figueiredo e Nídia Caetano por toda a disponibilidade e ajuda ao longo deste projeto.

A todos os docentes do Departamento de Engenharia Química, em especial ao Doutor Luís Silva, conhecimentos transmitidos e incansável disponibilidade ao longo de todo o meu percurso académico.

Ao Grupo SIMDOURO pela oportunidade de realização desta dissertação.

À minha mãe, por todos os princípios e educação que me tornaram a pessoa que sou hoje.

Ao meu namorado por todo o apoio, incentivo e compreensão, principalmente durante os últimos meses.

Por último, mas não menos importante agradecer a todos os meus amigos e família que, de uma forma ou de outra, me apoiaram e acompanharam ao longo destes anos.

Resumo

Atualmente, o biogás é uma fonte de energia que ainda se encontra em desenvolvimento em Portugal, sendo maioritariamente queimado para produção de energia através de cogeração.

No entanto, o biogás pode ser purificado, de forma a aumentar a concentração de metano para que possa ser injetado na rede de gás natural.

O presente trabalho teve como objetivo o estudo da viabilidade da produção de biometano, através da purificação do biogás, produzido na ETAR de Gaia Litoral. A unidade de purificação foi dimensionada com base na simulação, otimização e especificação de equipamento realizada usando o *Aspen Plus*®, tendo sido feita também uma análise económica do projeto.

Para a concentração do biometano foi utilizada a tecnologia de lavagem de gases com água (*Water Scrubbing*), composto essencialmente por processos de absorção, destilação flash e desabsorção. Através deste processo foi possível a obtenção de um caudal de biometano igual a 7,12 kmol/h, com uma pureza de metano de 96,3%, correspondendo a uma recuperação na coluna de absorção de 96,7%.

Em relação à análise económica, com base no preço da venda de metano à rede igual a de 0,059 €/kWh_{th}, verificou-se que o projeto é rentável apresentando um valor atual líquido (VAL) de 125 908€, taxa interna de rentabilidade (TIR) de 14,8% e um período de recuperação do capital (PBP) de 5 anos, ainda durante o tempo de vida útil do projeto, que é de 6 anos.

Adicionalmente, e com base na literatura disponível, foi ainda analisada a possibilidade de metanação do dióxido de carbono, tendo em vista o aumento do caudal e concentração da corrente de biometano. De uma forma geral e com carência de estudo posterior, verifica-se que caso seja realizada a recuperação e metanação do dióxido de carbono, a produção de biometano poderá sofrer um incremento em cerca de 57%.

Palavras-chave: Biogás, Biometano, Purificação do Biogás, *Water Scrubbing*.

Abstract

Currently, biogas is an energy source that is still under development in Portugal, being predominantly burned for energy production through cogeneration.

However, biogas can be purified in order to increase the methane concentration allowing it to be injected into the natural gas system.

The goal of this research was to investigate the feasibility of producing biomethane at the Gaia Litoral WWTP via biogas purification. *Aspen Plus*® was used to simulate, optimize and support the design of the purification unit, and an economic analysis was also performed.

The water scrubbing technology, which consists primarily of absorption, flash distillation, and disabsorption processes, was used for methane concentration. Using this process, it was possible to obtain a flow rate of biomethane of 7,12 kmol/h with a methane purity of 96,3%, which corresponds to a 96,7% recovery in the absorption column.

In terms of economic analysis, based on the sale price of methane to the grid equal to 0,059 €/kWh_{th}, the project appears to be profitable, with a net present value (NPV) of 125 908€, internal rate of return (IRR) of 14,8% and a capital recovery period (PBP) of 5 years, even during the project's lifetime, which is 6 years.

In addition, based on the available literature, the possibility of carbon dioxide methanation was investigated, considering the rise in the flow rate and concentration of the biomethane stream. In general, BM production may increase by 57% due to carbon dioxide recovery and methanation, although it requires further study.

Keywords: Biogas, Biomethane, Biogas Purification, Water Scrubbing.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento	1
1.2. Objetivos	2
1.3. A Empresa.....	2
1.4. Estrutura da Dissertação	3
2. Estado da Arte	5
2.1. Biometano	5
2.2. Biogás	6
2.2.1. Limpeza do Biogás	8
2.2.2. Purificação do Biogás	10
2.3. Metanação de CO ₂	18
2.3.1. Via Química.....	18
2.3.2. Via Biológica.....	22
2.4. Destino Final do Biometano Produzido e Legislação Associada	26
3. Estudo de Caso	29
3.1. Escolha dos Processos Adequados	30
3.2. Simulação da Unidade de Purificação de Biogás	30
3.2.1. Definição dos Pressupostos	31
3.2.2. Descrição do Processo	31
3.2.3. Escolha do Número de Andares Teóricos nas Colunas.....	32
3.3. Condições Operatórias	34
3.3.1. Unidade de Compressão	34
3.3.2. Unidade de Absorção.....	34
3.3.3. Unidade <i>Flash</i>	35
3.3.4. Unidade de Desabsorção	36
3.4. Dimensionamento dos Equipamentos.....	38
3.4.1. Válvula de Expansão	39
3.4.2. Compressores	39
3.4.3. Colunas	39
3.4.4. Permutadores	40
3.4.5. Tanque de Armazenamento.....	40

3.5.	Simulação da Unidade de Metanação de CO ₂	41
3.6.	Sugestões de Otimização do Processo	42
4.	Análise Económica	45
4.1.	Investimento Total	45
4.2.	Plano de Exploração	46
4.2.1.	Vendas Previstas.....	46
4.2.2.	Fornecimento e Serviços Externos	47
4.2.3.	Gastos com Pessoal	47
4.2.4.	Fundo de Maneio	47
4.3.	Financiamento.....	48
4.4.	Avaliação da Viabilidade do Projeto	48
4.5.	Análise de Sensibilidade	50
4.6.	Incentivos em Mercados Estrangeiros	51
5.	Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro.....	53
	Referências Bibliográficas	55
	Anexos.....	59
	Anexo A – Legislação Associada ao Biometano	59
	Anexo B – Decreto-Lei nº 231/2012 de 26 de outubro.....	60
	Anexo C - Regulamento nº 139-A/2013 de 16 de abril	61
	Anexo D – Pré-avaliação Usando a Ferramenta <i>Biomethane-Calculator</i>	63
	Anexo E – Escolha e Validação do Modelo Termodinâmico.....	64
	Anexo F – Pressupostos da Simulação	68
	Anexo G – Dimensionamentos	69
	G.1 Compressores	69
	G.2 Coluna <i>Flash</i>	69
	G.3 Tanque de Armazenamento.....	70
	Anexo H – Características das Correntes Processuais e Operatórias	71
	Anexo I – Métodos de Análise Económica	74
	I.1 Cálculo da Margem Bruta.....	74
	I.2 Investimento Total	75
	I.3 Vendas Previstas	76
	I.4 Fornecimento e Serviços Externos.....	77
	I.5 Gastos com Pessoal.....	78

Índice de Figuras

Figura 2.1 Eficiência típica de uma central de cogeração de calor e eletricidade a partir do biogás (adaptado de [11]).	7
Figura 2.2 Tecnologias para remoção do CO ₂ presente no biogás (adaptado de [5]).	10
Figura 2.3 Esquema típico de um processo Adsorção com modulação da pressão (adaptado de.....)	12
Figura 2.4 Esquema típico de um processo de lavagem de gases com água (adaptado de [13]).	13
Figura 2.5 Esquema do processo de absorção física usando solventes orgânicos (adaptado de [13]).	15
Figura 2.6 Esquema do processo de absorção química com solventes orgânicos [13].	16
Figura 2.7 Esquema típico de um processo de separação por membranas [13].	18
Figura 2.8 Conversão do CO ₂ em função da pressão e temperatura [22].	20
Figura 2.9 Arranjo dos reatores Sabatier [20].	21
Figura 2.10 Diagrama de um trickle-bed reactor (TBR) (a), um reator perfeitamente agitado (CSTR) (b), um reator de coluna de bolhas (BCR) (c) e um reator de membrana (MR) (d) para metanação biológica [21].	25
Figura 3.1 Diagrama global do processo.	29
Figura 3.2 Layout do processo de Lavagem de gases com água.	33
Figura E.1 Solubilidade de CH ₄ em água pura a 25 °C: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].	65
Figura E.2 Solubilidade de CO ₂ em água pura a 20 °C: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].	65
Figura E.3 Solubilidade de H ₂ S em água pura a 37 °C: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].	66
Figura E.4 Solubilidade de N ₂ em água pura a 37 °C: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].	66
Figura E.5 Solubilidade de O ₂ em água pura a 27 °C: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].	66

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 Composição do gás natural [7].	6
Tabela 2.2 Composição volúmica do biogás [10].	7
Tabela 2.3 Solubilidade de alguns gases em éter dimetílico do tetraetilenoglicol a 25 °C (cm ³ /(g bar)) [13].	14
Tabela 2.4 Eficiências de conversão de CO ₂ para diferentes catalisadores como uma relação de H ₂ /CO ₂ de 4 [20].	19
Tabela 2.5 Composição de cada corrente e calor gerado em cada reator, para uma temperatura de entrada de 300 °C e 1 bar [20].	22
Tabela 3.1 Composição corrente biogás da ETAR de Gaia Litoral.	29
Tabela 3.2 Resumo das condições de compressão.	34
Tabela 3.3 Caudais molares das correntes envolvidas no processo de absorção.	35
Tabela 3.4 Composição e caudal molar da corrente GAS-OUT.	35
Tabela 3.5 Composição molar da corrente SOL-STR.	36
Tabela 3.6 Caudais molares das correntes envolvidas no processo de stripping.	37
Tabela 3.7 Composição molar da corrente OFF-GAS.	37
Tabela 3.8 Caudais molares das correntes processuais.	38
Tabela 3.9 Condições de funcionamento dos permutadores.	40
Tabela 3.10 Caudais molar e mássico da corrente residual de CO ₂ , OFF-GAS.	41
Tabela 3.11 Caudais molares de entrada e saída do reator de metanação.	42
Tabela 4.1 Investimento total.	46
Tabela 4.2 Taxas de crescimento das vendas de BM.	46
Tabela 4.3 Necessidades, recursos e investimento em fundo de maneio necessários.	48
Tabela 4.4 Indicadores de rentabilidade do projeto.	49
Tabela 4.5 Indicadores de viabilidade económica para uma variação nas vendas de 10%.	50
Tabela 4.6 Indicadores de viabilidade económica para uma variação no preço de 10%.	51
Tabela A.1 Comparação das especificações atuais do biometano em diversos países.	59

Tabela D.1 Resultados da comparação da viabilidade económica dos processos de purificação considerados, obtidos pela ferramenta Biomethane-Calculator.	63
Tabela H.1 Fatores de conversão utilizados para o biogás e biometano.	68
Tabela H.2 Preços de GN para clientes industriais em Portugal [45].	68
Tabela G.1 Condições operatórias dos compressores.	69
Tabela G.2 Dimensões da coluna flash.	69
Tabela H.1 Características das correntes do processo de Water Scrubbing.	71
Tabela H.2 Perfil composições (base molar) da fase vapor ao longo da coluna de absorção.	73
Tabela H.3 Perfil composições (base molar) da fase vapor ao longo da coluna de stripping.	73
Tabela I.1 Necessidade elétrica.	74
Tabela I.2 Necessidade de água.	74
Tabela I.3 Custos equipamentos básicos.	75
Tabela I.4 Custos dos equipamentos administrativos.	75
Tabela I.5 Vendas previstas ao longo do tempo de vida do projeto.	76
Tabela I.6 Fornecimento e Serviços Externos.	77
Tabela I.7 Gastos com pessoal.	78

Abreviaturas e Siglas

BM	Biometano
CEN	Comité Europeu de Normalização
CMVMC	Custo das mercadorias vendidas e matérias consumidas
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GEE	Gases com Efeito de Estufa
GN	Gás Natural
MEA	Monoetanolamina
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> (Adsorção com modulação da pressão)
SNGN	Sistema Nacional de Gás Natural
UE	União Europeia

1. Introdução

A presente dissertação foi realizada no âmbito da unidade Curricular de Dissertação/Estágio do 2º ano do Mestrado em Engenharia Química, do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

Esta dissertação curricular foi desenvolvida em colaboração com a empresa SIMDOURO, Grupo Águas de Portugal.

1.1. Enquadramento

Atualmente, o papel principal das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) urbanas passa pelo tratamento das águas residuais de origem doméstica e industrial, de forma a remover a carga orgânica existente, para que estas possam ser escoadas novamente para o meio hídrico. A carga orgânica presente nas águas residuais possui um potencial energético para a autossuficiência das ETAR, através da queima do biogás em unidades de produção de energia elétrica e térmica (cogeração).

Tendo em conta o consumo excessivo dos combustíveis fósseis na atualidade e que o processo de recuperação das reservas de petróleo, carvão e gás natural é demasiado lento, é necessário encontrar rapidamente alternativas mais sustentáveis.

A utilização de energias renováveis é cada vez mais frequente. Neste âmbito, tecnologias como a eólica e hídrica apresentam elevada maturidade e possuem uma implementação considerável no atual mercado energético. No entanto, existem ainda outras fontes renováveis a explorar e a energia com origem na biomassa e nos biorresíduos, mais concretamente o biogás, tem um elevado potencial. De uma forma geral, o biogás é um gás combustível que tem origem na decomposição por bactérias metanogénicas de biomassa em ambiente anaeróbio (sem oxigénio), sendo constituído essencialmente por CH₄ (metano), gás combustível, e também por CO₂ (dióxido de carbono), que não é combustível.

Em 2019, as fontes de energia renovável geraram 27,3 TWh de eletricidade, contribuindo com 56,0 % do total da geração de eletricidade [1].

1.2. Objetivos

Inserindo-se na procura de alternativas à recuperação natural de combustíveis fósseis, este estudo teve como principal objetivo a purificação do biogás, de forma a atingir uma concentração de CH₄ compatível com a sua injeção na rede de gás natural, processo também conhecido como “biometanização”. O biometano obtido a partir do biogás é considerado como uma energia renovável ou verde, motivo pelo qual importa estabelecer as condições técnicas e económicas inerentes à sua produção.

O projeto em estudo foi abordado de acordo com os seguintes passos:

1. Caracterização das soluções técnicas de produção de biometano existentes;
2. Definição das características típicas do biogás à entrada e saída da unidade de produção de biometano, incluindo potenciais parâmetros limitativos;
3. Análise da possibilidade de metanação do CO₂, tendo em vista o aumento da quantidade e concentração de CH₄ na corrente de biometano;
4. Avaliação das condições do mercado de venda de biometano;
5. Elaboração de um modelo económico de construção e exploração de uma unidade de produção de biometano.

1.3. A Empresa

A SIMDOURO, S.A. é uma sociedade anónima de capitais públicos, criada pelo Decreto-Lei n.º 16/2017, de 1 de fevereiro, e é responsável pela construção, gestão e concessão do sistema multimunicipal de saneamento do grande Porto [2].

A empresa tem como objetivo a recolha, tratamento e rejeição final das águas residuais urbanas, provenientes de cerca de 519 mil habitantes equivalentes, abrangendo uma área de 1300 km², correspondente ao dos municípios de Arouca, Baião, Castelo de Paiva, Cinfães, Paredes, Vila Nova de Gaia e uma parte do município de Penafiel (bacia do rio Sousa) [2].

Segundo o contrato de concessão a empresa é constituída pela Águas de Portugal, SGPS, S.A., que detém 58,52% do capital social e pelos Municípios de Arouca, Baião, Castelo de Paiva, Cinfães, Paredes, Penafiel e Vila Nova de Gaia que detêm os restantes 41,48% [2].

Consciente do seu papel como instrumento de desenvolvimento socioeconómico da região em que se insere, a empresa assume ainda a promoção da proteção do meio ambiente e a sua valorização junto da comunidade [3].

Neste contexto, a SIMDOURO aplica uma estratégia de negócio assente nos seguintes princípios [2]:

- Satisfação do Cliente;
- Motivação dos Colaboradores;
- Eficiência dos Processos;
- Melhoria Contínua e Inovação;
- Transparência e Comunicação.

A valorização do biogás produzido numa ETAR através da sua concentração, alia justamente uma melhoria da eficiência dos processos à melhoria contínua e inovação.

1.4. Estrutura da Dissertação

Com vista a uma melhor compreensão do estudo incidente nesta dissertação, esta encontra-se organizada em 5 capítulos, todos interligados entre si.

O presente capítulo pretende introduzir o projeto e os seus objetivos, assim como apresentar a empresa em que se desenvolveu.

No segundo capítulo é apresentada a teoria que sustenta a temática principal, tal como os processos de limpeza e purificação do biogás e também a metanação do CO₂. Nesta fase, é também apresentada a legislação inerente à introdução do biometano na rede de gás natural.

No terceiro capítulo são escolhidos os processos adequados à produção de biometano e apresentados os dados obtidos através da sua simulação no *Aspen Plus*® [3]. Aqui encontram-se também os dimensionamentos dos equipamentos, uma discussão dos resultados que originou a proposta de algumas sugestões de otimização do processo.

O estudo realizado no quarto capítulo trata-se da análise económica do projeto, para que possa ser verificado se este é ou não viável economicamente.

Por fim, no quinto e último capítulo são sintetizadas as principais conclusões deste trabalho.

2. Estado da Arte

O presente capítulo constitui uma base teórica para esta dissertação. Assim no primeiro subcapítulo é realizada uma introdução ao conceito do biometano.

No segundo subcapítulo foi abordado de uma forma geral o biogás, bem como os principais métodos para a sua limpeza e purificação.

De forma a aumentar a produtividade, pretende-se fazer o aproveitamento da corrente residual de CO₂ a fim de promover a produção de biometano, através da metanação do CO₂, temática abordada no terceiro subcapítulo.

Por fim, no quarto subcapítulo, foi introduzida a temática do destino final do biometano produzido e a legislação inerente.

2.1. Biometano

O biometano (BM) é um gás constituído maioritariamente por metano, geralmente em concentrações superiores a 90%. A forma mais utilizada na produção de BM é através da purificação do biogás obtido por digestão anaeróbia da matéria orgânica biodegradável. A purificação é atingida, removendo os outros constituintes: dióxido de carbono, amoníaco e água, o que resulta num aumento da concentração de metano. O pré-tratamento para remoção de contaminantes como H₂S e siloxanos podem também ser incluído [4, 5].

O BM também pode ser produzido por via termoquímica, através da conversão do gás de síntese, produzido por gasificação de biomassa, no entanto este processo não se encontra ainda implementado a nível comercial [6].

De notar que a produção de BM pode ser valorizada em três vertentes: valorização energética (calor, eletricidade, injeção na rede ou como combustível em veículos), valorização orgânica da lama digerida final resultante da digestão anaeróbia e a nível ambiental através da redução de emissão de gases com efeito de estufa.

O BM possui composição e propriedades idênticas às do gás natural e, por esse motivo, pode ser um substituto deste em aplicações como combustível para geração de calor e eletricidade e como combustível em veículos. Devido à sua origem, este é considerado 100% renovável, sustentável e um combustível verde [5, 6].

Portugal é um país com abundantes recursos em biomassa, pelo que a promoção de fontes de energia renovável a partir da biomassa, como o biometano, tem um papel fundamental para o cumprimento das metas nacionais e europeias quanto à quota de energias renováveis e redução dos gases com efeito de estufa (GEE).

A composição típica do gás natural na rede de distribuição nacional é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Composição do gás natural [7].

Componente	Magreb* (%molar)	LGN ** (%molar)	Média (%molar)
Metano	87,885	92,215	90,050
Etano	8,056	4,841	6,449
Propano	1,378	2,111	1,745
i-butano	0,108	0,360	0,234
n-butano	0,158	0,381	0,269
i-pentano	0,022	0,018	0,0200
n-pentano	0,018	0,003	0,0105
n-hexano	0,02	0	0,0100
Azoto	1,088	0,071	0,5795
CO₂	1,266	0	0,6330

*Magreb - gás proveniente do gasoduto argelino

**LNG - gás natural liquefeito transportado por barco (metaneiro)

2.2. Biogás

O biogás é um gás combustível constituído em média por 60% de CH₄ e 40% de CO₂, obtido pela degradação biológica, anaeróbia, de resíduos orgânicos. É usado maioritariamente para produção de energia elétrica e para geração de calor [8]. Na Tabela 2.2 é apresentada a composição típica do biogás.

O processo de digestão anaeróbia consiste na transformação microbiológica das matérias-primas, nomeadamente, estrume de animais, resíduos orgânicos domésticos, lamas de ETAR, culturas energéticas e resíduos orgânicos industriais, em CH₄ e CO₂, através de associações simbióticas entre diferentes grupos de bactérias. A digestão anaeróbia é dividida em quatro fases: hidrólise, acidogénese, acetogénese e metanogénese [8, 9].

A quantidade e qualidade do biogás produzido depende de diversos fatores como o tipo de resíduo utilizado, as condições de alimentação e operação do digestor, temperatura, pH, relação carbono/azoto, presença de O₂, teor de sólidos totais e voláteis, teor em ácidos voláteis, alcalinidade, etc. [9].

Tabela 2.2 Composição volúmica do biogás [10].

Gases	% no biogás
Metano	50 a 70
Dióxido de Carbono	30 a 40
Azoto	0 a 10
Hidrogénio	0 a 5
Oxigénio	0 a 1
Sulfureto de hidrogénio	0 a 1
Vapor de água	0,3

A produção de energia elétrica a partir do biogás ou do gás natural (GN) é estável, no entanto resulta num desperdício energético caso a energia térmica não seja valorizada. A produção de eletricidade a partir do biogás apresenta eficiências a rondar os 40%, sendo que a restante energia é gerada sob a forma de calor, difícil de vender fora de grandes zonas industriais [11]. A Figura 2.1 exemplifica a eficiência típica da produção de calor e eletricidade a partir do biogás.

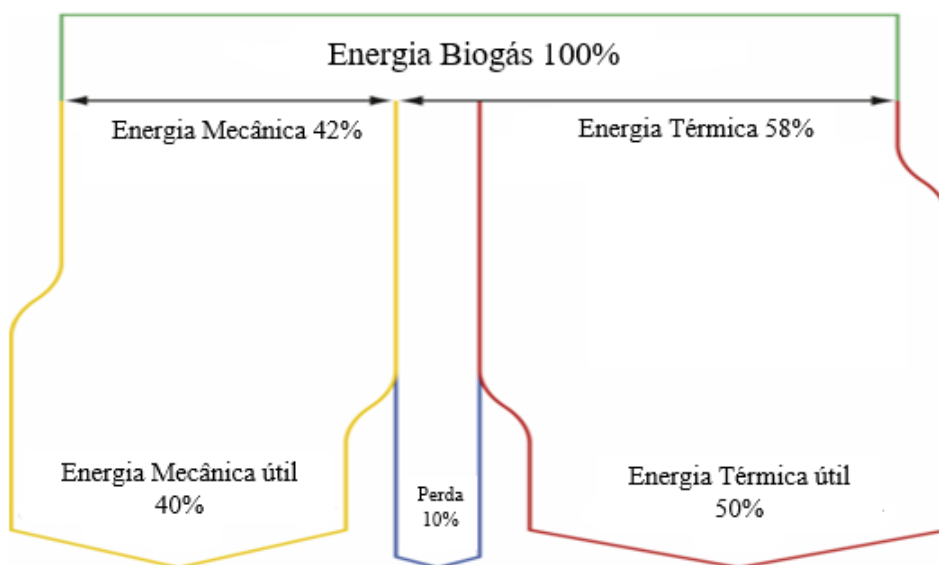


Figura 2.1 Eficiência típica de uma central de cogeração de calor e eletricidade a partir do biogás (adaptado de [11]).

Como mencionado, os principais componentes do biogás são o CH₄ e o CO₂, mas pela análise da Tabela 2.2 verifica-se que também existem outros compostos que prejudicam o potencial do biogás enquanto biocombustível. Podem-se distinguir duas vertentes diferentes ao nível do tratamento do biogás:

- Limpeza do Biogás: remoção de condensáveis, sulfureto de hidrogénio, amoníaco, siloxanos e água [12];
- Purificação do Biogás: remoção do CO₂ (e eventualmente do N₂) para melhorar o poder calorífico, elevando-o para níveis próximos do gás natural [12].

2.2.1. Limpeza do Biogás

O grau de limpeza do biogás irá depender da sua utilidade final. Neste subcapítulo serão abordadas técnicas para remoção de água, sulfureto de hidrogénio e de outras impurezas presentes.

Água

A água pode ser removida por alteração dos parâmetros que afetam a solubilidade da mesma no gás, ou seja, pressão e temperatura. O vapor de água condensa por aumento da pressão ou diminuição da temperatura, uma vez que a concentração correspondente à saturação no gás diminuirá. Assim, as tecnologias de remoção de água do biogás são por compressão e/ou arrefecimento. A água também pode ser removida por absorção e adsorção. De notar que outras impurezas solúveis na água, como partículas e siloxanos, serão removidas juntamente com a água [13].

O arrefecimento pode ser conseguido pelo enterramento da conduta de biogás no solo e equipando esta conduta com um sistema de drenos de água ou de purgas de água condensada [13].

A adsorção pode ser realizada em colunas de enchimento contendo um adsorvente com elevada área específica, como a sílica, óxido de alumínio, óxido de magnésio, carvão ativado ou zeólitos. A regeneração ocorre normalmente por aumento da temperatura e/ou diminuição da pressão. É comum a utilização de duas colunas de adsorção em paralelo; enquanto uma funciona, a outra é regenerada [13].

Sulfureto de hidrogénio

Das impurezas que contêm enxofre, o sulfureto de hidrogénio é a mais comum no biogás e resulta da ação de bactérias sulfato redutoras presentes no digestor, que competem diretamente com as bactérias metanogénicas, pelo mesmo tipo de substratos [14]. A presença de sulfureto de hidrogénio pode provocar a corrosão do equipamento, devido à formação de ácido sulfúrico na presença de água.

O teor de sulfureto de hidrogénio pode ser reduzido no digestor por introdução de pequenas quantidades de ar, transformando-o em sulfato (solúvel) ou depois do digestor por métodos biológicos ou físico-químicos [13].

Os métodos biológicos promovem a oxidação do sulfureto de hidrogénio à sua forma elementar e a algum dióxido de enxofre na presença de O₂, mediada por bactérias do tipo *Thiobacillus sp.* Dado que a introdução de oxigénio se faz, geralmente, através da introdução de pequenas quantidades de ar, a presença de azoto no biogás pode vir a ser problemática em função da utilização preconizada e devido à dificuldade na separação entre metano e azoto [15].

Existem vários tipos de tecnologias de absorção física capazes de remover o sulfureto de hidrogénio do biogás. Tipicamente, utiliza-se água ou solventes orgânicos. Existem também várias técnicas de absorção química para remover este composto, sendo geralmente utilizadas soluções aquosas com NaOH, FeCl₂ ou Fe(OH)₃, com as quais o sulfureto de hidrogénio reage [13].

Outras impurezas

Compostos orgânicos como os siloxanos, alcanos e hidrocarbonetos halogenados volatilizam-se no digestor e podem causar danos nos equipamentos de combustão, devido à corrosão e/ou formação de depósitos. Este tipo de compostos, pode ser removido por absorção com solventes orgânicos, ácidos fortes ou bases fortes, por adsorção com carvão ativado e em processos criogénicos [16].

Como o biogás é formado em condições anaeróbias, a presença de oxigénio e azoto não é comum, a não ser que seja permitida a entrada de ar no sistema. O ar pode ser adicionado conscientemente no processo com o objetivo de reduzir o sulfureto de hidrogénio. Assim, o oxigénio é consumido pelos microrganismos, mas o azoto não. A presença de azoto no biogás também pode ser sinal de entrada de ar não planeada no digestor. A presença de

oxigénio pode originar misturas inflamáveis com o metano, pelo que o seu teor na camada gasosa do reator tem de ser controlado com cuidado. Quando necessário, o oxigénio e o azoto são geralmente removidos por adsorção usando carvão ativado ou por separação por membranas. O oxigénio e o azoto são eliminados em alguns processos de dessulfurização e de purificação, de maneira parcial ou total, dependendo dos processos e das quantidades [13].

2.2.2. Purificação do Biogás

A composição do biogás e a composição final pretendida para o BM vão influenciar o tipo de tecnologia a usar na purificação. A purificação tem como objetivo a separação de compostos (do CO₂ e do CH₄) e, assim, obter-se um produto final rico em CH₄, o biometano.

As seis tecnologias mais conhecidas são a adsorção com modulação da pressão - *Pressure Swing Adsorption* (PSA), lavagem de gases com água - *Water Scrubbing*, absorção física usando solventes orgânicos (ex. *Selexol*®), absorção química usando solventes orgânicos (ex. *Amine Scrubbing*), separação por membranas e separação criogénica. Na Figura 2.2 é apresentado um esquema dos vários métodos de purificação do biogás.

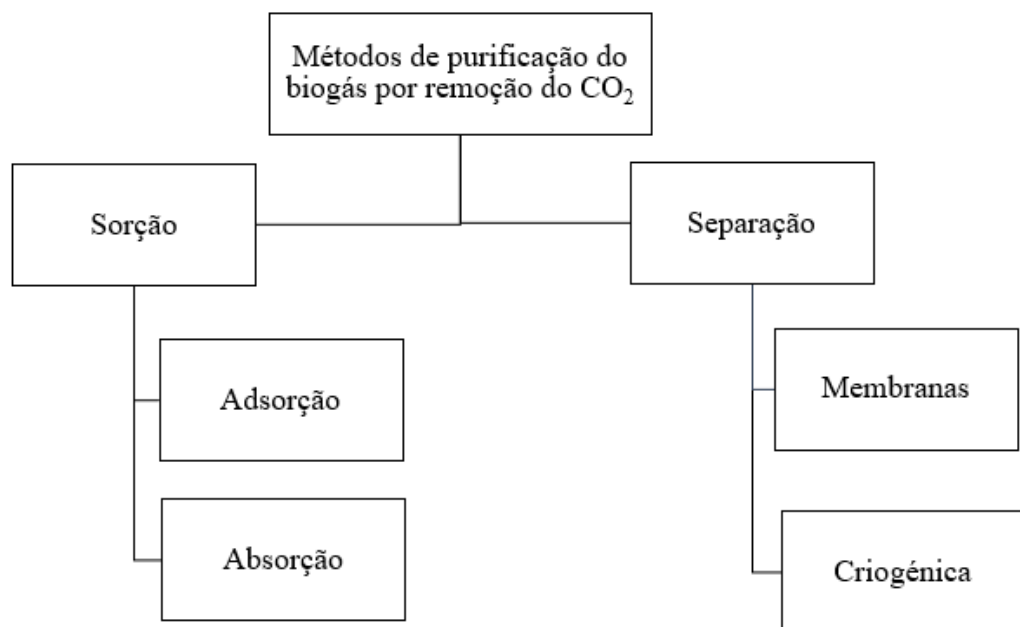


Figura 2.2 Tecnologias para remoção do CO₂ presente no biogás (adaptado de [5]).

Adsorção com modulação da pressão

A tecnologia de PSA é um tipo de tecnologia de purificação por adsorção, em que os compostos gasosos são retidos (adsorvidos) na superfície dos sólidos adsorventes. Como adsorventes, podem ser utilizados o carvão ativado, zeólitos ou crivos moleculares de carbono. A eficiência de adsorção de CO₂ é favorecida a baixas temperaturas e altas pressões. Para não prejudicarem o desempenho do adsorvente, a água e o sulfureto de hidrogénio são geralmente removidos nos passos anteriores à injeção do gás na coluna de adsorção [13, 15].

A pressão de funcionamento das colunas de adsorção está dentro da gama dos 1-10 bar, mas na maioria dos sistemas situam-se entre os 4-7 bar, com uma perda de carga típica de 1 bar. A gama operacional de temperaturas situa-se entre os 5 e os 35 °C. O dióxido de carbono é adsorvido na superfície da coluna de enchimento e o produto gasoso sai da mesma quase continuamente. A posterior dessorção do CO₂ é realizada através da diminuição de pressão [13].

Na Figura 2.3 é apresentado o esquema de um processo típico de PSA com sistema de quatro colunas. Uma característica do processo PSA é a de quando o adsorvente fica saturado, a alimentação à coluna em operação cessa e simultaneamente a pressão total dessa coluna diminui, usando uma sequência de disposição de válvulas. A redução da pressão resulta numa dessorção parcial das espécies presentes na coluna, regenerando o adsorvente. Assim, as colunas de adsorção podem ser utilizadas ciclicamente, enquanto uma opera outra regenera [13].

A sequência destas etapas designa-se por ciclo. Ao fim de vários ciclos, o processo chega a um estado estacionário cíclico, ou seja, o desempenho dos ciclos é constante ao longo do tempo. As concentrações molares de metano tipicamente alcançadas são superiores a 96%. Em sistemas antigos, conseguia-se uma recuperação total de metano de 94%; em processos mais atuais este valor está entre os 97,5-98,5% [17].

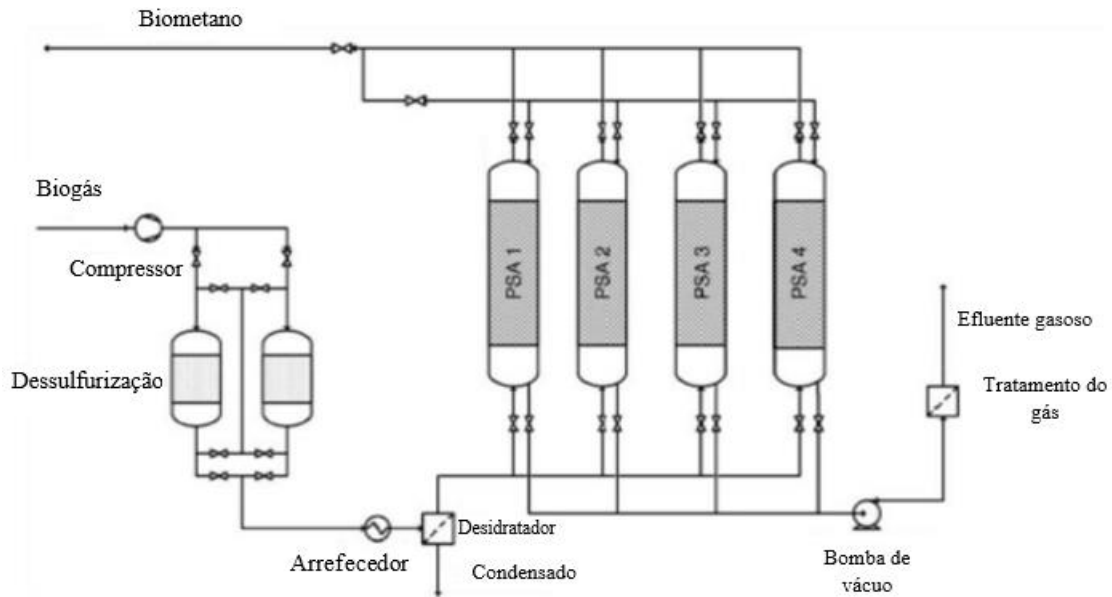


Figura 2.3 Esquema típico de um processo Adsorção com modulação da pressão (adaptado de [13]).

Lavagem de gases com água

Este processo permite a purificação por absorção usando água como agente de absorção do CO_2 . A absorção com água é geralmente reversível, pois consiste numa ligação física por forças de *van der Waals*. A taxa de absorção em água é favorecida a baixas temperaturas e altas pressões [13].

Neste processo são absorvidos o dióxido de carbono e ainda outros componentes ácidos e básicos do gás, como o H_2S e o NH_3 . Este método não requer uma dessulfurização prévia, pois o sulfureto de hidrogénio também é absorvido pela água [13].

Na Figura 2.4 está representado um processo típico de lavagem de gases com água. Tipicamente, e dependendo da estratégia utilizada, o biogás é comprimido antes de entrar na coluna de absorção entre 4-12 bar. O gás entra na coluna de absorção por baixo e a água flui do topo para a base da coluna. Tipicamente, a concentração molar de metano no gás tratado por este processo é superior a 96% [13].

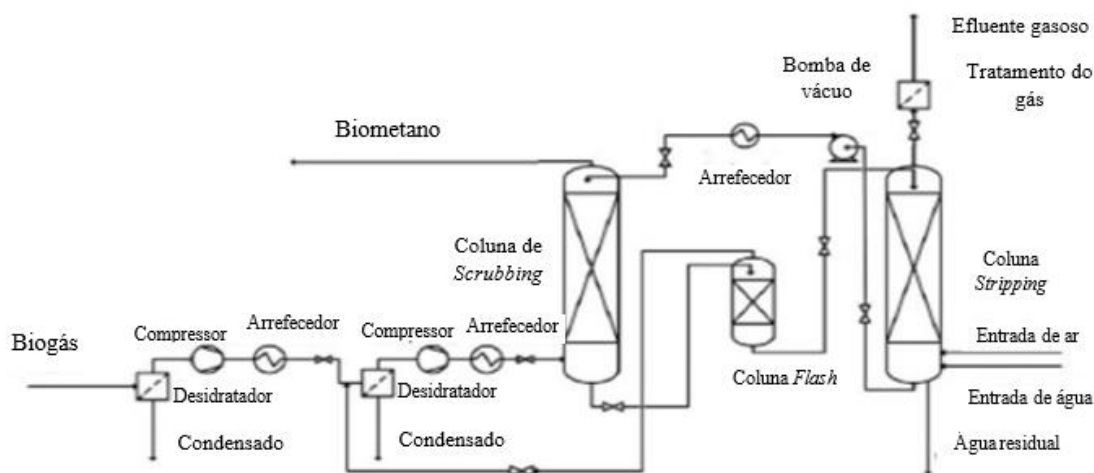


Figura 2.4 Esquema típico de um processo de lavagem de gases com água (adaptado de [13]).

Na coluna, o dióxido de carbono é dissolvido em água, enquanto a concentração de metano na fase gasosa aumenta. O gás que sai da coluna tem uma maior concentração de metano. A água que sai da coluna de absorção é transferida para uma coluna *flash* onde o gás dissolvido, que contém algum metano, mas principalmente dióxido de carbono, é recirculado à coluna de absorção. A água que sai na base da coluna *flash* entra numa coluna de *stripping* (dessorção com ar) para remover o dióxido de carbono e sulfureto de hidrogénio dissolvidos. A água fica regenerada e pode voltar a ser utilizada no processo de absorção. O efluente gasoso da coluna de dessorção, que ainda pode conter algum metano, segue para tratamento antes de ser libertado na atmosfera [13, 18].

As percentagens de recuperação global de metano estão compreendidas entre 98-99,5%. Pode ser vantajoso considerar uma perda de metano ligeiramente maior para permitir o tratamento do efluente gasoso da coluna de *stripping* por processo autotérmico. Por norma, é necessário oxidar o metano no efluente gasoso do *stripping*, e em larga escala é mais comum usar o processo de regeneração por oxidação térmica, *Regenerative Thermal Oxidation* (RTO), devido às baixas concentrações de metano e às quantidades relevantes de enxofre no efluente gasoso. Este tratamento também pode ocorrer por oxidação catalítica, desde que o biogás tenha sido sujeito a uma dessulfurização prévia, dado que o sulfureto de hidrogénio envenena os tipos de catalisadores usados neste processo [13].

Absorção Física

A absorção física através do processo *Selexol*®, usa um reagente orgânico (por exemplo, poliglicoléteres dimetílicos) que serve como agente de absorção. Em comparação com a água, o reagente orgânico possui maiores taxas de absorção de CO₂ e, portanto, permite caudais de líquidos de absorção mais baixos. Além da purificação do biogás, o processo é normalmente usado para a remoção de gases ácidos do gás natural e de síntese [13].

Uma característica particular deste processo é a possibilidade da absorção simultânea de CO₂, H₂S e H₂O na coluna de absorção, o NH₃ pode também ser absorvido, mas deve ser evitado devido à possibilidade de formação de produtos de reação indesejáveis. Na Tabela 2.3 são apresentadas solubilidades de compostos gasosos em éter dimetílico do tetraetilenoglicol a 25 °C. O SO₂ não está presente no biogás bruto, isto é, só se formou posteriormente, durante a oxidação do H₂S em tratamentos de efluentes gasosos. Os pontos de orvalho da água obtidos após o processo de absorção rondam os 20 °C à pressão ambiente. As concentrações típicas de CH₄ no gás de saída encontram-se entre 93-98% [13].

Tabela 2.3 Solubilidade de alguns gases em éter dimetílico do tetraetilenoglicol a 25 °C (cm³/(g bar)) [13].

Componente	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	NH ₃	O ₂	H ₂	SO ₂
Solubilidade	0,01	3,1	21	14,6	0,2	0,03	280

Antes do gás não tratado entrar na coluna de absorção, este é comprimido para 4 – 8 bar. Nas aplicações atuais, é empregue uma pressão de operação de 6 –7 bar. O arrefecimento do gás comprimido, a jusante, causa condensação de água, que pode ser desviada do sistema. A temperatura de operação na coluna de absorção é de 10–20 °C. O produto gasoso, dessulfurizado e desidratado, sai no topo da coluna. Dependendo das especificações de destino do produto gasoso final e da composição do gás bruto, pode ser necessária outra etapa de dessulfurização ou de secagem. Após a purificação do biogás, a corrente líquida saturada pode passar por uma coluna *flash*, para que seja possível o reciclo da corrente gasosa. Adicionalmente, para reduzir as perdas de metano ao longo do sistema, podem ser usadas duas colunas *flash* [13, 15]. Na Figura 2.5 é apresentado o esquema do processo de absorção física.

comprimido até 4 bar antes de entrar na coluna de absorção. Conforme mencionado anteriormente, a dessulfurização normalmente ocorre antes que a solução de amina entre na coluna. O gás bruto entra em contato com a solução de amina na coluna de absorção em fluxo cruzado. Ao contrário do que acontece na absorção física, não há coluna *flash*. O agente de absorção é regenerado na coluna de desabsorção, sendo necessário fornecer calor. Dependendo do fabricante e, portanto, da solução de amina usada, são necessárias temperaturas de 106 a 160 °C na coluna de desabsorção. O produto gasoso, que é saturado com água, deve ser seco através de uma etapa subsequente (normalmente de adsorção) [13].

As taxas de recuperação de metano estimadas são em torno de 99,9%. Devido às perdas muito baixas de metano no sistema, comparativamente a outros métodos, o gás de escape normalmente não requer tratamento adicional [13].

Na Figura 2.6 é apresentado o esquema do processo de absorção química.

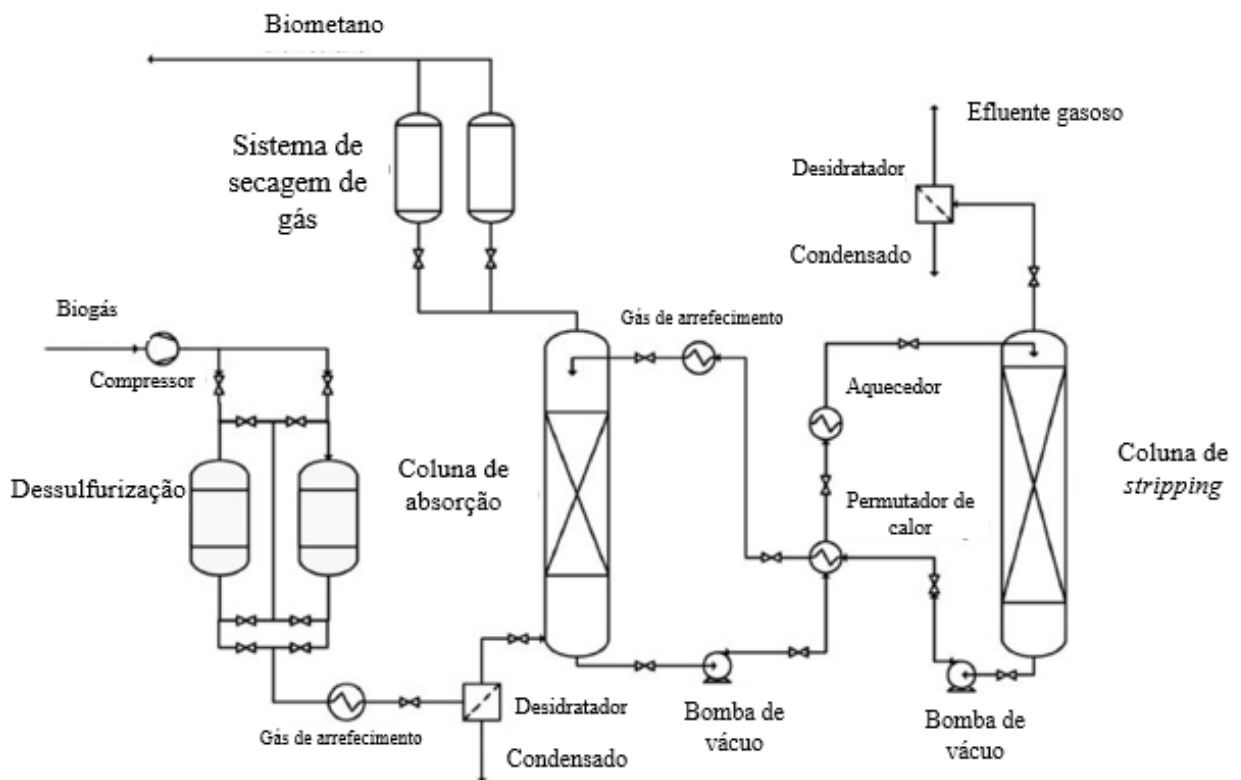


Figura 2.6 Esquema do processo de absorção química com solventes orgânicos [13].

Separação por Membranas

A separação por membranas, também conhecida como permeação de gás, tem em conta as diferentes permeabilidades de compostos gasosos através de membranas poliméricas. Três fluxos diferentes podem ser definidos em sistemas de membrana: a alimentação (biogás), o permeado (gás rico em CO₂) e o retido (gás rico em CH₄). A força motriz do sistema é baseada nas diferentes pressões parciais dos respetivos compostos entre o lado da alimentação e o lado do permeado. Os polímeros mais usados nas membranas são acetato de celulose e poliamidas aromáticas, que possuem altas permeabilidades de CO₂, H₂O, NH₃ e H₂S em comparação com CH₄. As permeabilidades para N₂ para O₂ são significativamente menores. Um parâmetro essencial para a operação económica de sistemas de separação por membrana de CO₂ e CH₄ é a seletividade desses dois gases. Para membranas de poliimida/poliamida, as seletividades de CO₂/CH₄ variam entre 20 e 25 [13, 15, 19].

De forma a prolongar a vida útil das membranas e obter uma separação ideal, o biogás é seco e dessulfurizado e a poeira e os aerossóis são separados, antes que o gás entre na membrana. O biogás é comprimido para 7-20 bar (dependendo do fabricante) e dessulfurizado antes ou depois da compressão [13].

A maioria das aplicações práticas usa processos que envolvem sistemas de pelo menos duas etapas (Figura 2.7), o caudal de permeado ainda contém algum metano de modo que o caudal de gás é reciclado ou é passado por uma etapa adicional. Por esse motivo, as instalações de membrana consistem numa série de módulos de membrana [19].

As taxas de recuperação de metano indicadas na literatura variam de 85 a 99% (perdas de metano de 1–15%). Como o fluxo de gás contém quantidades significativas de CH₄, pode ser necessário oxidá-lo em uma etapa de tratamento de gás residual [13].

Na Figura 2.7 é apresentado o esquema do processo de separação por membranas.

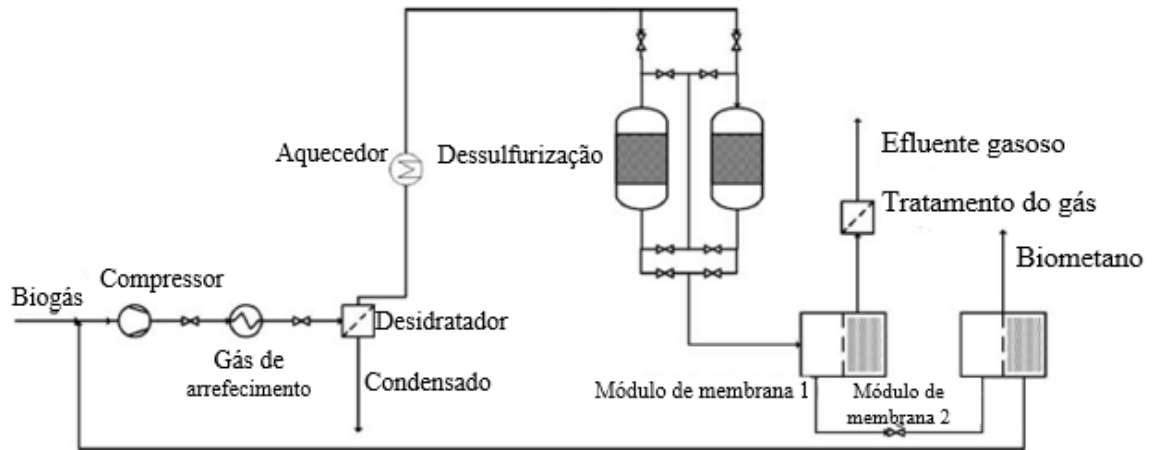


Figura 2.7 Esquema típico de um processo de separação por membranas [13].

Separação Criogénica

A separação criogénica baseia-se no efeito de diferentes pontos de ebulição do CH_4 ($-161\text{ }^\circ\text{C}$) e do CO_2 ($-78,48\text{ }^\circ\text{C}$). Teoricamente e dependendo da temperatura, outros componentes do gás também podem ser separados neste processo. No entanto, é expectável uma perda de metano de 0,1–1% [13].

As etapas deste processo são [13]: primeiro ocorre uma diminuição do ponto de orvalho para $6\text{ }^\circ\text{C}$, a esta temperatura, o H_2S e os siloxanos podem ser parcialmente removidos por adsorção catalítica; após este pré-tratamento, o biogás é comprimido até 18–25 bar; a temperatura é reduzida até $-25\text{ }^\circ\text{C}$, permitindo a secagem do gás e remoção dos possíveis siloxanos por condensação; segue-se a etapa final de dessulfurização; finalmente a diminuição da temperatura para -50 a $-59\text{ }^\circ\text{C}$ provoca a liquefação do CO_2 , que é então removido do sistema.

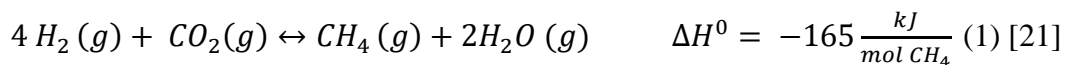
2.3. Metanação de CO_2

Após a purificação do biogás, a corrente de CO_2 poderá ser usada para produzir biometano, na presença de H_2 . O processo de metanação dá-se pela reação entre o CO_2 e o H_2 a pressões e temperaturas elevadas.

2.3.1. Via Química

O processo de metanação pode ocorrer na presença de um catalisador de níquel, através da reação de Sabatier (equação 1). O critério mais usado para avaliar a eficácia desta

reação é a eficiência da conversão de dióxido de carbono, de acordo com a equação 2 [20].



$$\eta_{CO_2} = \frac{n_{CO_2 \text{ entrada}} - n_{CO_2 \text{ saída}}}{n_{CO_2 \text{ entrada}}} \quad (2)$$

No entanto, esta eficiência depende do tipo de catalisador usado, bem como da gama de temperaturas em que ocorre a reação. A gama ótima deverá situar-se entre 300 e 400 °C, já que acima destas temperaturas ocorre a dissociação de metano em monóxido de carbono, o que diminui a eficiência da conversão [20]. Na Tabela 2.4 são apresentados os graus de conversão de dióxido de carbono obtidos para diferentes catalisadores, em diferentes condições de pressão inicial de CO₂.

Tabela 2.4 Graus de conversão de CO₂ para diferentes catalisadores como uma relação de H₂/CO₂ de 4 [20].

Catalisador	Temperatura (°C)	Grau de conversão CO₂
10% Ni/La₂O₃	380	100%
69,1% Ni₅Al-R	400	92%
LaNi₄Al	400	92%
Ni-40Mm	300	91%
10% Ni/CeO₂	350	90%
Raney Ni-60	300	87%

Na Figura 2.8 é também apresentado um gráfico com a evolução da conversão de CO₂ em função da pressão e temperatura. Pela sua análise, verifica-se que a conversão de dióxido de carbono é mais elevada para condições de pressão elevada e temperaturas baixas, dado que se trata de uma reação exotérmica. De notar que à pressão de 1 bar e uma temperatura de 450 °C, é obtida uma conversão de 78%. No entanto, o processo de síntese de metano requer maiores conversões de dióxido de carbono [17].

É necessário ter em conta que estes graus de conversão dos catalisadores, não podem ser comparados diretamente dado que as condições de operação às quais foram obtidos variam.

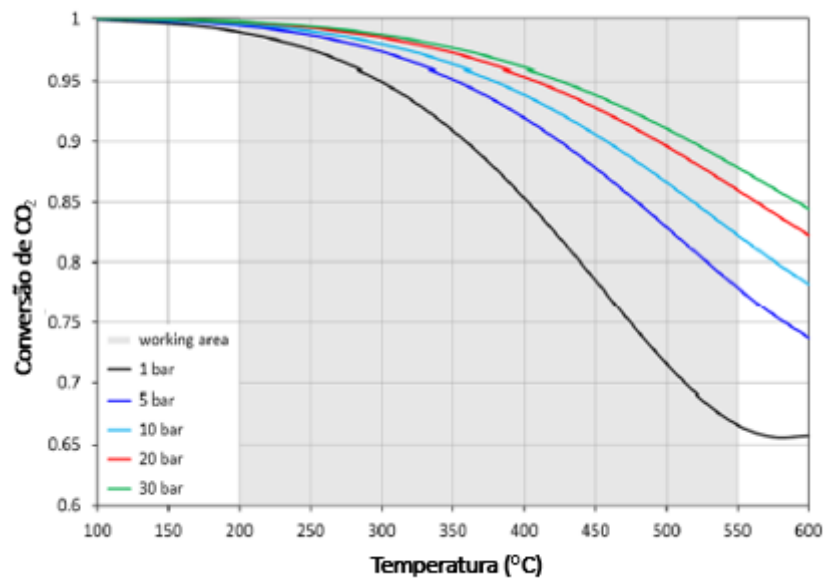


Figura 2.8 Conversão do CO₂ em função da pressão e temperatura [22].

O processo de produção de metano via reação de Sabatier começa com a mistura e a compressão do hidrogénio e do dióxido de carbono, que em seguida são aquecidos até uma temperatura de 300 °C antes de entrar no primeiro reator. Dentro do reator adiabático acontece a reação Sabatier, altamente exotérmica, o que faz aumentar a temperatura dos produtos até 600 °C. Logo, é necessário que o caudal de saída passe por um permutador de calor e um condensador, para retirar a água e, assim, diminuir o caudal mássico. O processo no segundo reator é idêntico ao primeiro, no entanto a sua utilização permite converter o hidrogénio e o dióxido de carbono, presentes na saída do primeiro reator, em metano com uma eficiência de conversão de dióxido de carbono máxima de 99% [20].

Neste processo, é necessário o controlo de temperaturas, já que temperaturas de operação abaixo de 200 °C não são permitidas na presença de um catalisador à base de níquel devido à potencial formação de carbonilo de níquel, altamente tóxico, a partir de monóxido de carbono. A temperatura de operação nunca deve exceder 550 °C para evitar a desativação do catalisador por sinterização ou formação de carbono. Dessa forma, a gama de temperaturas possível no reator de metanação está claramente definida, como se verifica na Figura 2.8 em que a gama de operação do catalisador está sombreada a cinzento. Para evitar a degradação do catalisador por envenenamento, por enxofre ou siloxanos, deve ser adotada uma estratégia de limpeza a montante do reator [17].

Por outro lado, há que ter em conta que não é possível converter o dióxido de carbono em metano através de um único reator, sendo necessário usar reatores em série para atingir maiores eficiências de conversão. De acordo com estudo prévios, usaram-se reatores com arrefecimento, permitindo uma diferença de temperatura entre a saída e a entrada do reator de 50 °C, uma vez que o líquido de arrefecimento não consegue manter a temperatura constante no reator [20].

Pretende-se que o reator opere à pressão atmosférica, para evitar o alto consumo de energia para a compressão do hidrogénio e por se optar por trabalhar com uma baixa temperatura de reação no processo de metanação. A temperatura de reação de 300 °C foi escolhida para permitir a utilização dos catalisadores indicados na Tabela 2.4, além disso ao operar com temperaturas baixas é possível obter uma maior taxa de libertação de calor na reação, por ser essa uma reação altamente exotérmica [20].

Na Figura 2.9 é apresentado o arranjo proposto para a produção de metano sintético.

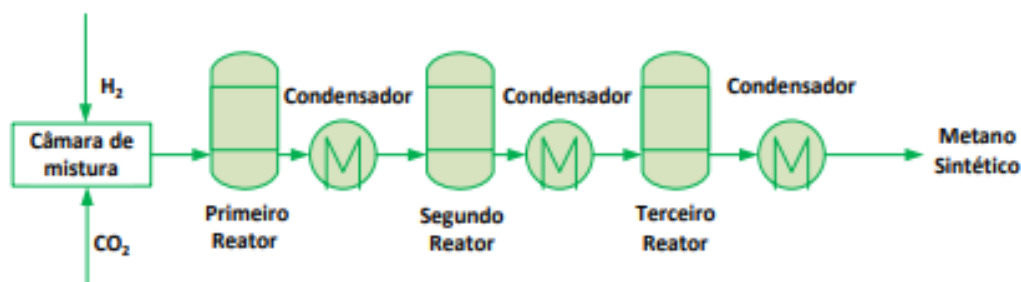


Figura 2.9 Arranjo dos reatores Sabatier [20].

Os condensadores retiram o vapor de água gerado no processo, diminuindo assim a temperatura. Em cada reator a composição da mistura gasosa corresponde ao equilíbrio químico para uma dada temperatura, pressão e quantidade de espécies presentes. Assim, no terceiro reator o calor gerado na reação é menor em comparação com o calor liberado no primeiro reator, como consequência da pequena fração de hidrogénio e dióxido de carbono presentes na mistura, como indicado na Tabela 2.5. De notar que estes dados são de acordo com o estudo publicado de Lozano et. al [20].

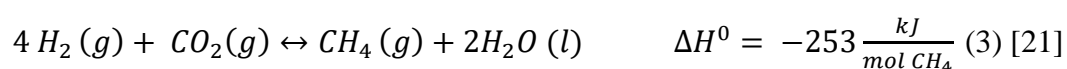
Tabela 2.5 Composição de cada corrente e calor gerado em cada reator, para uma temperatura de entrada de 300 °C e 1 bar [20].

	Elemento	1º Reator	1º Condensador	2º Reator	2º Condensador	3º Reator	3º Condensador	Eficiência conversão CO ₂
Fração molar	CH ₄	95,4%		97,9%		98,9%		
	H ₂ O	1,0%		0,99%		0,99%		
	CO ₂	4,6%	-	0,22%	-	0,01%	-	99,9%
	H ₂	18,4%		0,89%		0,07%		
	CO	0,01%		0,01%		0,00%		
	Calor kJ/mol CO ₂	156,6	4,76	0,333	4,37	0,017	4,36	

Uma das principais razões para se optar por um reator com arrefecimento é a possibilidade da integração energética, que pode ser obtida a partir da recuperação do calor residual, libertado pela reação de Sabatier, num ciclo Rankine Orgânico. Outra razão é a diminuição de custos dos equipamentos em relação aos reatores com recirculação, já que geralmente estes últimos são maiores e, portanto, mais caros, além de necessitarem de sopradores e equipamentos auxiliares [20].

2.3.2. Via Biológica

Para a metanação biológica, é válida a equação 3, estando a maior parte da água na fase líquida.



O calor libertado na metanação biológica é superior ao da metanação química, sendo uma desvantagem em relação a esta, na qual os produtos saem todos sob a forma de gás.

Aqui, as bactérias consomem hidrogénio durante a fase de metanogénese, pelo que se dá o nome de metanogénese hidrogenotrófica. As bactérias pertencentes a este grupo são das ordens *Methanococcales*, *Methanobacteriales*, *Methanomicrobiales* e *Methanopyrales*. Como consequência, os reatores funcionam normalmente a temperaturas entre 37 e 65 °C

e pressões de 1 a 15 bar para atingir o nível ideal de condições de crescimento destes microorganismos [21].

Alguns autores usam o termo "metanação biológica de hidrogénio" para definir a conversão orientada biologicamente como oposta ao processo químico-catalítico. Contudo, isso implicaria que o hidrogénio fosse convertido em metano, mas esta conversão (hidrogénio em carbono), não é possível do ponto de vista químico. No caso da metanação biológica, o hidrogénio molecular atua como agente redutor (doador de eletrões), que é oxidado a água. O dióxido de carbono, por outro lado, é reduzido a metano (Equação 3) [21].

De acordo com Associação Técnica e Científica Alemã para Gás e Água, para a caracterização de sistemas biológicos de metanação de CO₂, é recomendado o uso das condições normais de pressão e temperatura, respetivamente 1,01325 bar e 0 °C.

Para uma descrição abrangente do tipo de instalação usada para metanação biológica de CO₂, devem especificar-se os seguintes parâmetros [21]: tipo de reator; modo de operação; componentes necessários da instalação; potenciais características específicas processo, (por exemplo, modo co-corrente/contra-corrente).

A principal limitação do processo biológico é a transferência de massa lenta do hidrogénio entre a fase gasosa e a líquida, levando a baixos rendimentos espaço-temporais, exigindo dimensões de reator superiores às da metanação química.

No entanto, esta restrição pode ser otimizada: aumentando o coeficiente de transferência de massa através da intensificação da mistura da fase líquida, por exemplo, por agitação ou por maiores velocidades de fluxo na fase líquida; aumentando a área de superfície específica de gás-líquido, por exemplo, por adição de um material de enchimento ao reator ou adaptando a hidrodinâmica dentro do reator para favorecer, por exemplo, a formação de bolhas ou gotículas menores; aumentando o gradiente de concentração entre as fases por operação do sistema a pressões mais elevadas [21].

Devido a isso, vários tipos de sistemas de metanação biológica baseados em diferentes sistemas de reatores estão atualmente sob investigação. O espectro de sistemas aplicados varia de reator perfeitamente agitado (CSTR), sistemas de *trickle-bed reactor* (TBR), reatores de coluna de bolhas (BCR) e, mais recentemente, é também considerado o uso

de reatores de membrana (MR) para metanação biológica. Estes encontram-se representados na Figura 2.10.

Num reator TBR, a fase gasosa é a fase contínua e o volume do material de enchimento (sólido, desprezando o volume dos microrganismos) é inferior a 10%. Assim, os microrganismos podem ser imobilizados no material de suporte (enchimento) ou ficar suspensos na fase líquida. Nos reatores CSTR e BCR, a fase líquida é a fase contínua e os microrganismos estão suspensos no líquido. A fase gasosa é dispersa no líquido na forma de bolhas e a retenção de gás é menor em comparação com um TBR. Num reator MR, os microrganismos são imobilizados num biofilme fora das membranas cilíndricas que separam o líquido (externo) e a fase gasosa (interno). Assim, o gás (H_2 , CO_2) é usado quando atravessa a membrana com biofilme e o líquido permanece livre de bolhas [21].

A área de superfície efetiva é superior nos reatores CSTR e BCR devido à dispersão da fase gasosa em pequenas bolhas. No entanto, a entrada de energia específica para dispersar a fase gasosa é mais alta para um CSTR seguida por um BCR. A necessidade energética de um TBR é consideravelmente menor devido ao facto de o líquido só precisar de ser bombeado para o topo da coluna, não necessitando energia adicional para dispersar o líquido em gotículas [21].

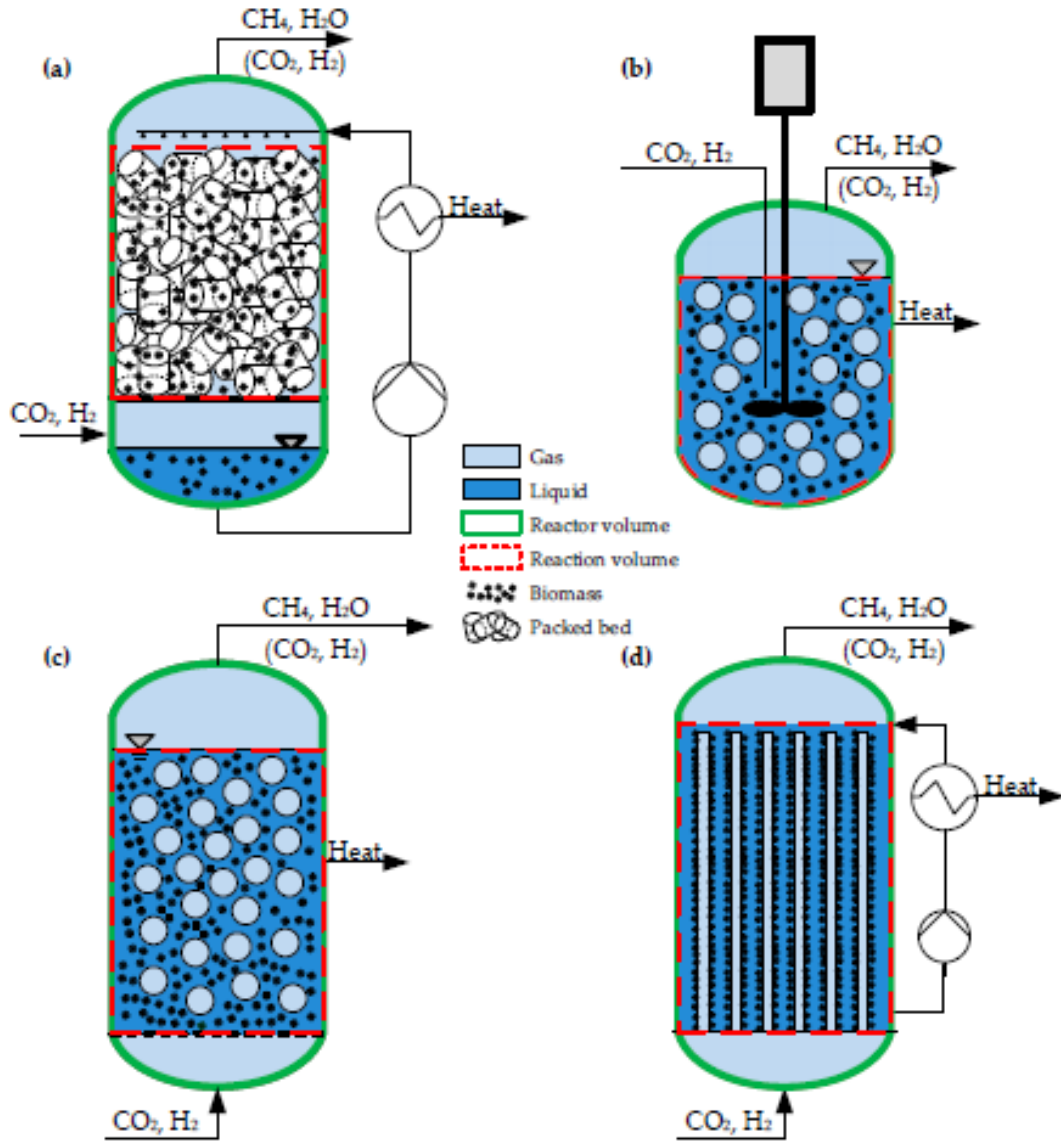


Figura 2.10 Diagrama de um trickle-bed reactor (TBR) (a), um reator perfeitamente agitado (CSTR) (b), um reator de coluna de bolhas (BCR) (c) e um reator de membrana (MR) (d) para metanação biológica [21].

Embora os agentes metanogénicos sejam o principal fator da metanação biológica de CO_2 , a literatura frequentemente atribui-lhes muito pouca importância. Pode-se trabalhar com culturas puras de bactérias metanogénicas ou usar, por exemplo, lamas de ETAR's para inoculação. No caso de um projeto numa ETAR será mais sustentável a utilização das lamas.

2.4. Destino Final do Biometano Produzido e Legislação Associada

No caso específico em estudo, pretende-se que o BM produzido, com composição semelhante à do gás natural, incorpore a rede de GN.

A nível europeu ainda não existe uma legislação comum que especifique as características do BM para a sua injeção na rede de GN. No entanto, alguns países como a Suécia, Alemanha e França definiram essas especificações para a qualidade do BM. Dentro das várias especificações existentes existem diferenças em relação à composição e concentração de vários parâmetros, como é possível verificar pela análise das especificações atuais para cada país, presentes na Tabela A.1, no Anexo A [23].

Com especificações tão diferentes entre si, torna-se importante encontrar uma solução concordante para todos os países envolvidos. Assim, um grupo de trabalho do Comité Europeu de Normalização (CEN) e Comissão Europeia alertou a União Europeia (UE) sobre a falta de normalização do BM, resultando na emissão do mandato M/475 [24].

O mandato M/475 visa a normalização do BM para uso em transportes e para injeção na rede de GN [25]. A intenção deste mandato era de que fosse criada uma normalização específica para cada tipo de utilização, ficando o comité técnico CEN/TC 234 “*Gas infrastructure*” responsável pela injeção de BM na rede de GN e o comité técnico CEN/TC 019 “*Gaseous and liquid fuels, lubricants and related products of petroleum, synthetic and biological origin*” responsável pela normalização do BM como combustível veicular.

Em Portugal, ainda não foi aprovada legislação específica para os requisitos necessários à injeção de BM na rede de gás natural, no entanto o Decreto-Lei nº231/2012 de 26 de outubro contempla a possibilidade da sua injeção na rede de gás natural.

O artigo 2º do Decreto-Lei nº231/2012 de 26 de outubro, disponível no Anexo B [26], refere que “*as disposições do presente decreto-lei relativas ao acesso às redes de transporte e de distribuição e demais infraestruturas do Sistema Nacional de Gás Natural (SNGN), bem como à comercialização, são aplicáveis ao biogás e ao gás proveniente da biomassa, ou a outros tipos de gás, na medida em que esses gases possam ser, do ponto de vista técnico, de qualidade e da segurança, injetados e transportados nas redes de gás natural.*”

O referido Decreto-Lei afirma ainda que “*A definição dos requisitos técnicos, de qualidade e de segurança do biogás, do gás proveniente da biomassa e de outros tipos de gás bem como os procedimentos aplicáveis ao licenciamento das instalações de tratamento destes gases em estado bruto e à sua injeção nas infraestruturas do SNGN são aprovados por portaria dos membros do Governo responsáveis pelas áreas da energia e do ambiente, ouvida a ERSE e o operador da RNTGN.*”

Por fim, menciona que “*O regime de aquisição do biogás, do gás proveniente da biomassa e dos outros tipos de gás é definido por portaria do membro do Governo responsável pela área da energia, ouvida a ERSE, a Agência Portuguesa do Ambiente e o operador da RNTGN, no âmbito das suas atribuições.*”

As portarias mencionadas neste Decreto-Lei ainda não foram criadas, pelo que não existe legislação específica para os requisitos técnicos de qualidade, segurança, produção e regimes de aquisição de biogás e BM nem para a sua injeção no SNGN, tratando-se de uma das principais dificuldades para o desenvolvimento deste setor.

Para a injeção de gás nas infraestruturas do SNGN é necessário que este cumpra os requisitos referidos no artigo 18º do Regulamento nº 139-A/2013, de 16 de abril, disponível no Anexo C [27].

O mesmo regulamento refere que devem ser asseguradas as características do gás que garantam a interoperacionalidade de todas as infraestruturas ligadas entre si e ainda que deverão ser monitorizadas algumas características como a concentração de oxigénio, sulfureto de carbonilo, impurezas, metano e o ponto de orvalho de hidrocarbonetos para pressões até à máxima pressão de serviço.

3. Estudo de Caso

A ETAR de Gaia Litoral, pertencente ao Grupo SIMDOURO, habitualmente queima o biogás resultante da digestão anaeróbia das lamas e produz energia elétrica através de cogeração. Neste projeto, pretende-se estudar a viabilidade da produção de BM através da purificação do biogás, para que este possa ser incorporado na rede de gás natural. Na purificação do biogás serão obtidas essencialmente duas correntes: CH_4 e CO_2 . Propõe-se ainda a adição de H_2 à corrente de CO_2 para que ocorra o processo de metanação.

Na Figura 3.1 é apresentado o diagrama global do processo de produção de BM a partir do biogás.

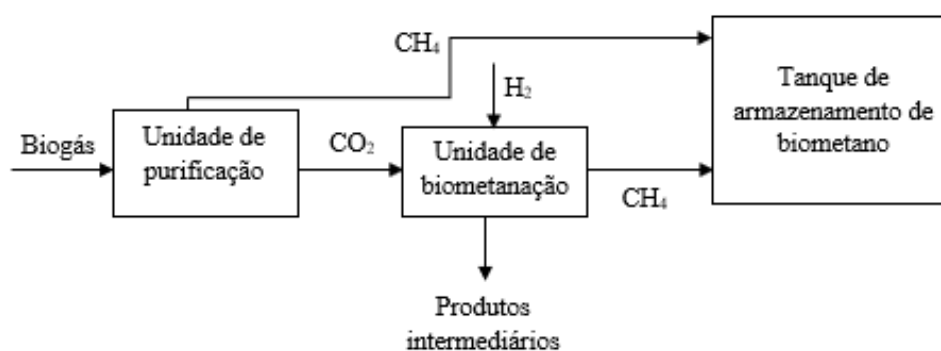


Figura 3.1 Diagrama global do processo.

Para o dimensionamento da unidade de purificação, considerou-se a composição típica do biogás da ETAR de Gaia Litoral apresentada na Tabela 3.1 e um caudal de referência igual a $245 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Tabela 3.1 Composição corrente biogás da ETAR de Gaia Litoral.

Componente	Concentração
CH_4	65,0% v/v
CO_2	32,9% v/v
O_2	0,8% v/v
N_2	1,0% v/v
H_2S	<500 ppmv (708 mg/Nm ³)

3.1. Escolha dos Processos Adequados

A seleção do processo de purificação do biogás foi realizada com base na ferramenta *Biomethane-Calculator*, desenvolvida no âmbito do programa *Intelligent Energy Europe* em parceria com a Universidade Técnica de Viena [28]. Esta ferramenta foi concebida para ser utilizada em estudos de pré-viabilidade técnica e económica de novas instalações de produção de BM.

Os resultados da comparação estão disponíveis no Anexo D e verifica-se que, os dois tipos de tecnologias mais utilizados, lavagem de gases com água e PSA, são os que apresentam melhores resultados para o custo da purificação do biogás a BM nas condições simuladas.

Optou-se pela utilização do processo de lavagem de gases com água como processo de purificação do biogás a BM. A escolha teve em consideração que o processo de PSA requer um pré-tratamento do biogás a purificar, devido à quantidade de sulfureto de hidrogénio no biogás. Por norma, o processo requer concentrações de sulfureto de hidrogénio inferiores a 2 ppmv e o biogás da ETAR de Gaia Litoral apresenta uma concentração de 500 ppmv, no pior dos cenários [13]. O processo de *Water Scrubbing*, é um processo relativamente simples comparativamente ao PSA, que consegue operar com concentrações relativamente altas de sulfureto de hidrogénio, sem precisar de pré-tratamento adicional.

No caso da metanação do CO₂, será aprofundada a viabilidade através da metanação biológica, por se tratar de uma prática mais sustentável em comparação com a via química. Além disso, as bactérias metanogénicas são mais resistentes a flutuações no caudal de gás reagente e impurezas, como sulfureto de hidrogénio, do que os catalisadores metálicos. A principal limitação do processo biológico é a baixa transferência de massa de hidrogénio entre a fase gasosa e líquida, especialmente a 65 °C, o que leva a rendimentos mais baixos e à necessidade de um reator com maior volume.

3.2. Simulação da Unidade de Purificação de Biogás

O processo de lavagem de gases com água foi modelado no simulador de processos *Aspen Plus*®. Um dos principais fatores a ter em conta na utilização deste simulador é a escolha do modelo termodinâmico mais adequado à simulação em causa, de forma a obter resultados com um elevado grau de precisão e confiança. O método de seleção e validação

do modelo termodinâmico utilizado é descrito no Anexo E, sendo o ELECNRTL o modelo mais apropriado ao caso em estudo. Este método considera a presença de eletrólitos em solução, como por exemplo HCO_3^- , CO_3^{2-} e H^+ .

3.2.1. Definição dos Pressupostos

Para simulação do processo de purificação do biogás, considerou-se a composição média do biogás apresentada na Tabela 3.1 e um caudal de $245 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Tal como mencionado anteriormente, em Portugal ainda não existe legislação relativa ao grau de pureza mínimo em CH_4 para a injeção na rede de GN. Por esse motivo determinou-se que a pureza mínima a atingir seria a média da legislação dos países europeus, apresentada em anexo (Tabela A.1). Assim considera-se que neste processo, a concentração molar de CH_4 deve atingir um valor mínimo de 92%.

De acrescentar, que a simulação foi realizada em modo de equilíbrio, considerando que este é atingido em todas as etapas.

3.2.2. Descrição do Processo

Na Figura 3.2 é apresentado o esquema do processo de Lavagem de gases com água, o qual se baseou num estudo publicado por Cozma et al. [29] e que a seguir se descreve.

Na unidade de purificação considera-se que a água utilizada na absorção é reutilizada e regenerada numa coluna de desabsorção com ar atmosférico, permitindo a utilização de menores caudais de água fresca.

A corrente de entrada do processo “BIOGAS” é comprimida até 3 bar no compressor “COMP-1” e, posteriormente, arrefecida até $20 \text{ }^\circ\text{C}$, num arrefecedor “COOL-1”. De seguida, a corrente de biogás fresco é misturada com o gás recuperado na coluna *flash*.

A corrente de biogás a 3 bar e $20 \text{ }^\circ\text{C}$ junta-se ao gás reciclado proveniente da coluna *flash*, “GAS-REC”, no misturador “MIXER”. A corrente resultante é pressurizada até 10 bar e arrefecida até $20 \text{ }^\circ\text{C}$, no COMP-2 e COOL-2, respetivamente. A coluna de absorção “ABSORBER” opera a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ e 10 bar, pelo que as correntes de entrada, “LIQ-IN” e “ABSIN”, se encontram nas mesmas condições. A corrente gasosa entra por baixo e passa em contra corrente com a corrente descendente de água de processo. O produto requerido é a corrente “GAS-OUT”, que se prevê que atinja uma composição molar de 92% em

metano. A corrente líquida proveniente da coluna de absorção, “RICH-SOL”, é água rica em dióxido de carbono e contém algum metano, pelo que é sujeita a uma destilação flash, a 3 bar e 20 °C, na coluna “FLASH”. O produto gasoso desta destilação vai ser misturado com o biogás a 3 bar e a corrente resultante é recirculada à coluna de absorção. A corrente líquida “SOL-FL” irá ser regenerada na fase seguinte do processo.

Para regenerar a água de absorção, a corrente “SOL-FL” passa numa coluna de desabsorção a 20 °C e a 1 bar, com ar atmosférico “AIR-STR” em contra corrente. Os compostos que foram absorvidos na coluna de absorção vão ser agora absorvidos pela corrente de ar, que será tratada antes de ser libertada na atmosfera. A corrente “LIQSTRPR” é composta maioritariamente por água contendo ainda algumas impurezas pelo que se considera uma purga “SPLIT”, para que estes compostos não se acumulem no ciclo de água de processo. A fração não purgada “LIQ-REG” é recirculada à coluna de absorção.

3.2.3. Escolha do Número de Andares Teóricos nas Colunas

É do conhecimento geral que a eficiência de absorção é maior numa coluna que possua um maior número de andares teóricos, gastando também menor quantidade de água na purificação. Se o caudal de água fresca a alimentar for reduzido, inerentemente são reduzidos os custos de bombagem, de *stripping* da água no ciclo e os custos de compressão do gás recirculado. No entanto, quanto maior for o número de andares teóricos, mais alta será a coluna de absorção e conseqüentemente o seu preço de aquisição.

Determina-se então, que o número de andares teóricos para as colunas de absorção e desabsorção é de 6 e 5, respetivamente. No subcapítulo 3.3 são apresentados todos os caudais e composições de cada corrente do processo obtidas para esta combinação de andares teóricos.

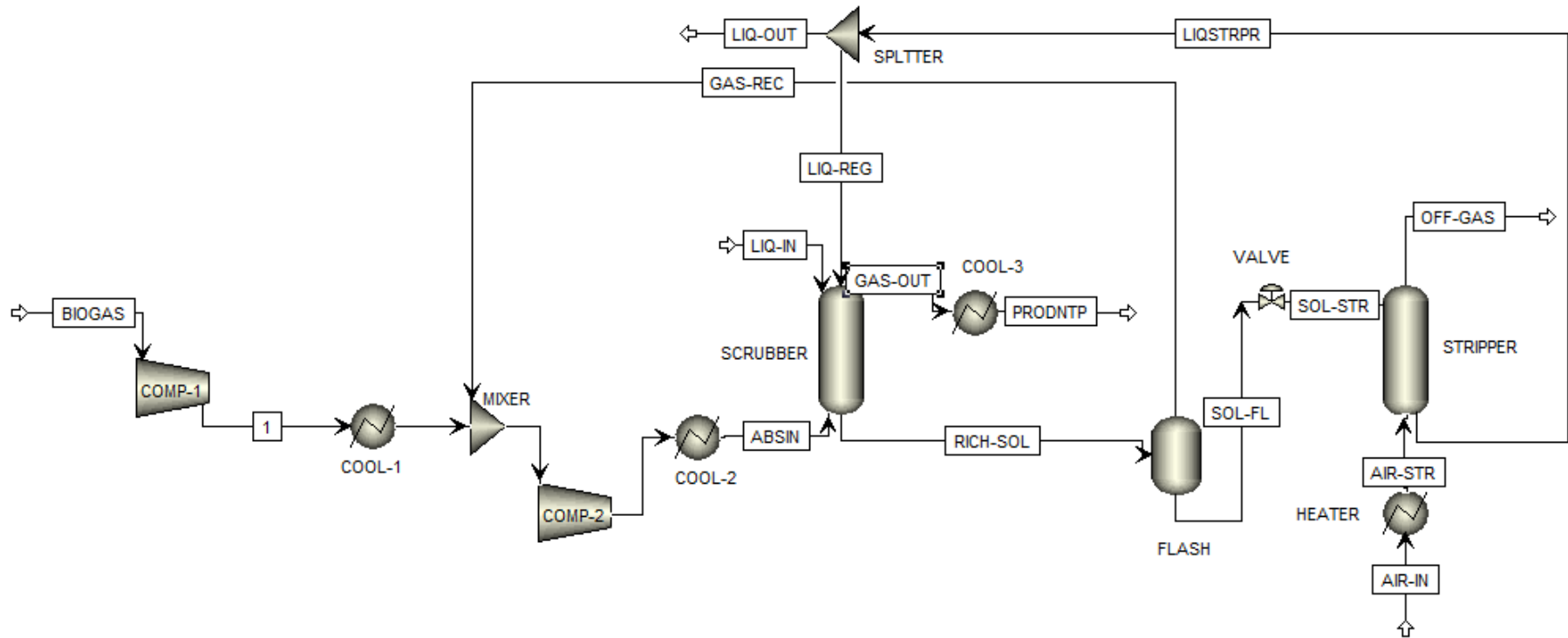


Figura 3.2 Layout do processo de Lavagem de gases com água.

3.3. Condições Operatórias

No presente subcapítulo são apresentadas os principais caudais e composições das correntes processuais e as recuperações obtidas em relação à corrente inicial. Além disso, resumem-se as condições de operação de cada unidade, como temperatura, pressão e energia envolvidas.

3.3.1. Unidade de Compressão

A compressão da corrente de biogás dá-se em dois compressores distintos, o COMP-1 e COMP-2, de forma a reduzir os custos de compressão, caso se utilizasse apenas um compressor. Entre cada compressor, a corrente gasosa é arrefecida permitindo a utilização de menor energia elétrica para a mesma compressão.

Na Tabela 3.2 é apresentado um resumo das condições de compressão da corrente de biogás, que posteriormente é alimentada à coluna de absorção.

Tabela 3.2 Resumo das condições de compressão.

		COMP-1	COMP-2
Entrada	Pressão (bar)	1	3
	Temperatura (°C)	20	20
Saída	Pressão (bar)	3	10
	Temperatura (°C)	129,5	140,8
Potência de compressão (kW)		12,7	14,3

Entre cada compressor e antes da entrada da corrente na coluna de absorção, o caudal de gás é arrefecido, tanto para se reduzirem custos energéticos como também para melhorar as eficiências de compressão e se conseguir operar nas condições necessárias.

Os equipamentos de arrefecimento usados são permutadores, COOL-1 e COOL-2, que retiram, respetivamente, 12,8 e 15,0 kW e permitem que a corrente atinja 20 °C.

3.3.2. Unidade de Absorção

Ao processo de absorção são alimentadas correntes a 20 °C e 10 bar. À coluna são alimentadas três correntes: ABSIN, corrente de biogás a comprimir e as correntes de água que permitem a purificação, LIQ-IN e LIQ-REG. À saída obtém-se a corrente rica em metano, GAS-OUT, e uma corrente rica em CO₂ e H₂O, RICH-SOL. A corrente líquida LIQ-REG é obtida através de

uma purga de 10% da corrente líquida de saída da unidade de desabsorção. Na Tabela 3.3 encontram-se os caudais molares das mesmas.

Tabela 3.3 Caudais molares das correntes envolvidas no processo de absorção.

Corrente	Caudal molar (kmol/h)
ABSIN	15,8
LIQ-IN	11,1
LIQ-REG	51,9
GAS-OUT	7,12
RICH-SOL	71,7

O principal objetivo nesta etapa é o enriquecimento da corrente de saída em CH₄, até uma composição molar mínima igual a 92%. A composição molar desta corrente encontra-se sintetizada na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 Composição e caudal molar da corrente GAS-OUT.

Componente	Composição molar
CH ₄	$9,63 \cdot 10^{-1}$
N ₂	$2,25 \cdot 10^{-2}$
O ₂	$1,18 \cdot 10^{-2}$
CO ₂	$<1,88 \cdot 10^{-5}$
H ₂ S	$<4,10 \cdot 10^{-7}$
H ₂ O	$<2,59 \cdot 10^{-4}$

Desta forma, consegue-se obter uma corrente de BM com concentração molar de CH₄ igual a 96,3%, correspondente a uma recuperação, em relação ao caudal de gás alimentado, de 96,7%.

3.3.3. Unidade *Flash*

A corrente “RICH-SOL” apesar de ser rica em CO₂ e H₂O, contém algum metano que pode ser recuperado e realimentado à coluna de absorção. Para tal, essa corrente é sujeita a uma destilação flash a 20 °C e 3 bar. Aqui é necessário retirar 70,9 kW de calor.

A separação *flash* permite a obtenção de uma corrente, SOL-STR, com a composição molar apresentada na Tabela 3.5. Esta corrente é composta maioritariamente por H₂O, fazendo sentido a sua regeneração posterior para alimentação à coluna de absorção.

Tabela 3.5 Composição molar da corrente SOL-STR.

Componente	Composição molar
CH ₄	$3,32 \cdot 10^{-3}$
N ₂	$3,84 \cdot 10^{-5}$
O ₂	$6,78 \cdot 10^{-5}$
CO ₂	$5,04 \cdot 10^{-2}$
H ₂ S	$7,63 \cdot 10^{-5}$
H ₂ O	$9,46 \cdot 10^{-1}$

3.3.4. Unidade de Desabsorção

Na última fase do processo é necessário regenerar a corrente SOL-STR, de forma a ser obtida uma maior pureza em H₂O para a permitir a sua realimentação à coluna de absorção. A coluna de desabsorção opera a 20 °C e 1 bar, com ar a circular em contracorrente com o líquido.

Quanto maior for a temperatura de entrada do ar, mais eficiente será a regeneração. Por esse motivo, a corrente de ar é aquecida, através do fornecimento de 170 kW.

À coluna são alimentadas duas correntes: SOL-STR e a corrente de ar quente, AIR-STR. Obtém-se uma corrente de água com algumas impurezas, LIQSTRPR, e uma corrente gasosa, OFF-GAS. Na Tabela 3.6 encontram-se os caudais molares das mesmas.

Tabela 3.6 Caudais molares das correntes envolvidas no processo de stripping.

Corrente	Caudal molar (kmol/h)
SOL-STR	71,5
AIR-STR	560,1
LIQSTRPR	57,7
OFF-GAS	573,9

Nesta etapa, atinge-se uma recuperação em CO₂, na corrente OFF-GAS, em relação ao caudal de gás alimentado, de 99,999%. A composição molar da referida corrente encontra-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 Composição molar da corrente OFF-GAS.

Componente	Composição molar
CH₄	4,14.10 ⁻⁴
N₂	7,71.10 ⁻¹
O₂	2,05.10 ⁻¹
CO₂	6,27.10 ⁻³
H₂S	9,50.10 ⁻⁶
H₂O	1,75.10 ⁻²

Por fim, e de forma a ter uma perceção global da simulação, é apresentado na Tabela 3.8 um resumo dos caudais molares de cada corrente processual envolvida. Em anexo (Anexo H) esta informação encontra-se mais detalhada todas as características das correntes, como temperatura, fração molar e pressão.

Tabela 3.8 Caudais molares das correntes processuais.

Corrente	Caudal molar (kmol/h)
AIR-IN	560,1
SOL-STR	71,5
ABSIN	11,1
OFF-GAS	573,9
GAS-OUT	7,12
GAS-REC	$2,49 \cdot 10^{-1}$
RICH-SOL	71,7
LIQ-REG	51,9
LIQ-IN	15,8
LIQSTRPR	57,7

3.4. Dimensionamento dos Equipamentos

Os equipamentos deste processo, como compressores e permutadores, foram dimensionados de forma a ser obtida uma melhor estimativa de preços para a posterior análise do investimento necessário.

É importante referir que não foi realizado o dimensionamento dos equipamentos de mistura e separação de correntes, “MIXER” e “SPLITTER”, uma vez que estes, muitas vezes, são considerados parte das tubagens, em forma de válvulas ou secções com maior turbulência, no caso dos misturados de gases.

De acrescentar ainda que, como referido, o processo foi simulado em modo equilíbrio pelo que seria antagónico fazer o dimensionamento das colunas de absorção e *stripping*, com a determinação da altura da coluna e o seu diâmetro. Neste caso será equacionado apenas o tipo de material mais adequado.

3.4.1. Válvula de Expansão

Devido ao extenso catálogo de válvulas de expansão existentes no mercado, o dimensionamento destas apenas irá servir como base para a estimativa do custo de aquisição e operatório.

Foi escolhida uma válvula do tipo esfera em aço inoxidável, cuja pressão máxima admissível é de 5 bar e apresenta uma queda de pressão de 2 bar.

3.4.2. Compressores

À semelhança das válvulas, o dimensionamento dos compressores servirá apenas como base para a estimativa do custo de aquisição e operatório. Regra geral, os compressores são peças bastante dispendiosas no que diz respeito a custo de aquisição e operação.

Foram escolhidos compressores do tipo recíproco, dado que os caudais e pressões de descarga consideradas normais. A razão de compressão, em ambos os compressores, é inferior a 3,5, pelo que terão apenas 1 andar de compressão.

Em anexo, Anexo G.1, são apresentadas as informações mais detalhadas sobre a escolha do tipo de compressores e as suas condições operatórias.

3.4.3. Colunas

O processo de enriquecimento em estudo foi simulado com base no equilíbrio em todos os andares das colunas de absorção e desabsorção. Por esse motivo, não será possível fazer o dimensionamento detalhado das colunas, como o tipo de coluna (de enchimento ou pratos), bem como a altura do enchimento, altura da unidade de transferência (HTU) e o número de unidades de transferência (NTU).

Como apurado na secção 3.2.3 o número de andares teóricos da coluna de absorção é 6 e da coluna de desabsorção é 5.

A coluna *flash* foi dimensionada de acordo com o método explicitado no Anexo G.2. Esta apresenta um diâmetro interno e altura de 0,852 e 0,284 m, respetivamente.

No que diz respeito ao material de construção das colunas existem várias opções no mercado, nomeadamente o Aço Inoxidável 316, Aço de Carbono revestido com Teflon (PTFE) e Aço de Carbono revestido com Vidro. Como todos apresentam um bom desempenho neste tipo de processo industrial, o escolhido será o Aço de Carbono revestido com Teflon, dado o seu menor custo de aquisição.

3.4.4. Permutadores

Neste processo são utilizados permutadores, tanto para arrefecer a corrente gasosa depois de ser comprimida e à saída da coluna de absorção, como para aquecer o caudal de ar utilizado no processo de desabsorção. Quanto maior for a temperatura do ar à entrada, mais eficiente será o processo de descontaminação da água. Na Tabela 3.9 são apresentadas as condições de funcionamento dos permutadores.

Tendo em conta a elevada corrosividade do fluido de processo, considera-se que este tem que passar no lado dos tubos. A água de refrigeração também possui um *fouling* elevado, pelo que se deve ter o cuidado de escolher um permutador passível de ser limpo do lado da carcaça e dos tubos. Considera-se que os tubos irão ser construídos em Aço Inoxidável 316 [17], [30].

O tipo de permutador escolhido é designado por AES. A letra “A” representa os tipos de cabeça estacionária da parte dianteira. A segunda letra, “E”, especifica o tipo de caixa, que neste caso apresenta apenas uma passagem simples. A terceira e última letra, “S”, especifica o tipo de cabeça da parte traseira, neste caso uma cabeça flutuante com dispositivo de apoio. Este tipo de permutador permite remover e substituir os tubos na sua totalidade ou individualmente e, conseqüentemente, a limpeza química, mecânica e hidráulica da caixa, exterior e interior dos tubos, desde que o *pitch* dos tubos seja quadrangular. Para evitar a formação de depósitos também se define a orientação das chicanas como vertical [16].

Tabela 3.9 Condições de funcionamento dos permutadores.

Equipamento	Temperatura de entrada (°C)	Temperatura de saída (°C)	Calor (kW)
COOL-1	129,5	20,0	-12,8
COOL-2	140,8	18,5	-15,0
COOL-3	19,7	0	-1,07
HEATER	20,0	57,4	170,3

3.4.5. Tanque de Armazenamento

O armazenamento de produtos gasosos, a altas pressões, é um processo dispendioso. Normalmente, este armazenamento é feito dentro de esferas de Horton, que são dimensionadas para elevadas pressões.

Neste projeto, considerou-se que o BM vai ser injetado continuamente na rede de GN, pelo que a reserva de BM apenas servirá para armazenar a quantidade produzida durante um turno típico de 8 h, para que o fornecimento à rede não seja suspenso, devido a eventuais falhas ou avarias.

O diâmetro interno necessário da esfera é de cerca de 3,42 m e este dimensionamento encontra-se descrito no anexo G.3.

3.5. Simulação da Unidade de Metanação de CO₂

No início deste estudo, pretendia-se o aproveitamento da corrente residual de CO₂, a fim de promover a produção de BM, através da metanação do CO₂.

Como é possível verificar pela análise da Tabela 3.7, a composição molar do CO₂ é muito baixa, $6,27 \cdot 10^{-3}$, pelo que neste momento do projeto não será viável a aquisição e instalação de uma unidade de metanação. É aconselhado o estudo futuro desta unidade, caso se veja aumentado o caudal de biogás purificado, que aumentará o caudal de BM produzido e conseqüentemente a quantidade de CO₂ libertada na desabsorção. No entanto, esta unidade foi dimensionada de forma simplificada para servir como estudo inicial para simulações futuras.

A composição da corrente de saída de processo, OFF-GAS, encontra-se na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 Caudais molar e mássico da corrente residual de CO₂, OFF-GAS.

Componente	Caudal molar (kmol/h)	Caudal mássico (kg/h)
CH ₄	0,238	3,81
N ₂	442,5	12 394
O ₂	117,6	3 762
CO ₂	3,53	158,4
H ₂ S	$5,45 \cdot 10^{-3}$	0,186
H ₂ O	10,1	180,9

No segundo capítulo desta dissertação foram analisadas as várias alternativas disponíveis para a absorção do CO₂. Usando o processo típico de captura de CO₂ com aminas para separar o CO₂ do fluxo de gases de combustão, a taxa de recuperação do CO₂ é de 98% quando se usa monoetanolamina [31].

Assim, para a simulação do reator de metanação, considera-se que o caudal molar de CO₂ a tratar é igual a 3,53 kmol/h. Na Tabela 3.11 encontram-se os caudais de entrada e saída da unidade de metanação, tendo em conta a estequiometria da reação (equação 3) e uma eficiência de conversão de CO₂ de 87%.

Tabela 3.11 Caudais molares de entrada e saída do reator de metanação.

Componente	Caudal entrada (kmol/h)	Caudal saída (kmol/h)
CO ₂	3,53	0,458
H ₂	14,1	1,84
CH ₄	-	3,07
H ₂ O	-	6,14

Verifica-se então, que se consegue um aumento de CH₄ em 3,07 kmol/h. No caudal de BM produzido traduz-se num aumento de cerca de 54% em CH₄, mas que no caudal total de BM é de 57%. De referir, mais uma vez, que estes aumentos podem ser mais preponderantes caso a produção de biometano sofra um aumento.

Por fim, como alternativa à construção de uma unidade de metanação, podem ser usadas microalgas para promover o captura de CO₂ durante o crescimento fotossintético e ser a matéria-prima de diversos biocombustíveis, principalmente biodiesel e biogás. As microalgas podem estar cultivadas nos chamados fotobiorreatores. Estes são sistemas de cultivo mais flexíveis e podem apresentar diversas formas, que podem ser otimizadas de acordo com as características biológicas e fisiológicas da espécie de interesse, além de permitir o cultivo de algumas espécies que não se desenvolvem bem em sistemas abertos [32].

3.6. Sugestões de Otimização do Processo

Apesar dos resultados obtidos serem satisfatórios existem otimizações ao processo que podem ser feitas, de modo a reduzir custos de operação e expandir o caudal de BM produzido.

Começando pela fração de água purgada que se encontra nos 10%, este valor poderá ser reduzido em metade, para 5%, reduzindo o caudal de água de compensação e consequentemente o custo desta parcela. De notar que, este processo não pode ocorrer sem qualquer fração de água purgada devido à acumulação de impurezas nas condutas.

As outras duas variáveis que estão intrinsecamente relacionadas e podem ser otimizadas são o caudal de ar alimentado à coluna de desabsorção e a energia necessária para o aquecer. Além de numa fase inicial este caudal poder ser reduzido, pode também ser feita uma integração energética no processo. No caso dos arrefecedores e da coluna *flash* existe libertação de calor, que, depois de analisada a sua viabilidade, poderá ser usado para fazer um pré-aquecimento do caudal de ar, reduzindo a energia necessária ao aquecimento.

Por fim, uma outra otimização a ser realizada é com o objetivo de obter o número de andares teóricos mínimo de forma a minimizar os custos de operações de processo. Esta deverá ser realizada para várias combinações de andares teóricos nas colunas de absorção e *stripping* e deve ser fixada a composição molar de CH₄ na corrente GAS-OUT.

4. Análise Económica

Neste capítulo é feita a avaliação económica do projeto de modo a proceder à decisão da realização ou não do investimento de capital. A análise económica foi realizada no Finicia, uma ferramenta cedida pelo IAPMEI e disponível em [33].

A duração da vida útil do projeto foi de 6 anos. O investimento e construção do projeto serão feitos durante o ano de 2022 e a venda de BM tem início previsto no início de 2023.

Para as diretrizes deste projeto, foi considerado o prazo médio de pagamento acordado com os clientes de 30 dias, o prazo médio de pagamento a fornecedores de 45 dias. Para além disto, o prazo médio de armazenamento será de 30 dias.

Em relação às taxas em vigor, a taxa de IVA para a venda de BM, prestações de serviços, fornecimento de serviços externos, investimento e custo das mercadorias vendidas e matérias consumidas (CMVMC) assume o valor de 23%.

No que toca às taxas de segurança social (entidade) para órgãos sociais e colaboradores a taxa é de 23,75%, a taxa média de IRS é de 15% e a taxa de IRC é de 21% [34].

A taxa de aplicações financeiras a curto prazo é de 1,10% e a taxa de juro de empréstimo de curso prazo é de 2,27%, pelo Banco de Portugal [35]. Quanto à taxa de juro de empréstimo a médio/longo prazo é, no mercado, de 6,50% [36].

4.1. Investimento Total

O investimento total é constituído por todas as despesas necessárias para a instalação da unidade, nomeadamente o custo dos equipamentos e a sua instalação, aquisição de material básico, além da possível necessidade de aquisição de área de terreno adicional. De notar que, os ativos intangíveis são referentes a programas de computador, licenças de funcionamento da fábrica, patentes e direitos de comercialização. Na Tabela 4.1 encontra-se um resumo do investimento necessário, sendo este pormenorizado no anexo I.2.

Tabela 4.1 Investimento total.

Discriminação do investimento	Custo (€)
Terrenos e Recursos Naturais	30 000
Edifícios e Outras Construções	75 000
Equipamento Básico	219 250
Equipamento Administrativo	2 865
Ativos Intangíveis	2 500
Total Investimento	329 615

4.2. Plano de Exploração

4.2.1. Vendas Previstas

Tal como verificado anteriormente, as vendas apenas começam no segundo ano de exploração. A taxa de crescimento do produto ao longo dos anos irá variar, sendo que se assume sempre que a produção não ultrapassa os 75% da produção máxima possível. O crescimento será deverá ser exponencial no primeiro ano de vendas, tendo em conta o início da procura. No entanto, como se trata de um produto com constante procura, a taxa de vendas passa a crescer de forma constante, 2%.

Estima-se que o preço de venda do BM irá ser igual a 90% do preço de compra do GN. Esta estimativa resulta num preço de venda de 0,059 €/kWh_{th}. Em valor mássico, este preço representa 771,8 €/t de BM. A informação detalhada encontra-se no Anexo F.

Na Tabela 4.2 apresentam-se as taxas de crescimento das vendas do produto ao longo dos anos.

Tabela 4.2 Taxas de crescimento das vendas de BM.

Ano	2023	2024	2025	2026	2027
Taxa de crescimento	75,0%	30,0%	25,0%	2,0%	2,0%

Em anexo, na Tabela I.5, são apresentadas as vendas previstas durante o tempo de vida do projeto.

4.2.2. Fornecimento e Serviços Externos

Para o Fornecimento e Serviços Externos (FSE) considerou-se uma duração de 11 meses num ano e uma taxa de crescimento esperado de 2%, que se manterá constante ao longo dos 6 anos. Considera-se que a eletricidade, a água e os combustíveis como um custo semifixo (90% fixo e 10% variável), ou seja, quando a indústria está parada, assume-se um consumo mínimo associado a taxas, o que reflete um custo baixo em comparação ao consumo quando a indústria está em funcionamento. Para além disso considera-se que os custos relacionados com os subcontratos são 100% variáveis uma vez que estes dependem da nossa produção. O total de fornecimento e serviços externos, FSE, soma um valor de 75 521 € no ano de 2022.

Em anexo, na Tabela I.6, encontram-se discriminados todos os gastos associados ao FSE.

4.2.3. Gastos com Pessoal

Os gastos com o pessoal englobam não só o salário base e subsídios, mas também seguros de saúde e formações anuais. Em média, os gastos anuais ascendem ao valor de 170 000 €, estes dados encontram-se pormenorizados em anexo, na Tabela I.7.

4.2.4. Fundo de Maneio

O fundo de maneio é o valor que a empresa necessita para desenvolver a sua atividade de forma normal e equilibrada, durante um período de tempo. De forma mais simplificada, é uma espécie de reserva monetária que as empresas devem assegurar para gerar liquidez a curto prazo.

Quando o investimento em fundo de maneio é positivo, significa que a empresa tem mais ativos líquidos do que dívidas com vencimento a curto prazo. Nas necessidades de fundo de maneio considera-se a reserva de segurança e tesouraria de 5 000 € (constante todos os anos), clientes, inventário e Estado. Nos recursos consideram-se fornecedores e estado. Na Tabela 4.3 encontram-se as necessidades, recursos e investimento em fundo de maneio necessários.

Quando o investimento em fundo de maneio é positivo, significa que a empresa tem mais ativos líquidos do que dívidas com vencimento a curto prazo. No ano de 2023 verifica-se um investimento em fundo de maneio, o que implica uma necessidade de aumentar o ativo corrente. O fundo de maneio deve ainda permitir que a empresa enfrente qualquer tipo de emergência ou perdas sem ter de abrir falência.

Tabela 4.3 Necessidades, recursos e investimento em fundo de maneo necessários.

	2022	2023	2024	2025	2026	2027
Necessidades de Fundo de Maneio (€)						
Reserva de Segurança de Tesouraria	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
Clientes	17 846	31 387	41 008	51 516	52 809	54 134
Inventários	3 090	5 435	7 101	8 921	9 145	9 374
Estado	5 091	-	-	-	-	-
Total	31 028	41 823	53 109	65 437	66 954	68 509
Recursos de Fundo de Maneio						
Fornecedores	6 310	21 615	24 920	28 514	29 168	29 838
Estado		14 284	18 587	23 285	23 916	24 565
Total	6 310	35 899	43 507	51 799	53 085	54 403
Fundo de Maneio Necessário	24 717	5 924	9 601	13 638	13 869	14 106
Investimento em Fundo de Maneio	24 717	-18 794	3 678	4 037	231	237

4.3. Financiamento

O financiamento necessário ao bom funcionamento e começo da empresa não vem apenas dos sócios. É necessário um empréstimo bancário para arrancar com o negócio.

Em 2022, as necessidades de financiamento representam um valor de 409 300 €. Para tal, dispõe-se de capital próprio no valor 350 000 € e o capital cedido pelo banco é de 60 000 €. Este empréstimo será pago em 6 anos, tendo 2 anos de carência. Os subsídios do estado para o arranque do negócio são de 25 000 €, sendo que nos anos seguintes este subsídio diminui para 10 000 €, já que se trata de um negócio com o objetivo de valorizar um dos resíduos mais produzidos em Portugal, dando-lhes um destino em fim de vida mais sustentável.

No segundo ano de exploração prevê-se a necessidade de recorrer a um empréstimo de 24 000 €.

4.4. Avaliação da Viabilidade do Projeto

Para avaliar a rentabilidade do projeto é necessário ter em consideração quatro parâmetros:

- **Valor Atual Líquido (VAL):** corresponde a um critério financeiro destinado a avaliar investimentos, comparando os *Cash-flows* gerados por um projeto e o respetivo Capital Investido nesse mesmo projeto.

- **Taxa Interna de Rentabilidade (TIR):** corresponde à taxa de atualização que anula o valor atual líquido, permitindo assim avaliar os projetos de uma forma imediata. A mesma indica que o investidor não irá perder dinheiro se o investimento for cobrado à TIR.
- **Período de Recuperação de Capital (PBP):** mede o intervalo de tempo até que os capitais investidos no projeto sejam recuperados.
- **Índice de Rentabilidade (IR):** é a medida da rentabilidade efetiva do projeto por unidade de capital investido.

Tabela 4.4 Indicadores de rentabilidade do projeto.

VAL	125 908 €
TIR	14,8%
PBP	5 anos
IR	1,35

O VAL é um indicador utilizado na avaliação da rentabilidade de projetos de investimento. O VAL da empresa é positivo em cerca de 125 000 €, significando que é plausível investir no projeto, porque há recuperação do investimento.

A taxa interna de rentabilidade (TIR) é um indicador usado para medir a rentabilidade de projetos de investimento. Quanto mais elevada é a TIR, maior a rentabilidade do projeto. Se a TIR for superior à taxa de custo de capital, o projeto é viável. Neste projeto a TIR apresenta um valor de 14,8%, superior à taxa de custo de capital que é de 5,32%. Por isso, o projeto é viável.

O período de recuperação do investimento consiste no tempo de recuperação do capital investido, ou seja, calcula-se o tempo necessário para que as receitas geradas e acumuladas recuperem as despesas em investimento realizadas e acumuladas durante o período de vida do projeto. O PBP da empresa é de 5 anos, significando que o capital é recuperado durante o tempo de vida útil do projeto.

O índice de rentabilidade permite saber a quantidade de dinheiro que se espera produzir num projeto, por cada unidade monetária investida. O IR do projeto é de 1,35 o que significa que por cada unidade investida, obtém-se um retorno de 1,35 unidades. Mais uma vez se verifica a viabilidade do projeto.

Em suma, devido à conjugação dos parâmetros VAL, TIR, PBP e IR conclui-se que o projeto é economicamente viável.

4.5. Análise de Sensibilidade

Uma avaliação económica apresenta sempre algumas incertezas associadas. Por esse motivo, foi realizada uma análise de sensibilidade de forma a testar o efeito de determinadas variáveis na avaliação da viabilidade do projeto. Neste caso, foi avaliado o efeito da variação da quantidade de BM vendida e do custo de venda de BM.

Em primeiro lugar são apresentados os resultados obtidos para uma análise de sensibilidade à variação da quantidade de BM vendida. Testou-se a viabilidade do projeto para um aumento e diminuição das vendas em 1%, estes resultados encontram-se descritos na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Indicadores de viabilidade económica para uma variação nas vendas de 10%.

Indicadores	Base	Aumento 10% vendas		Diminuição 10% vendas	
VAL	125 908€	250 749€	+99,2%	1 288€	-98,98%
TIR	14,8%	24,5%	+65,2%	5,08%	-65,68%
PBP	5 anos	4 anos	-20%	5 anos	-

Analisando a Tabela 4.5, pode verificar-se que a variação mais significativa ocorre quando ocorre uma diminuição nas vendas. Neste caso, apesar do projeto se manter economicamente viável, a TIR diminui cerca de 65% e o VAL 98%. O projeto continua a gerar lucros, mas poderá não ser economicamente sustentável em relação à alternativa atual (utilização do biogás para produzir energia, através de cogeração). Por outro lado, e como seria de esperar, com o aumento das vendas, todos os indicadores aumentam, gerando lucros superiores aos inicialmente previstos.

Em seguida, realizou-se uma análise de sensibilidade variando o custo de venda do BM em 10% do valor estabelecido, dados que se encontram na Tabela 4.6. Pela sua análise é possível verificar que o projeto deixa de ser economicamente viável caso o custo de venda do BM baixe 10%, com o VAL e a TIR que apresentam valores negativos. Com o aumento do preço de venda de BM, inevitavelmente, o projeto gerará mais lucros, com um aumento do VAL e da TIR em 22,74% e 1%, respetivamente. O tempo necessário para a recuperação do capital mantém-se em 5 anos. É possível concluir, que o projeto é muito sensível a variações no preço do BM.

Tabela 4.6 Indicadores de viabilidade económica para uma variação no preço de 10%.

Indicadores	Base	Aumento 10% custo		Diminuição 10% custo	
		venda		venda	
VAL	125 908€	154 537€	+22,7%	-77 177€	-161,1%
TIR	14,8%	17,0%	+15%	-1,13%	-107,6%
PBP	5 anos	5 anos	-	6 anos	+20%

Numa perspetiva futura, estas deverão ser os dois fatores mais variáveis neste projeto e conclui-se que a estabilidade e viabilidade económica do mesmo é posta em causa, quando o cenário é de diminuição de vendas ou do preço. Por esse motivo, poderá ser necessária uma nova análise quando este mercado estiver mais consolidado em Portugal.

4.6. Incentivos em Mercados Estrangeiros

Portugal continua muito focado na utilização do biogás para a produção de energia elétrica, dado os incentivos existentes para essa finalidade e que não são fornecidos para a produção de BM. Países como a Itália, Reino Unido, França e Alemanha são exemplos onde tal acontece.

A Itália estimula a produção de BM para injeção na rede de GN com uma tarifa fixa do dobro do valor comercial do GN em 2012, considerando a inflação, durante 20 anos. Para grandes capacidades (>1000 Nm³/h) este incentivo é reduzido em 10% e para pequenas capacidades (<500 Nm³/h) este incentivo é acrescido em 10% [37].

O Reino Unido estimula a produção de BM para injeção na rede de GN com um incentivo de 7,1 libras/kWhth (cerca de 90 €/MWhth) a somar ao preço de venda do BM com valor de mercado do GN [37].

A França incentiva a produção de BM com uma tarifa fixa de injeção na rede de GN entre os 69 e os 125 €/MWhth. A tarifa é dependente da capacidade e do tipo de matéria-prima utilizada na digestão anaeróbia. A gama mais baixa da tarifa é para biogás produzido com recurso a plantações energéticas e com grande capacidade de produção. A tarifa é maior para capacidades menores e para a digestão de resíduos orgânicos [38].

Por outro lado, a Alemanha é o país com o mercado do biogás e BM mais desenvolvido, onde o preço pago para utilização de gás renovável é considerado *premium*. Para consumo privado,

existem vários preços para diferentes proporções de BM no gás vendido. A percentagem com mais oferta no mercado é a de 10% de BM no gás vendido. Para esta, o preço do gás é inflacionado entre 0% e 36%, dependendo do fornecedor. A oferta de BM puro na Alemanha possui um aumento de preço entre 60% e 120%, dependendo do fornecedor. Nesta estratégia de venda, em vez de serem atribuídos incentivos para a venda do BM, o consumidor aporta custos maiores para poder consumir gás totalmente ou parcialmente renovável. Para além de o BM ser vendido com um preço *premium*, os operadores da rede de GN são obrigados a pagar 75% dos custos de acesso à rede. Na Alemanha, como o GN é importado, o produtor de BM recebe um tributo por evitar a importação de GN, no valor de 0,07 €/kWhth de BM injetado na rede [16].

Em suma, é necessária a consideração de um possível incentivo para a produção de BM e, dependendo do possível financiamento do investimento, o processo de purificação do biogás na ETAR de Gaia Litoral poderá não ser tão instável do ponto de vista económico.

5. Conclusões e Sugestões de Trabalho Futuro

A presente dissertação incidiu na análise da viabilidade técnica e económica do processo de purificação do biogás, por *Water Scrubbing* na ETAR de Gaia Litoral.

O esquema processual usado é composto essencialmente por processos de absorção, destilação *flash* e desabsorção. Demonstra-se que é possível a obtenção de uma corrente de BM com um caudal igual a 7,12 kmol/h, com uma concentração molar de 96,3% de CH₄, o que corresponde a uma taxa de recuperação de 96,7%. Considerando 345 dias de produção por ano, a instalação irá ter uma capacidade de produção anual a rondar as 324 toneladas. Para a obtenção deste caudal de BM são necessários 11,1 kmol/h de água de compensação e 560,1 kmol/h de ar.

Verificou-se que, caso seja feita a recuperação do CO₂ libertado no processo e a sua posterior metanação, a produção de BM poderá sofrer um incremento em cerca de 57%. Posteriormente, tal análise deverá ser realizada com maior rigor.

Estimou-se que o investimento total necessário ascenderá ao valor de 329 615 € e deverá ser realizado durante o ano de 2022. Considerou-se que a instalação entrará em atividade no ano seguinte, com um período de vida útil de 6 anos.

O VAL calculado para este projeto foi de 125 908 €, a TIR de 14,80% e o PBP de 5 anos, ainda durante o tempo de vida útil do projeto. Foi assumido que o preço de venda do BM será de cerca de 771,8 €/t, igual a 90% do preço de compra médio de GN nos últimos três anos. Assim, conclui-se que o projeto em estudo é rentável, com parâmetros positivos associados à sua implementação.

Por fim, é necessário ter em conta que a viabilidade do projeto pode ser posta em causa caso se verifique uma variação tanto no custo como nas quantidades vendidas de BM. É possível verificar que o projeto deixa de ser economicamente viável tanto para uma diminuição de 10% das vendas, como também caso o custo de venda do BM baixe 10%, nestas situações o VAL e a TIR apresentam valores negativos. Também a possibilidade de financiamento por parte de fundos governamentais, como se verifica em países como a Itália, Reino Unido, França e Alemanha, poderá aumentar a rentabilidade do projeto.

Futuramente, apesar dos resultados satisfatórios obtidos, podem ser realizadas algumas otimizações na simulação. Nomeadamente no caudal de ar a utilizar, na purga da água de reciclo e na utilização do calor libertado nos arrefecedores e na coluna flash para fazer um pré-aquecimento do caudal de ar, reduzindo a energia necessária ao aquecimento.

Antes que o BM possa ser produzido em Portugal, é necessário que seja estudada e implementada toda a regulamentação para a utilização do BM a nível da injeção na rede de GN.

De forma a potenciar o total aproveitamento do BM, é interessante a realização de um estudo para a conversão de frotas de veículos convencionais que existam na ETAR para veículos movidos a BM. Caso esta decisão seja favorável, é vantajoso do ponto de vista ambiental e económico que esta frota seja alimentada com o BM produzido na própria instalação. Assim, deve ser realizado um dimensionando das unidades de compressão, armazenagem e abastecimento do BM para utilização como combustível veicular.

Referências Bibliográficas

- [1] APREN, “Boletim eletricidade renovável - Dezembro 2019,” *Apren*, p. 8, 2019, [Online]. Available: <https://www.apren.pt/contents/publicationsreportcarditems/02-boletim-energias-renovaveis-vf.pdf>.
- [2] “SIMDOURO - Visão, Missão e Política de Responsabilidade Empresarial.” https://www.simdouro.pt/dados.php?ref=visao-missao-politica_responsabilidade_empresarial (accessed Dec. 03, 2020).
- [3] AspenTech, “Aspen Plus® - The Leading Process Simulation Software in the Chemical Industry.” <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspen-plus> (accessed Mar. 05, 2021).
- [4] Dourogás Renovável, “O que é o biometano?” <https://dourogasrenovavel.pt/biometano/> (accessed Apr. 08, 2021).
- [5] A. I. Adnan, M. Y. Ong, S. Nomanbhay, K. W. Chew, and P. L. Show, “Technologies for biogas upgrading to biomethane: A review,” *Bioengineering*, vol. 6, no. 4, pp. 1–23, 2019, doi: 10.3390/bioengineering6040092.
- [6] S. Kumar and S. K. Shukla, “Gasification, Syngas, Biomass, Tar, Filtration, Design Parameters, Diesel blending, Bio-methane; Gasification, Syngas, Biomass, Tar, Filtration, Design Parameters, Diesel blending, Bio-methane,” *Int. J. Energy Eng.*, vol. 6, no. 1A, pp. 32–43, 2016, doi: 10.5923/s.ijee.201601.05.
- [7] “Monitorização do gás natural.” <https://galpgasnaturaldistribuicao.pt/Centro-de-Informação/Monitorizacao-do-gas-natural> (accessed Dec. 03, 2020).
- [8] E. Ramalho, “Produção de Biogás,” 2020. [Online]. Available: [https://moodle2.isep.ipp.pt/pluginfile.php/331171/mod_resource/content/1/Slides Produção de Biogás.pdf](https://moodle2.isep.ipp.pt/pluginfile.php/331171/mod_resource/content/1/Slides%20Produção%20de%20Biogás.pdf).
- [9] L. Amaral, “A Digestão Anaeróbia em ETAR / Conceitos,” pp. 1–24, 2018, [Online]. Available: [http://www.isep.ipp.pt/files/PPT WS Redes Neuronais_Leonor Amaral.pdf](http://www.isep.ipp.pt/files/PPT%20WS%20Redes%20Neuronais_Leonor%20Amaral.pdf).
- [10] M. S. Pereira, T. P. Godoy, L. P. Godoy, P. Bueno, and S. Wegner, “Energias Renováveis: Biogás E Energia Elétrica Provenientes De Resíduos De Suinocultura E Bovinocultura Na Ufsm,” *Rev. Eletrônica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.*, vol. 19, no. 3, pp. 239–247, 2015, doi: 10.5902/2236117018064.
- [11] C. Energy, “CHP efficiency for biogas.” <https://www.clarke-energy.com/2013/chp-cogen-efficiency-biogas/> (accessed May 10, 2021).
- [12] S. Monteiro, A. Mendes, and P. Barcia, “Produção de Biometano: Análise de Mercado e Estudo da Separação por PSA,” *Dep. Eng. Química*, vol. Master, p. 55, 2011, [Online]. Available: <repositorio-aberto.up.pt/bitstream/10216/69219/1/000150475.pdf>.
- [13] A. Wellinger, J. Murphyand, and D. Baxter, “The biogas handbook,” *Woodhead Publ.*, 2013.
- [14] Z. Krzysztof, “Methane fermentation process as anaerobic digestion of biomass: Transformations, stages and microorganisms,” *African J. Biotechnol.*, vol. 11, no. 18, pp. 4127–4139, 2012, doi: 10.5897/ajbx11.054.

- [15] I. Angelidaki *et al.*, *Biogas upgrading: Current and emerging technologies*, 2nd ed. Elsevier Inc., 2019.
- [16] E. Ryckebosch, M. Drouillon, and H. Vervaeren, “Techniques for transformation of biogas to biomethane,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 5, pp. 1633–1645, 2011, doi: 10.1016/j.biombioe.2011.02.033.
- [17] F. V. P. F. de Mendonça, “Análise da pré viabilidade técnico económica da produção de biometano na Tratolixo,” pp. 27–33, 2016.
- [18] A. Petersson, J. B. Holm-nielsen, and D. Baxter, “Biogas upgrading technologies - developments and innovations,” *IEA Bioenergy*, 2009.
- [19] B. F and T. Persson, “Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future.” pp. 499–511, 2013.
- [20] J. Lozano and D. Izidoro, “Geração de metano Sintético por reatores Sabatier e recuperação de Calor por ORC.,” no. January 2015, 2016, doi: 10.20906/CPS/CON-2016-0577.
- [21] M. Thema *et al.*, “Biological CO₂ -Methanation : An Approach,” *Energies*, vol. 12, no. 1670, pp. 1–32, 2019.
- [22] T. Schaaf, J. Grünig, M. Schuster, T. Rothenfluh, and A. Orth, “Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system,” *Energy. Sustain. Soc.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–14, 2014, doi: 10.1186/s13705-014-0029-1.
- [23] Valorgainternational, “Valorga’s anaerobic digestion process.” <http://www.valorgainternational.fr/en/mpg3-128079--VALORGA-S-ANAEROBICDIGESTION-PROCESS.html> (accessed Apr. 08, 2021).
- [24] “M/475 Mandate to CEN for standards for biomethane for use in transport and injection in natural gas pipelines,” 2020. [Online]. Available: [http://213.229.136.11/bases/ainia_agrobiomet.nsf/0/DE0C7E85755B1EF8C1257846004F3E81/\\$FILE/MandateCEN.pdf](http://213.229.136.11/bases/ainia_agrobiomet.nsf/0/DE0C7E85755B1EF8C1257846004F3E81/$FILE/MandateCEN.pdf).
- [25] A. To *et al.*, “European commission. M475 En Biomethane for transport,” no. 2010, pp. 1–4, 2020.
- [26] Diário da República, “Decreto-Lei n.º 231/2012 de 26 outubro,” *Diário da República*, vol. 208, no. 1, pp. 6103–6204, 2012.
- [27] Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos, “Regulamento nº139-A/2013,” no. Anexo I, pp. 2636–2638, 2014.
- [28] TU Wien, “VIENNA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY.” <http://bio.methan.at/> (accessed Mar. 29, 2021).
- [29] P. Cozma, W. Wukovits, I. Mămăligă, A. Friedl, and M. Gavrilesu, “Modeling and simulation of high pressure water scrubbing technology applied for biogas upgrading,” *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 17, no. 2, pp. 373–391, 2014, doi: 10.1007/s10098-014-0787-7.
- [30] D. Green and R. Perry, *Perry’s Chemical Engineers’ Handbook*, 8 th. New York: The

McGraw-Hill Companies, Inc., 2008.

- [31] N. Almeida, “Captura de CO₂ em mistura multicomponente,” 2018.
- [32] L. Guimarães, “Projeto e construção de um fotobiorreator para crescimento acelerado de microalgas,” *Diss. mestrado- Univ. do Minho*, p. 118, 2012.
- [33] IAPMEI, “Ferramenta de Avaliação de Projetos.” <https://www.iapmei.pt/PRODUTOS-E-SERVICOS/Assistencia-Tecnica-e-Formacao/Ferramentas/Ferramenta-de-Avaliacao-de-Projetos-de-Investment.aspx> (accessed Jul. 15, 2021).
- [34] D.-G. da S. Social, “Taxas contributivas,” pp. 1–6, 2020, [Online]. Available: http://www.seg-social.pt/documents/10152/16175054/Taxas_Contributivas/5ea23f5f-e7c4-400f-958b-4ff12c41ca0e.
- [35] Banco de Portugal, “Fonte: Banco de Portugal e Banco Central Europeu (com cálculos do Banco de Portugal),” no. 1, p. 2015, 2016, [Online]. Available: https://www.bportugal.pt/pt-PT/Estatisticas/PublicacoesEstatisticas/BolEstatistico/Publicacoes/10-taxas_juro_bancarias.pdf.
- [36] Pordata, “BI de Portugal.” <https://www.pordata.pt/Portugal/Taxas+de+juro+sobre+novas+opera%E7%F5es+de+empr%E9stimos+> (accessed Jun. 28, 2021).
- [37] Redazione Qualenergia, “Biomethane, a new system of incentives in Italy,” *Junho 2014*. <https://www.qualenergia.it/articoli/20140110-biomethane-new-system-incentives-italy/> (accessed Jul. 03, 2021).
- [38] EBA, “Proposal for a European Biomethane Roadmap,” Brussels, 2013.
- [39] P. Cozma, W. Wukovits, I. Mămăligă, A. Friedl, and M. Gavrilescu, “Analysis and modelling of the solubility of biogas components in water for physical absorption processes,” *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 12, no. 1, pp. 147–162, 2013, doi: 10.30638/eemj.2013.017.
- [40] N. L. Yarym-Agaev, “Phase equilibria in th water-methane and methanol-methane binary systems under high pressures.” 1985.
- [41] J. Awan, K. Thomsen, C. Coquelet, P. Fosbøl, and D. Richon, “Vapor-liquid equilibrium measurements and modeling of the propyl mercaptan + methane + water system,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 2, pp. 842–846, 2010, doi: 10.1021/je900441f.
- [42] I. Dalmolin, E. Skovroinski, A. Biasi, M. L. Corazza, C. Dariva, and J. V. Oliveira, “Solubility of carbon dioxide in binary and ternary mixtures with ethanol and water,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 245, no. 2, pp. 193–200, 2006, doi: 10.1016/j.fluid.2006.04.017.
- [43] J. Addicks, G. Owren, A. Fredheim, and K. Tangvik, “Solubility of carbon dioxide and methane in aqueous methyldiethanolamine solutions,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 47, no. 4, pp. 855–860, 2002, doi: 10.1021/je010292z.
- [44] P. C. Gillespie and G. M. Wilson, “Vapor-Liquid Equilibrium Data on Water-Substitute Gas Components: N₂-H₂O, H₂-H₂O, CO-H₂O, H₂-CO-H₂O, and H₂S-H₂O.,” Tulsa,

1980.

- [45] “Prices of natural gas for the industry in Portugal from 2008 to 2019,” 2020. <https://www.statista.com/statistics/595766/natural-gas-average-price-portugal/> (accessed Jun. 27, 2021).
- [46] R. K. Sinnott, *Coulson & Richardson's - Chemical Engineering Design*, 2nd ed. Pergamon, 1993.
- [47] H. Kister, *Distillation Design*. New York: McGraw-Hill, 1992.
- [48] M. S. Peters, K. D. Timmerhaus, and R. E. West, *Plant design and economics for chemical engineers*, 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1991.

Anexos

Anexo A – Legislação Associada ao Biometano

Tabela A.1 Comparação das especificações atuais do biometano em diversos países.

Constituintes	Áustria	França	Bélgica	Rep. Checa	Alemanha	Holanda	Suécia	Suíça	Espanha
CH ₄ % (mol)	≥96	≥86	≥85	≥95	≥95	≥85	≥97	≥96	≥95
CO ₂ % (mol)	≤3	≤2,5	≤2,5	≤5	≤6 (seco)	≤6	≤3	≤6	≤2,5
O ₂ % (mol)	≤0,5	≤0,01	-	≤0,5	≤0,5 (húmido), 3 (seco)	≤0,5	≤1	≤0,5	≤0,01
H ₂ % (mol)	≤4	≤6	≤0,1	-	≤5	≤12	≤0,5	≤4	≤5
CO % (mol)	-	≤2	≤0,2	-	-	<1	-	-	≤2
S total (mg/Nm ³)	≤10	≤30	≤30	≤30	≤30	≤45	≤23	≤30	≤50
H ₂ S (+COS em Fr, Be e Es) (mg/Nm ³)	≤5	≤5	≤5	≤7	≤5	≤5	≤10	≤5	≤15
Mercaptanos (mg/Nm ³)	≤6	≤6	≤6	≤5	≤15	≤106	-	≤5 ppmv	≤17
Compostos halogenados (mg/Nm ³)	0	≤1 (Cl) ≤10 (F)	≤1 (Cl) ≤10 (F)	≤5 (F+Cl)	0	≤50/25 (Cl/F)	-	≤1	≤1 (Cl) ≤10 (F)
Metais pesados (mg/Nm ³)	-	≤1 (µg Hg)	≤1 (µg Hg)	-	≤5	-	-	≤5	-
Siloxanos (mg/Nm ³)	≤10	-	-	≤6 (Si)	-	≤5 ppm =6,2 (Si)	-	-	≤10
NH ₃ (mg/Nm ³)	isento	≤3	≤3	isento	-	≤3	≤20	≤20	≤3
H ₂ O (mg/Nm ³)	-	-	≤110	-	-	-	≤32	-	-
Ponto orvalho água (°C)	≤-8 (40 bar)	≤-5 (P _{máx})	-	≤-10	Temp. do solo	≤-10 (8 bar) (-8 a 70 bar*)	≤T _{min} -5	Preven. Conden.	≤2 (70 bar)
Odorizante	Definido pela rede (GN)	15-40 mg 3THT/m	-	-	Definido pela rede (GN)	>10, 18-40 mg 3THT/m	Definido pela rede (GN)	15-25 mg 3THT/m	-
Partículas	Tecn. isento	Tecn. isento	Sem partíc.	Sem partíc.	Tecn. isento	≤1µm	-	Tecn. isento	Tecn. isento
Microrganismos	-	-	-	-	-	-	-	-	Tecn. isento
BTX (mg/Nm ³)	-	-	-	-	-	-	-	-	500

Anexo B – Decreto-Lei n.º 231/2012 de 26 de outubro

Artigo 2.º

Âmbito de aplicação

1 — O presente decreto-lei aplica -se a todo o território nacional, sem prejuízo do disposto no capítulo VII do Decreto-Lei n.º 30/2006, de 15 de fevereiro.

2 — As disposições do presente decreto-lei relativas ao acesso às redes de transporte e de distribuição e demais infraestruturas do SNGN, bem como à comercialização, são aplicáveis ao biogás e ao gás proveniente da biomassa, ou a outros tipos de gás, na medida em que esses gases possam ser, do ponto de vista técnico, de qualidade e da segurança, injetados e transportados nas redes de gás natural.

3 — A definição dos requisitos técnicos, de qualidade e de segurança do biogás, do gás proveniente da biomassa e de outros tipos de gás bem como os procedimentos aplicáveis ao licenciamento das instalações de tratamento destes gases em estado bruto e à sua injeção nas infraestruturas do SNGN são aprovados por portaria dos membros do Governo responsáveis pelas áreas da energia e do ambiente, ouvida a ERSE e o operador da RNTGN.

4 — O regime de aquisição do biogás, do gás proveniente da biomassa e dos outros tipos de gás é definido por portaria do membro do Governo responsável pela área da energia, ouvida a ERSE, a Agência Portuguesa do Ambiente e o operador da RNTGN, no âmbito das suas atribuições.

Anexo C - Regulamento nº 139-A/2013 de 16 de abril

Secção II

Características do fornecimento de gás natural

Artigo 18.º

Características do gás natural

1 - O gás natural veiculado no SNGN deve garantir o correto funcionamento das infraestruturas e dos equipamentos, bem como a segurança na sua utilização.

2 - A monitorização das características do gás natural deve ser realizada pelos operadores das infraestruturas nas quais se verifica a receção de gás natural no SNGN, a entrega de gás natural nos pontos de entrada da RNTGN e a mistura de gás natural de diferentes proveniências.

3 - O gás natural, nos pontos de entrada da RNTGN, deve respeitar as seguintes gamas de variação admissíveis, para as características:

a) Índice de Wobbe (IW), calculado nas condições de referência:

i) IW mínimo = 48,17 MJ/m³ (n).

ii) IW máximo = 57,66 MJ/m³ (n).

b) Densidade relativa, calculada nas condições de referência:

i) Densidade mínima = 0,5549.

ii) Densidade máxima = 0,7001.

4 - O gás natural, nos pontos de entrada da RNTGN, deve respeitar os seguintes limites máximos para as características:

a) Ponto de orvalho da água = -5 °C à pressão máxima de serviço.

b) Sulfureto de hidrogénio = 5 mg/m³ (n).

c) Enxofre total = 50 mg/m³ (n).

5 - Devem ser monitorizadas as seguintes características do gás natural:

a) Concentração de oxigénio.

b) Ponto de orvalho de hidrocarbonetos para pressões até à pressão máxima de serviço.

c) Concentração de sulfureto de carbonilo.

d) Concentração de impurezas.

e) Concentração mínima de metano.

6 - Os operadores referidos no n.º 1 devem garantir que as características do gás asseguram a interoperacionalidade das suas infraestruturas com as demais infraestruturas a que se encontrem ligadas.

Anexo D – Pré-avaliação Usando a Ferramenta *Biomethane-Calculator*

Como parâmetros do biogás especifica-se a composição e caudal considerados na Tabela 3.1. Como parâmetros económicos, utilizaram-se os valores padrão definidos pela ferramenta, com uma disponibilidade da unidade de 98%, tempo de depreciação de 15 anos e fator de atualização de 6%. O objetivo desta avaliação é comparar as potenciais viabilidades entre tecnologias de purificação. Para um caudal de 245 Nm³/h de biogás, obtêm-se os resultados apresentados na Tabela D.1.

Tabela D.1 Resultados da comparação da viabilidade económica dos processos de purificação considerados, obtidos pela ferramenta Biomethane-Calculator.

	<i>Lavagem de gases com água</i>	<i>PSA</i>	<i>Absorção química com aminas</i>	<i>Permeação gasosa (Recuperação média)</i>	<i>Permeação gasosa (Recuperação elevada)</i>
Recuperação de metano (%)	98	98	99,96	95	99,5
Pressão Biometano (bar)	8	7	1	6	6
Quantidade biometano (Mm³/ano)	1 381	1 381	1 408	1 338	1 340
Custo investimento (M €)	1 070	1 076	957	0,794	0,845
Custos operacionais (M €/ano)	0,121	0,119	0,160	0,189	0,217
Custos totais (M €/ano)	0,232	0,230	0,258	0,270	0,304
Custo específico biometano (cêntimos/m³)	17,10	16,70	18,94	20,82	22,36
Custo específico biometano (cêntimos/kWh) *	1,73	1,73	1,91	2,10	2,25

*PCI estimado pela calculadora

Anexo E – Escolha e Validação do Modelo de Previsão das Propriedades Termodinâmicas

De forma a simular o processo de *Water Scrubbing*, processo de absorção física, foi necessário escolher o modelo termodinâmico do software *Aspen Plus*® mais apropriado.

Um processo de absorção física é definido pela lei de *Henry*. Esta lei propõe que a solubilidade de um gás dissolvido num líquido é diretamente proporcional à sua pressão parcial. Aplica-se a baixas pressões parciais e baixas concentrações de soluto, em condições perto da idealidade, e quando o soluto não apresenta fortes interações com o solvente. A solubilidade de um dado gás num líquido aumenta para altas pressões e baixas temperaturas [30].

Foram considerados os equilíbrios das seguintes misturas binárias: CO₂ - H₂O; CH₄ - H₂O; H₂S - H₂O; N₂ - H₂O; O₂ - H₂O. Os modelos termodinâmicos escolhidos para a comparação em estudo são:

- UNIQUAC – com lei dos gases ideais e a lei de Henry;
- NRTL – “Non-Random-Two-Liquid” com lei dos gases ideais e a lei de Henry;
- NRTL-RK – “Non-Random-Two-Liquid” com equação de estado de Redlich- Kwong e a lei de Henry;
- UNIQ-RK – modelo UNIQUAC com equação de estado de Redlich- Kwong e a lei de Henry;
- ELECNRTL – modelo eletrolítico de “Non-Random-Two-Liquid” com equação de estado de Redlich- Kwong para aplicações aquosas e de mistura de solvente e a lei de Henry.

A solubilidade dos gases em água pura foi calculada através de uma análise binária. Como resultado obtém-se uma análise da variação do equilíbrio de fases vapor-líquido do sistema binário com a pressão, para uma dada temperatura. Como se trabalha com gases, os resultados são obtidos para frações molares.

Pela análise da Figura E.1, verifica-se que os modelos NRTL-RK, UNIQ-RK e ELECNRTL modelam de um modo semelhante o equilíbrio líquido-vapor entre o metano e água pura. Estes modelos apresentam resultados concordantes com os resultados experimentais disponíveis na bibliografia consultada. [Fonte A - [23]; Fonte B - [39]]

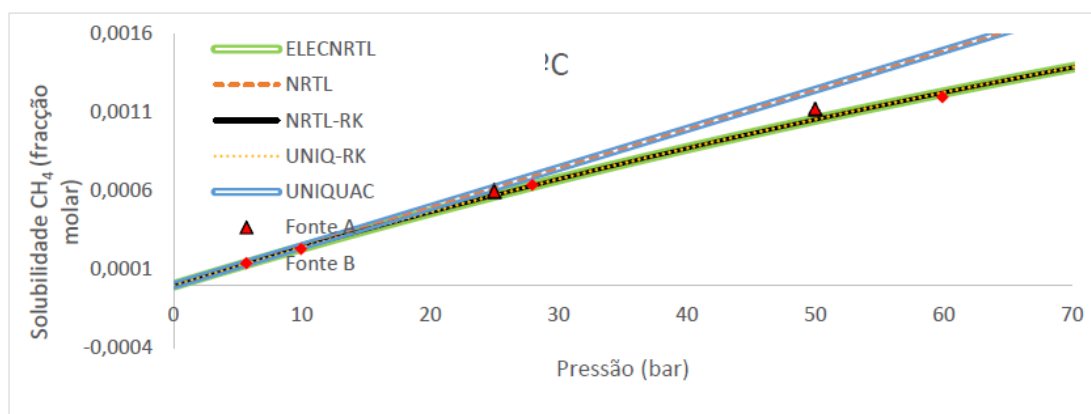


Figura E.1 Solubilidade de CH_4 em água pura a 25 °C: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].

A análise da Figura E.2 indica uma maior veracidade na modelação do sistema de equilíbrio entre o dióxido de carbono e a água pura através do modelo UNIQ-RK. Este modelo apresenta resultados muito próximos dos resultados experimentais presentes na bibliografia apropriada. Os restantes modelos utilizados apresentam disparidades relativamente aos resultados experimentais, mais pronunciadas a partir de 10 bar. [Fonte C - [40]; Fonte D - [41]]

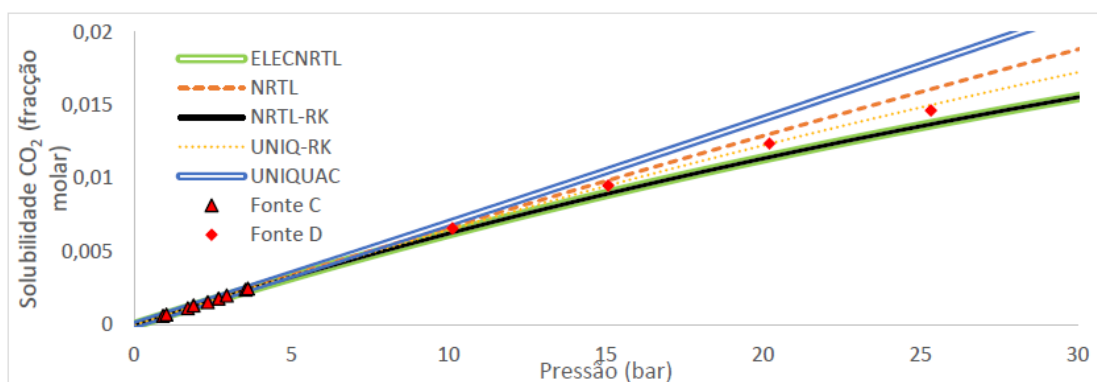


Figura E.2 Solubilidade de CO_2 em água pura a 20 °C: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].

Pela Figura E.3, é possível verificar que os modelos NRTL-RK, UNIQ-RK e ELECRTL apresentam resultados coerentes com os da bibliografia consultada para o equilíbrio entre água pura e sulfureto de hidrogénio. [Fonte E - [42] Fonte F - [43]]

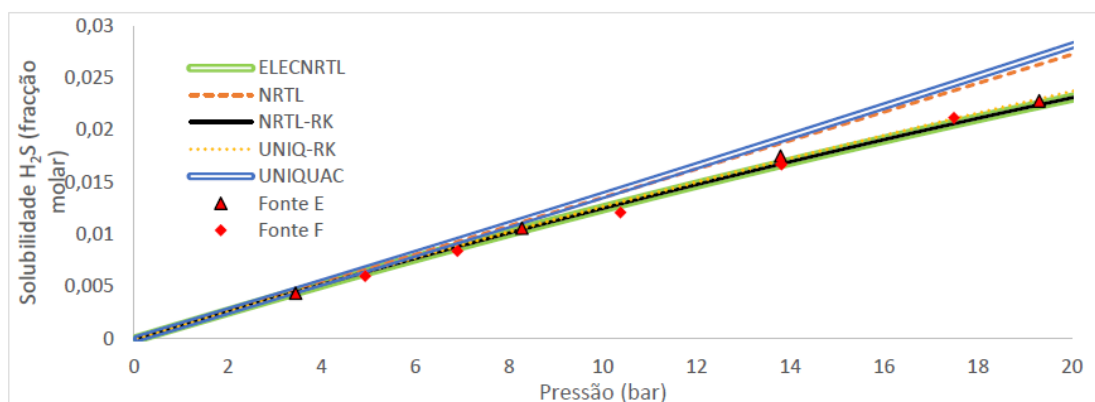


Figura E.3 Solubilidade de H_2S em água pura a $37\text{ }^\circ\text{C}$: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].

A Figura E.4 demonstra que os resultados de todos os modelos testados são coerentes entre si para a modelação do sistema de equilíbrio entre o azoto e a água pura. Os resultados experimentais presentes na bibliografia consultada validam os resultados da modelação destes modelos. [Fonte G - [42]]

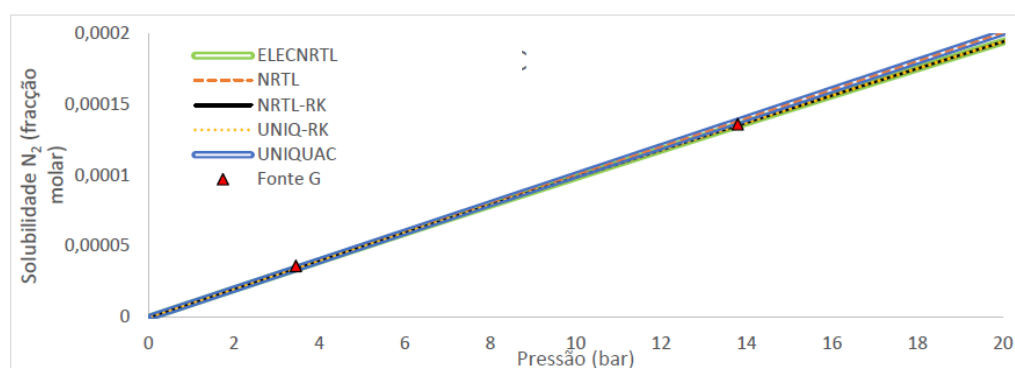


Figura E.4 Solubilidade de N_2 em água pura a $37\text{ }^\circ\text{C}$: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].

Os resultados presentes na Figura E.5 demonstram coerência entre os modelos considerados na modelação do sistema de equilíbrio entre o oxigénio e a água pura. Os resultados experimentais da bibliografia validam os modelos testados. [Fonte H - [44]]

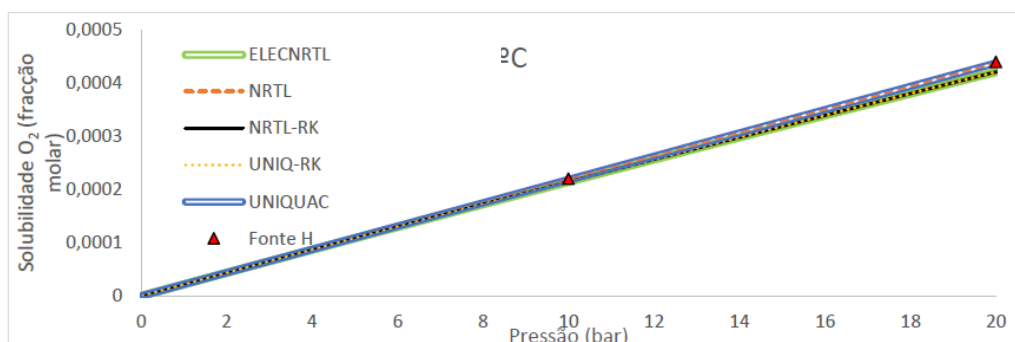


Figura E.5 Solubilidade de O_2 em água pura a $27\text{ }^\circ\text{C}$: Resultados simulação vs resultados experimentais retirados da literatura [16].

A lei dos gases ideais é a equação de estado mais simples e apenas deve ser aplicada para baixas pressões, resultando na diminuição da exatidão dos modelos NRTL e UNIQUAC com o aumento da pressão, como comprovado pelos resultados obtidos.

Para médias pressões, é indicado que se utilize a equação de estado de Redlich-Kwong, presente nos modelos UNIQ-RK, NRTL-RK e ELECNRTL. Estes modelos descrevem de forma aceitável o equilíbrio dos componentes principais do biogás. O dióxido de carbono apresenta um equilíbrio ligeiramente diferente entre estes modelos, e o que representa melhor os dados da bibliografia consultada é o modelo ELECNRTL.

Ao longo deste estudo e para efeitos de simulação do processo de *Water Scrubbing* foi utilizado o modelo ELECNRTL por se considerar que é o modelo que melhor representa os equilíbrios dos componentes do biogás com a água pura.

Anexo F – Pressupostos da Simulação*Tabela H.1 Fatores de conversão utilizados para o biogás e biometano.*

	moles/Nm³	kg/kmol	kg/Nm³	MJ/kg	kWh/kg
Biogás	44,62	27,05	1,207	17,91	4,974
Biometano	44,62	16,52	0,7370	47,09	13,08

Tabela H.2 Preços de GN para clientes industriais em Portugal [45].

Ano	2014	2015	2016	2017	2018	2019
Preço (€/GJ)	17,90	17,47	17,54	17,63	17,78	17,85
Preço (€/kWh_{th})	0,0644	0,0629	0,0632	0,0645	0,0659	0,0664

Utiliza-se como referência do preço do GN, o preço médio dos últimos 3 anos, sendo este igual a 0,0656 €/kWh_{th}.

Estima-se que o preço de venda do BM irá ser igual a 90% do preço de compra do GN. Esta estimativa resulta num preço de venda de 0,0590 €/kWh_{th}. Em valor mássico, este preço representa 771,8 €/t de BM.

Anexo G – Dimensionamentos

G.1 Compressores

Devido aos caudais e pressões de descarga consideradas normais, para os dois compressores, foram selecionados compressores de deslocamento alternativos, também designados por recíprocos (*reciprocating*) [46]

A razão de compressão em ambos os compressores é inferior a 3,5, ao passo que estes terão apenas uma fase [46].

Na Tabela G.1 são apresentadas as condições operatórias dos compressores.

Tabela G.1 Condições operatórias dos compressores.

Compressor	COMP-1	COMP-2
Caudal entrada (m³/h)	264	95
Pressão entrada (bar)	1	3
Pressão saída (bar)	3	10
Razão de compressão	3	3,33
Número andares		1
Temperatura entrada (°C)		20
Eficiência		0,72
Trabalho (kW)	13	15
Tipo		Recíproco

G.2 Coluna *Flash*

A coluna *Flash* foi dimensionada considerando um tempo de residência de 2 min. Utilizou-se uma razão padrão entre o diâmetro e altura da coluna de 1 para 3 [47]. Os resultados encontram-se na Tabela G.2.

Tabela G.2 Dimensões da coluna flash.

Volume de líquido (m³)	0,05404
Altura da coluna (m)	0,8523
Diâmetro interno da coluna (m)	0,2841

G.3 Tanque de Armazenamento

O volume interno necessário para a esfera de Horton foi calculado a partir do caudal mássico da corrente de BM e da sua densidade às condições de operação, cerca de 10 bar. Foi admitido um volume total para 8 h de operação. A este volume foi aplicado um fator de sobredimensionamento de 1,2.

O volume considerado para a esfera de Horton foi de 169 m³. O diâmetro interno necessário da esfera é de cerca de 3,42 m.

Anexo H – Características das Correntes Processuais e Operatórias

Tabela H.1 Características das correntes do processo de Water Scrubbing.

	AIR-IN	SOL-STR	ABSIN	OFF-GAS	BIOGAS	GAS-OUT	GAS-REC	RICH-SOL	LIQ-REG	LIQ-IN	LIQSTRPR
Caudal molar (kmol/h)											
H₂O	0	67,6	1,94.10 ⁻³	10,1	0	1,84.10 ⁻²	1,93.10 ⁻³	67,6	51,8	15,8	57,6
CH₄	0	0,243	7,32	2,42.10 ⁻¹	7,099	6,87	1,26.10 ⁻¹	4,64.10 ⁻¹	6,26.10 ⁻²¹	0	6,96.10 ⁻²¹
CO₂	0	3,60	3,62	3,60	3,60	1,34.10 ⁻⁴	1,70.10 ⁻²	3,62	6,17.10 ⁻⁷	0	6,86.10 ⁻⁷
H₂S	0	0,01	5,63.10 ⁻³	1,34.10 ⁻²	5,51.10 ⁻³	2,92.10 ⁻⁶	1,76.10 ⁻⁴	5,63.10 ⁻³	1,24.10 ⁻¹⁴	0	1,38.10 ⁻¹⁴
N₂	0	2,75.10 ⁻³	1,11.10 ⁻¹	442,5	1,09.10 ⁻¹	1,60.10 ⁻¹	2,54.10 ⁻³	5,29.10 ⁻³	5,39.10 ⁻²	0	5,99.10 ⁻²
O₂	117,6	4,84.10 ⁻³	4,49.10 ⁻²	117,6	4,35.10 ⁻²	8,39.10 ⁻²	1,42.10 ⁻³	6,26.10 ⁻³	4,53.10 ⁻³	0	5,03.10 ⁻²
Fração molar											
H₂O	0	9,46.10 ⁻¹	1,75.10 ⁻⁴	1,75.10 ⁻²	0	2,58.10 ⁻³	7,79.10 ⁻³	9,43.10 ⁻¹	9,98.10 ⁻¹	1	9,98.10 ⁻¹
CH₄	0	3,32.10 ⁻³	6,60.10 ⁻¹	4,14.10 ⁻⁴	6,54.10 ⁻¹	0,963	9,07.10 ⁻¹	6,47.10 ⁻³	1,21.10 ⁻²²	0	1,21.10 ⁻²²
CO₂	0	5,04.10 ⁻²	3,26.10 ⁻¹	6,27.10 ⁻³	3,32.10 ⁻¹	1,88.10 ⁻⁵	6,83.10 ⁻²	5,05.10 ⁻²	1,19.10 ⁻⁸	0	1,19.10 ⁻⁸
H₂S	0	7,63.10 ⁻⁵	5,07.10 ⁻⁴	9,50.10 ⁻⁶	5,03.10 ⁻⁴	4,10.10 ⁻⁷	7,06.10 ⁻⁴	7,85.10 ⁻⁵	2,39.10 ⁻¹⁶	0	2,39.10 ⁻¹⁶
N₂	0,79	3,85.10 ⁻⁵	1,00.10 ⁻²	7,71.10 ⁻¹	1,00.10 ⁻²	2,25.10 ⁻²	1,02.10 ⁻²	7,37.10 ⁻⁵	1,04.10 ⁻³	0	1,04.10 ⁻³
O₂	0,21	6,77.10 ⁻⁵	4,05.10 ⁻³	2,05.10 ⁻¹	4,01.10 ⁻³	1,18.10 ⁻²	5,69.10 ⁻³	8,73.10 ⁻⁵	8,71.10 ⁻⁴	0	8,71.10 ⁻⁴
Caudal molar (kmol/h)	560,1	71,5	11,11	573,9	10,9	7,12	2,49.10 ⁻¹	71,7	51,9	15,8	57,7
Caudal mássico (kg/h)	16 160	1 380	281,5	16 500	276,9	117,6	4,538	1 385	936,1	285	1 040
Caudal volumétrico (m³/h)	13 645	1,479	26,10	13 728	263,9	17,02	2,013	1,621	9,424.10 ⁻¹	2,854.10 ⁻¹	1,05
Temperatura (°C)	20,0	20,0	18,1	14,8	20,0	19,7	20,0	54,1	19,8	20,0	19,9
Pressão (bar)	1	1	10	1	1	10	3	10	10	10	1

Tabela H.2 Perfil composições (base molar) da fase vapor ao longo da coluna de absorção.

Andar	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	O ₂
1	2,58.10 ⁻³	9,63.10 ⁻¹	1,89.10 ⁻⁵	4,10.10 ⁻⁷	2,25.10 ⁻²	1,19.10 ⁻²
2	2,91.10 ⁻³	9,61.10 ⁻¹	5,45.10 ⁻⁴	1,77.10 ⁻⁶	1,64.10 ⁻²	9,49.10 ⁻³
3	4,99.10 ⁻³	9,59.10 ⁻¹	1,21.10 ⁻²	6,29.10 ⁻⁶	1,53.10 ⁻²	8,34.10 ⁻³
4	1,02.10 ⁻²	8,75.10 ⁻¹	9,45.10 ⁻²	2,02.10 ⁻⁵	1,36.10 ⁻²	6,66.10 ⁻³
5	1,47.10 ⁻²	7,53.10 ⁻¹	2,19.10 ⁻¹	6,06.10 ⁻⁵	1,14.10 ⁻²	5,02.10 ⁻³
6	1,55.10 ⁻³	6,89.10 ⁻¹	2,81.10 ⁻¹	1,78.10 ⁻⁴	1,05.10 ⁻²	4,31.10 ⁻³

Tabela H.3 Perfil composições (base molar) da fase vapor ao longo da coluna de stripping.

Andar	H ₂ O	CH ₄	CO ₂	H ₂ S	N ₂	O ₂
1	1,75.10 ⁻²	4,13.10 ⁻⁴	6,27.10 ⁻³	9,51.10 ⁻⁶	7,71.10 ⁻¹	2,05.10 ⁻¹
2	2,30.10 ⁻²	5,37.10 ⁻⁸	4,35.10 ⁻⁴	4,53.10 ⁻⁸	7,72.10 ⁻¹	2,05.10 ⁻¹
3	2,41.10 ⁻²	6,92.10 ⁻¹²	1,87.10 ⁻⁵	2,23.10 ⁻¹⁰	7,71.10 ⁻¹	2,05.10 ⁻¹
4	2,42.10 ⁻²	8,93.10 ⁻¹⁶	7,56.10 ⁻⁷	1,13.10 ⁻¹²	7,71.10 ⁻¹	2,05.10 ⁻¹
5	2,42.10 ⁻²	1,15.10 ⁻¹⁹	3,01.10 ⁻⁸	6,51.10 ⁻¹⁵	7,71.10 ⁻¹	2,05.10 ⁻¹

Anexo I – Métodos de Análise Económica

I.1 Cálculo da Margem Bruta

Tal como verificado anteriormente (anexo F), o custo de venda do BM será 771,8 €/t de BM. A produção de BM é de 117,57 kg/h. A margem bruta é no fundo a percentagem de lucro obtido em cada venda efetuada e calcula-se da seguinte forma:

$$\text{Margem Bruta} = 1 - \frac{\text{Custo de produção}}{\text{Vendas obtidas}}$$

Consideraram-se os seguintes preços de utilidades: 0,11 €/kWh para o custo da eletricidade e 2,0845 euros/m³ para o custo da água de processo.

Neste caso, a única matéria-prima do processo é o biogás e como este é produzido na instalação, o seu custo não é considerado. Em relação à mão-de-obra foi considerada constante ao longo do tempo de vida útil da instalação e estimada como sendo 5% do custo total de produção. As utilidades necessárias ao processo são a eletricidade e água fresca a alimentar. Nas Tabelas I.1 e I.2 encontram-se os consumos e custos relativos, respetivamente à energia elétrica e água, associados à produção de BM.

Tabela I.1 Necessidade elétrica.

Utilidade	Consumo (kW)	Custo (€/kW)	Custo total (€)
Eletricidade	170,3	0,11	18,73

Tabela I.2 Necessidade de água.

Utilidade	Consumo (m ³ /h)	Custo (€/m ³)	Custo total (€)
Água	0,285	2,0845	0,594

Assim, o custo total de produção assume o valor de 19,32 €/h. Considerando que se irá injetar todo o BM produzido, a margem bruta será:

$$\text{Margem Bruta} = 1 - \frac{19,32}{90,74} = 0,7870$$

I.2 Investimento Total

Para a estimativa do investimento total são considerados os custos dos equipamentos básicos de processo e material de escritório. Neste sentido, o custo dos equipamentos básicos foi estimado de acordo com M. S. Peters et al [48]. Os valores obtidos encontram-se disponíveis na Tabela I.3.

Tabela I.3 Custos equipamentos básicos.

Equipamento	Custo equipamento (€)
Compressores	95 750
Colunas	75 000
Permutadores	25 000
Tanque	23 500
Custo total	219 250

Na tabela I.4 estão discriminados os custos dos equipamentos administrativos.

Tabela I.4 Custos dos equipamentos administrativos.

	Equipamento	Custo total (€)
	Computadores	
Material informático	Impressora	1915
	Telefone	
	Mesa	
Material de escritório	Cadeiras	950
	Material de escritório	
	Total	2865

I.3 Vendas Previstas

Tabela I.5 Vendas previstas ao longo do tempo de vida do projeto.

VENDAS	2022	2023	2024	2025	2026	2027
BM	0	306 218	400 074	502 593	515 208	528 140
Quantidades vendidas	0	395	513	642	654	667
Taxa de crescimento das unidades vendidas	-	75,0%	30,0%	25,0%	2,0%	2,0%
TOTAL	0	306 218	400 074	502 593	515 208	528 140

I.4 Fornecimento e Serviços Externos

Tabela I.6 Fornecimento e Serviços Externos.

	CF	CV	Valor Mensal (€)	2022	2023	2024	2025	2026	2027
Subcontratos	0%	100%	300	3 672	3 745	3 820	3 896	3 974	3 672
Publicidade e propaganda	90%	10%	100	1 224	1 248	1 273	1 298	1 324	1 224
Vigilância e segurança	100%	0%	800	9 792	9 987	10 187	10 391	10 599	9 792
Honorários	100%	0%	1 200	14 688	14 981	15 281	15 587	15 898	14 688
Conservação e reparação	0%	100%	200	3 672	3 745	3 820	3 896	3 974	3 672
Ferramentas e utensílios	100%	0%	300	306	312	318	324	331	306
de desgaste rápido									
Livros e documentação técnica	100%	0%	25	1 224	1 248	1 273	1 298	1 324	1 224
Material de escritório	50,0%	50%	100	1 224	1 248	1 273	1 298	1 324	1 224
Artigos para oferta	0%	100%	100	3 672	3 745	3 820	3 896	3 974	3 672
Eletricidade	20%	80%	2 950	36 108	36 830	37 566	38 318	39 084	36 108
Água	10%	90%	95,04	1 163,29	1 186	1 210	1 234	1 259	1 163
Comunicação	100%	0%	150	1 836	1 872	1 910	1 948	1 987	150
Seguros	100%	0%	1 000	12 240	12 484	12 734	12 989	13 248	1 000
Despesas de representação	0,0%	100%	2 000	24 480	24 969	25 468	25 978	26 497	2 000
Limpeza, higiene e conforto	100%	0%	800	9 792	9 987	10 187	10 391	10 599	800
Total				4 650	123 689	126 346	128 873	131 451	134 080

I.5 Gastos com Pessoal*Tabela I.7 Gastos com pessoal.*

		2023	2024	2025	2026	2027
Função	Quantidade	Salário mensal				
Comercial / Marketing	1	2 000	2 060	2 122	2 185	2 251
Produção	4	850	876	902	929	957
Qualidade	1	1 250	1 288	1 326	1 366	1 407
Manutenção	2	1 100	1 133	1 167	1 202	1 238
Investigação & Desenvolvimento	1	1 500	1 545	1 591	1 639	1 688
Outros gastos		31 546	32 492	33 467	34 471	35 505
Custo total		164 371	169 302	174 382	179 613	185 001