



M 2022

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÓMICA DA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS USANDO UM PROCESSO MEMBRANAR

BEATA SHYMON

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado em Engenharia Química

Análise Técnico-Económica da Purificação de Biogás Usando um Processo Membranar

Dissertação de Mestrado

de

Beata Shymon

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

Capwatt



Orientador na FEUP: **Prof. Adélio Mendes**

Coordenador na Capwatt: **Eng. Pedro Vieira**



outubro de 2022

Agradecimentos

Em primeiro lugar, os meus agradecimentos não poderiam deixar de ir para a minha família de sangue e do coração, que sempre esteve ao meu lado ao longo de todo o percurso e sempre me encorajou a lutar por mais.

Aos meus amigos que me acompanharam ao longo destes 5 anos e me proporcionaram momentos inesquecíveis, que levo na memória para a vida toda.

Um especial agradecimento ao professor Adélio Mendes por me ter “adotado” e nunca me ter deixado desistir, por todos os conhecimentos passados e por fomentar a minha curiosidade.

Agradeço ao Pedro Vieira por me ter acompanhado neste percurso da dissertação e por toda a ajuda dada. As fábricas mecanizadas, os ovos moles e o cheiro insuportável da estação de tratamento vão ficar guardadas na memória.

Um grande obrigada ao Tiago Araújo por ter sido a minha salvação em muitos momentos de desespero, por me ter aturado n vezes sem ter nenhuma obrigação em fazê-lo.

Resumo

O biogás é uma solução viável de energia renovável para ajudar a satisfazer a demanda energética global e, ao mesmo tempo, a reduzir desperdícios de resíduos e emissões de GEE. Diferentes tecnologias têm sido utilizadas para a purificação do biogás, sendo que a tecnologia de membranas tem ganho grande interesse nos últimos anos. A separação entre o CO_2 e o CH_4 do biogás requer a utilização de membranas com elevadas seletividade e permeância de CO_2 , para que uma pureza e recuperação de CH_4 superiores a 98 % sejam atingidas simultaneamente. Desta forma, o biometano obtido pode ser injetado nas redes de gás natural.

O desempenho das membranas de peneira molecular de carbono foi avaliado neste trabalho para a separação de CO_2/CH_4 . Estas membranas foram comparadas com as membranas de poliamidas, que são as normalmente utilizadas industrialmente para purificação de biogás. Foi considerada uma instalação com um caudal de alimentação de biogás de $6,20 \text{ mol s}^{-1}$, com uma composição de 35 % CO_2 /65 % CH_4 .

Foi desenvolvido um modelo de escoamento pistão, a operar em contracorrente, em fibras ocas de membranas. De forma a resolver as equações diferenciais ordinárias resultantes, recorreu-se ao comando *bvp4c* do programa *MATLAB R2021a*. Foi feito um DoE, pela metodologia da superfície de resposta para um estágio de membranas e para dois estágios. Para um estágio foram feitas 16 corridas, com três fatores e dois níveis, onde os fatores selecionados foram o caudal de permeado, a razão da pressão de alimentação e de permeado e área de membrana. Para dois estágios foram feitas 28 corridas e os parâmetros considerados foram a pressão de alimentação do primeiro estágio, as áreas de membrana de cada estágio, a pressão de permeado do segundo estágio e a razão de pressões do segundo estágio. Em ambas as situações foram avaliadas os melhores conjuntos de parâmetros para otimizar a recuperação e pureza de CH_4 . Os resultados foram analisados utilizando o software *JMP*® 7, que produziu um modelo de ajuste polinomial de segunda ordem e a análise estatística.

Para a configuração de um estágio não foi possível atingir a pureza e recuperação >98 %, para ambos os materiais de membranas. Este requisito foi obtido com a utilização de dois estágios de CMSM, para 3 casos diferentes em que: P_{P_1} e P_{P_2} são iguais a 1 bar, P_{F_1} varia entre os 15 e 20 bar, A_1 entre os 1350 e 1834 m^2 , $P_{F_2} = 11 \text{ bar}$ e $A_2 = 446,7 \text{ m}^2$.

Foi feita a análise econômica para os casos estudados. A opção mais viável corresponde a $P_{F_1} = 15 \text{ bar}$ e $A_1 = 1870 \text{ m}^2$, em que o custo de capital anual obtido corresponde a $5,80 \times 10^8 \text{ € y}^{-1}$ e o OPEX a $2,50 \times 10^7 \text{ € y}^{-1}$. Foram obtidas uma pureza de 98,2 % e uma recuperação de 99,2 %.

Palavras Chave:

biogás, biometano, membranas de peneira molecular de carbono, membranas de poliamidas, separação de CO_2

Abstract

Biogas is a viable renewable energy source used to help meet global energy demand as well as to reduce waste streams and greenhouse gas emissions. Several technologies have been developed for biogas upgrading, with a growing interest in membrane separation technology. The separation between the pair gas CO_2/CH_4 requires the utilization of membranes with high selectivity and permeability rates of CO_2 , to have product quality and recovery over 98 % of methane, simultaneously. Thus, the biomethane obtained at the end of the process can be injected into the natural gas grid.

The performance of carbon molecular sieve membranes (CMSM) was evaluated in this project, for the separation of a gas stream with CO_2 and CH_4 . These membranes were compared with polyamide membranes (polymeric), which are commonly used in industry for biogas upgrading. For the system, a biogas input flow rate of $6.2004 \text{ mol s}^{-1}$ was considered, composed of 35 % and 65 % of CO_2 and CH_4 , respectively.

A counter-current pug flow system model was developed, consisting of hollow fiber membranes. To solve the ordinary differential equations, needed for the model, it was used the *bvp4c* command available in the *MATLAB R2021a* software. A DoE was performed, through response surface design, applied for one and two membrane stages. For the one membrane stage system, 16 runs were taken, with 3 parameters and 2 levels, in which the permeate flux, the ratio between the feed pressure and permeate pressure and the membrane surface area were the parameters considered. For two membrane stages, 28 runs were simulated, and the parameters were feed pressure upstream (first stage), membrane surface area for each stage, permeate pressure on the second stage, and the pressure ratio on the second stage. In both situations, the best group of parameters was studied to optimize the methane recovery and purity of the product. The results were analyzed using *JMP® 7* software, which produced a second-order polynomial fit model and statistical analysis.

For the first stage configuration, it was not possible to achieve a recovery and purity higher than 98 %, for both membrane materials. However, this target was reached using two membrane stages configuration of CMSM, for three different cases: P_{P_1} and P_{P_2} set at 1 bar, P_{F_1} varies between 15 and 20 bar, A_1 between 1350 and 1834 m^2 , $P_{F_2} = 11$ bar and $A_2 = 446,7 \text{ m}^2$.

At last, an economic evaluation was performed for the selected cases. The viable case corresponds to the one with $P_{F_1} = 15$ bar and $A_1 = 1870 \text{ m}^2$, in which the CCA is $5,80 \times 10^8 \text{ € y}^{-1}$ and the OPEX is $2,50 \times 10^7 \text{ € y}^{-1}$. Regarding this case, 98,2 % of purity and 99.2 % of recovery were achieved.

Keywords:

biogas, biomethane, carbon molecular sieve membranes, polyamide membranes, CO_2 separation.

Declaração

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 26 de setembro de 2022

Beata Shymon

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
	Apresentação da Empresa (opcional)	2
1.2	Contributos da autora para o Trabalho	3
1.3	Organização da Dissertação	3
2	Contexto e Estado da Arte	5
2.1	Biogás	5
2.2	Aplicações do Biogás	6
2.2.1	Unidades de Cogeração	7
2.2.2	Biometano como substituto do Gás Natural	8
2.3	Limpeza e Purificação do Biogás	10
2.3.1	Limpeza do Biogás	10
2.3.2	Purificação do Biogás	12
2.4	Separação por Membranas	14
2.4.1	Utilização de CO ₂	17
3	Modelo de Membranas e Simulação	19
3.1	Modelo Fenomenológico de um Módulo de Membranas.....	19
3.1.1	Simulador	22
3.1.2	Validação do Modelo.....	23
3.2	Desenho de Experiências	24
3.3	Análise Económica	25
4	Casos de Estudo e Discussão	27
4.1	Análise Técnica a um Estágio de CMSM	28
4.1.1	Análise da Pureza	28
4.1.2	Análise da Recuperação	30
4.2	Análise Técnica a um Estágio de Membranas de PA	32

4.2.1	Análise da Pureza	32
4.2.2	Análise da Recuperação	34
4.3	Análise Técnica a Dois Estágios de Membranas.....	36
4.3.1	Membranas de Peneira Molecular de Carbono	37
4.3.2	Membranas de Poliamidas	38
4.4	Análise Económica	39
5	Conclusões	41
6	Avaliação do trabalho realizado.....	43
6.1	Objetivos Realizados	43
6.2	Apreciação Final	43
7	Referências	45
Apêndice A - Variáveis de Entrada do DoE.....		51
Apêndice B -Desenho de Experiências.....		53

Lista de Figuras

<i>Figura 2.1 - Ciclo de vida do biogás (Adaptado de [24]).</i>	6
<i>Figura 2.2 - Distribuição cumulativa das tecnologias de purificação de biogás na UE, em 2019 (Adaptado de [38]).</i>	12
<i>Figura 2.3 - Configuração de um estágio de membranas para geração de força motriz: a) compressão da alimentação; b) aplicação de vácuo no permeado; c) utilização de GV (Adaptado de [45]).</i>	15
<i>Figura 2.4 - Representação de um módulo de fibras ocas, que opera em contracorrente (Adaptado de [54]).</i>	16
<i>Figura 3.1 Esquema do modelo de membranas a operar em contracorrente.</i>	20
<i>Figura 3.2 - Representação esquemática do processo com dois estágios considerado neste trabalho.</i>	22
<i>Figura 3.3 - Perfis de concentração dos componentes no retido e permeado: a) obtidos por [60]; b) obtidos recorrendo ao modelo desenvolvido.</i>	23
<i>Figura 4.1- Superfície de resposta da pureza de CH₄ obtida para um estágio de CMSM em função da razão de pressões e área das membranas.</i>	28
<i>Figura 4.2 - Superfície de resposta da recuperação de CH₄ obtida para um estágio de CMSM em função da razão de pressões e área das membranas.</i>	31
<i>Figura 4.3 - Superfície de resposta da pureza de CH₄ obtida para um estágio de PA em função da razão de pressões e área das membranas.</i>	33
<i>Figura 4.4 - Superfície de resposta da recuperação de CH₄ obtida para um estágio de PA em função da razão de pressões e área das membranas.</i>	35
<i>Figura 4.5 - Custo de capital anual obtido para os 3 casos de estudo para as CMSM e para as membranas de PA.</i>	40
<i>Figura 4.6 - OPEX obtido para os 3 casos de estudo para as CMSM e para as membranas de PA.</i>	40

Lista de Tabelas

<i>Tabela 2.1 - Tecnologias de cogeração com base no aproveitamento do Biogás. Adaptado de [26].</i>	7
<i>Tabela 2.2 - Emissões gasosas de veículos pesados com diferentes combustíveis. Adaptado de [31].</i>	8
<i>Tabela 2.3 - Limites dos parâmetros a ter em conta na injeção na rede de gás natural, em diferentes países Europeus. Adaptado de [33].</i>	9
<i>Tabela 2.4 - Limites dos parâmetros a ter em conta na injeção na rede de gás natural, em Portugal. Adaptado de [32].</i>	10
<i>Tabela 2.5 - Propriedades e composição do biogás. Adaptado de [28,34].</i>	11
<i>Tabela 2.6 - Principais características dos módulos de membranas. Adaptado de [48].</i>	16
<i>Tabela 3.1 - Condições de operação, permeâncias e composições de alimentação utilizadas na validação do modelo [60].</i>	23
<i>Tabela 3.2 Parâmetros de custo utilizados para a análise económica.</i>	26
<i>Tabela 4.1 - Parâmetros considerados na simulação.</i>	27
<i>Tabela 4.2 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH₄ de CMSM.</i>	29
<i>Tabela 4.3 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 1 das CMSM ($\varphi = 18$; $PP = 1$ bar; $A = 1834$ m²).</i>	30
<i>Tabela 4.4 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 2 das CMSM ($\varphi = 20$; $PP = 1$ bar; $A = 1350$ m²).</i>	30
<i>Tabela 4.5 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 3 CMSM ($\varphi = 15$; $PP = 1$ bar; $A = 1870$ m²).</i>	30
<i>Tabela 4.6 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a recuperação de CH₄ das CMSM.</i>	31
<i>Tabela 4.7 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 4 das CMSM ($PF = 8$ bar; $PP = 1$ bar; $A = 603$ m²).</i>	32
<i>Tabela 4.8 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 5 das CMSM ($PF = 2$ bar; $PP = 0,2$ bar; $A = 1200$ m²).</i>	32
<i>Tabela 4.9 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 6 das CMSM ($PF = 7,5$ bar; $PP = 0,6$ bar; $A = 850$ m²).</i>	32
<i>Tabela 4.10 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH₄ de PA.</i>	33
<i>Tabela 4.11 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 1 das PA ($\varphi = 18$; $PP = 1$ bar; $A = 1834$ m²).</i>	34
<i>Tabela 4.12 - - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 2 das PA ($\varphi = 20$; $PP = 1$ bar; $A = 1350$ m²).</i>	34

<i>Tabela 4.13 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 3 das PA ($\varphi = 15$; $PP = 1$ bar; $A = 1870$ m²).</i>	34
<i>Tabela 4.14 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a recuperação de CH₄ das PA.</i>	35
<i>Tabela 4.15 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 4 das PA ($PF = 8$ bar; $PP = 1$ bar; $A = 603$ m²).</i>	35
<i>Tabela 4.16 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 5 das PA ($PF = 2$ bar; $PP = 0,2$ bar; $A = 1200$ m²).</i>	35
<i>Tabela 4.17 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 6 das PA ($PF = 7,5$ bar; $PP = 0,6$ bar; $A = 850$ m²).</i>	36
<i>Tabela 4.18 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH₄ de dois estágios de CMSM.</i>	37
<i>Tabela 4.19 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para dois estágios de CMSM.</i>	38
<i>Tabela 4.20 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH₄ de dois estágios de PA.</i>	38
<i>Tabela 4.21 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para dois estágios de PA.</i>	39
 <i>Tabela B. 1 - DoE para o primeiro estágio de CMSM.</i>	 53
<i>Tabela B. 2 - DoE para o primeiro estágio de PA.</i>	54
<i>Tabela B. 3 - DoE para os dois estágios de CMSM.</i>	55
<i>Tabela B. 4 - DoE para os dois estágios de PA.</i>	56

Notação e Glossário

A	área de membrana	m^2
A_T	área total de membrana nos dois estágios	m^2
C_{BV}	custo da bomba de vácuo	€
C_C	custo do compressor	€
C_E	custo energético	€
C_M	custo das membranas	€
C_{Man}	custo de manutenção	€
E	preço da eletricidade	€ kWh ⁻¹
F_C	fator dos custos diretos e indiretos	
F_F	caudal de alimentação total ao módulo	mol s ⁻¹
F_{F_1}	caudal de alimentação total ao primeiro estágio	mol s ⁻¹
F_{F_2}	caudal de alimentação total ao segundo estágio	mol s ⁻¹
F_P	caudal de permeado total à saída do módulo	mol s ⁻¹
F_{P_1}	caudal de permeado total à saída do primeiro estágio	mol s ⁻¹
F_{P_2}	caudal de permeado total à saída do segundo estágio	mol s ⁻¹
F_R	caudal de retido total à saída do módulo	mol s ⁻¹
F_{R_1}	caudal de retido total à saída do primeiro estágio	mol s ⁻¹
F_{R_2}	caudal de retido total à saída do segundo estágio	
I	inflação	
J_i	caudal total que permeia através da membrana do componente i	mol s ⁻¹
K_M	custo unitário de um módulo de membranas	
ℓ	espessura da membrana	m
L_i	permeabilidade de componente i	mol m m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹
$\mathcal{L}_i$	permeância do componente i	mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹
n	número de tanques perfeitamente agitados em cascata	
P_{ent}	pressão de entrada no equipamento	Pa
P_F	pressão de alimentação	Pa
P_{F_1}	pressão de alimentação do primeiro estágio	Pa
P_{F_2}	pressão de alimentação do segundo estágio	Pa
P_P	pressão de permeado	Pa
P_{P_1}	pressão de permeado do primeiro estágio	Pa
P_{P_2}	pressão de permeado do segundo estágio	Pa
P_R	pressão de retido	Pa
Pe	número de Peclet	
Pur_{CH_4}	pureza de CH ₄	%
Q	caudal comprimido	mol s ⁻¹
T	temperatura de operação	K
t_{op}	tempo de operação por ano	h
R	constante dos gases perfeitos	J K ⁻¹ mol ⁻¹
R^2	coeficiente de determinação	
Rec_{CH_4}	recuperação de CH ₄	%
W_{BV}	potência da bomba de vácuo	kW
W_C	potência do compressor	kW
X	variável codificada	
$x_{i,F}$	fração molar do componente i na corrente de alimentação	
$x_{i,F1}$	fração molar do componente i na corrente de alimentação do primeiro estágio	
$x_{i,F2}$	fração molar do componente i na corrente de alimentação do segundo estágio	
$x_{i,R}$	fração molar do componente i na corrente de retido	

$x_{i,R1}$	fração molar do componente i na corrente de retido do primeiro estágio
$x_{i,R2}$	fração molar do componente i na corrente de retido do segundo estágio
Y	Superfície de resposta da variável dependente
$y_{i,P}$	fração molar do componente i na corrente de permeado
$y_{i,P1}$	fração molar do componente i na corrente de permeado do primeiro estágio
$y_{i,P2}$	fração molar do componente i na corrente de permeado do segundo estágio
z	coordenada axial adimensional

Letras gregas

α	seletividade ideal
β	coeficiente da regressão
β_0	termo de desvio
γ	coeficiente de expansão dos gases
θ	fração de corte
φ	razão entre a pressão de alimentação e de permeado
v_{BV+C}	taxa anual de substituição de bombas de vácuo e compressores
v_M	taxa anual de substituição de membranas
η_C	eficiência isentrópica do compressor
η_{BV}	eficiência isentrópica da bomba de vácuo

Índices

F	na corrente de alimentação
R	na corrente de retido
P	na corrente de permeado
i	componente i (CH ₄ , CO ₂)
k	número de variáveis de entrada

Lista de Siglas

ANOVA	Análise da Variância
Bio-CNG	<i>Bio-Compressed Natural Gas</i>
CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
CCA	Custo de Capital Associado
CEPCI	<i>Chemical Engineering Plant Cost Index</i>
CMSM	<i>Carbon Molecular Sieve Membranes</i>
DA	Digestão Anaeróbia
DoE	<i>Design of Experiments</i>
EDO's	Equações Diferenciais Ordinárias
GEE	Gases com Efeito de Estufa
GV	Gás de Varrimento
IW	Índice de Wobbe
MAC	Membranas de Acetato de Celulose
OPEX	<i>Operational Expenditure</i>
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i>
PA	Poliamidas
UE	União Europeia

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

As emissões contínuas e desmedidas de gases com efeito de estufa (GEE) providenciam o risco iminente de uma crise climática. O aumento da temperatura média terrestre, como resultado destas emissões, tem-se tornado num dos problemas mais urgentes das últimas décadas.

Em 2015, surgiu o Acordo de Paris como plano de mitigação do aquecimento global, que pretende manter o aumento da temperatura média terrestre bem abaixo dos 2 °C, em relação aos níveis pré-industriais [1]. Para atingir essa meta de temperatura a longo prazo, os países aderentes têm a missão de reduzir substancialmente as emissões dos GEE, de forma a alcançar a neutralidade carbónica até 2050 [2]. Entretanto, como etapa intermédia, a União Europeia (UE) comprometeu-se a reduzir as emissões líquidas de GEE em, pelo menos, 55 % até 2030, em comparação com os valores de 1990. O pacote proposto que visa a alinhar a legislação da UE até 2030 denomina-se por “Objetivo 55” [3].

As emissões dos GEE provêm na sua maioria dos setores de produção, transporte e utilização de energia derivada de combustíveis fósseis [4]. Assim, deve-se investir na investigação e implementação de tecnologias que aproveitem a energia de origem renovável, de forma a descarbonizar o sistema energético e diminuir os efeitos do aquecimento global [5].

Adicionalmente, com o escalar da guerra promovida pela Rússia na Ucrânia, os preços da eletricidade e do gás têm subido notoriamente, levando à preocupação de uma crise energética na Europa. As crescentes sanções aplicadas ao país invasor limitam fornecimento de gás natural por parte do mesmo, levando à necessidade da procura de alternativas para substituir este combustível [6].

Entre as diversas origens de energia renovável, o biogás surge como potencial fonte de combustível substituto ao gás natural. Anualmente, são emitidas mais de 30 milhões de toneladas de metano por diferentes sistemas de tratamento de resíduos. Metade dessas emissões conseguiriam ser evitadas com um tratamento por digestão anaeróbia (DA), para produção de biogás [7]. Uma vez purificado, este pode ser utilizado diretamente em turbinas e motores a gás para produção de eletricidade, como combustível para veículos e ser injetado nas redes de gás natural [8].

A purificação de biogás pode ser feita por diferentes tecnologias. A absorção química com aminas, a adsorção com modelação de pressão, a absorção com água e a separação por membranas são alguns dos exemplos que permitem capturar o CO₂ do biogás, produzindo biometano. Comparativamente a todas estas tecnologias, as membranas apresentam várias

vantagens: baixa pegada carbónica, menor custo de capital e de operação e a manutenção é mais simples [9]. Desta forma, o desenvolvimento de membranas, especificamente desenhadas para a separação de CO_2/CH_4 , tem ganho elevada importância [10].

Um dos fatores de desempenho mais importantes nas membranas deve-se ao seu material [9]. As membranas poliméricas de acetato de celulose são as mais utilizadas industrialmente [11]. No entanto, diferentes materiais de membranas têm sido investigados para a captura de CO_2 do biogás. As membranas de poliamidas são as que apresentam a melhor combinação de permeabilidade/seletividade entre os polímeros utilizados para a separação de CO_2/CH_4 . Por outro lado, as membranas inorgânicas de peneira molecular de carbono têm sido estudadas para a separação de CO_2/CH_4 , devido à sua resistência a temperaturas e pressões elevadas e capacidade de captura do CO_2 de correntes com CH_4 [11,12].

Nesta dissertação pretende-se avaliar a capacidade de purificação do biogás das membranas de peneira molecular de carbono, comparando o seu desempenho e custos com as membranas de poliamidas em diferentes condições de operação.

Apresentação da Empresa (opcional)

A Capwatt foi fundada em 2018, no seio do Grupo Sonae. Esta é uma empresa inovadora que tem como objetivo promover soluções integradas de energia, transformando um conjunto de ativos e competências existentes no Grupo Sonae, relacionadas com o desenvolvimento, operação e manutenção de projetos de produção descentralizada. Adicionalmente, também se foca em garantias de origem e licenças de CO_2 , no fornecimento de serviços e na comercialização de energia (eletricidade e gás), centralizando todas as informações numa multiplataforma digital, contribuindo para um paradigma energético e sustentável [13].

Atualmente, encontra-se presente em Portugal, Espanha e México, contando com um vasto portfólio de projetos em operação. A Capwatt tem o compromisso diário de cuidar do meio ambiente, contribuindo para a melhoria da comunidade onde se insere. A empresa é certificada, desde 2018, pelos referenciais normativos de Qualidade, Ambiente e Segurança [14].

A empresa detém e opera 18 centrais de cogeração, 2 parques eólicos, 28 centrais fotovoltaicas, 1 central de biogás e 1 de biomassa. O modelo de negócio deste grupo consiste em assumir a responsabilidade por todas as atividades inerentes à implementação de projetos, desde a fase de desenvolvimento, licenciamento e investimento, até à fase de construção, gestão de ativo e de operações. Desta forma, a empresa apresenta uma dinâmica de crescimento, com uma visão de se tornar uma empresa de excelência com papel relevante na transição climática para a neutralidade carbónica [15].

1.2 Contributos da autora para o Trabalho

Para atingir os objetivos do trabalho, foi desenvolvido um modelo matemático que descreve a separação em contracorrente em membranas de fibras ocas, para que as simulações pudessem ser feitas em *MATLAB R2021a*. Foi feito um desenho de experiências, para perceber o comportamento de diferentes condições de operação em membranas de peneira molecular de carbono e em membranas de poliamidas. Os diferentes casos de estudo obtidos foram analisados e comparados.

1.3 Organização da Dissertação

Esta dissertação é constituída por essencialmente 5 capítulos.

O primeiro capítulo consiste no enquadramento geral da problemática da crise das alterações climáticas e da necessidade em procurar alternativas energéticas com origem em fontes renováveis.

No segundo capítulo são referidas as diferentes aplicações de biogás e métodos de purificação. É dada ênfase nos processos de separação por membranas, uma vez que são o objetivo deste estudo.

No terceiro capítulo é descrito o modelo de membranas desenvolvido para simulação, no que consiste o desenho de experiências e os diferentes parâmetros a obter na análise económica

No quarto capítulo são apresentados os diferentes casos de estudo realizados para as membranas de peneira molecular de carbono e para as poliamidas. É feita uma discussão para cada caso, assim como a comparação entre os resultados obtidos para os dois materiais de membrana. São discutidos, também, os valores obtidos na análise económica.

Por fim, são tiradas algumas conclusões sobre o trabalho realizado e os resultados obtidos para diferentes casos de estudo.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Biogás

O biogás é um recurso de energia renovável que é considerado uma solução viável para ajudar a satisfazer a demanda energética global e, ao mesmo tempo, a reduzir desperdícios de resíduos e emissões de GEE. É classificado como carbonicamente neutro, visto que o CO_2 presente no biogás provém de fontes orgânicas, que o capturaram previamente da atmosfera. Caso este CO_2 seja utilizado ou armazenado posteriormente, é atingido um cenário de carbono negativo [16].

O biogás é uma mistura gasosa resultante da decomposição anaeróbia de resíduos orgânicos provenientes de atividades agropecuárias e de efluentes urbanos e industriais. Este combustível é essencialmente constituído por metano e dióxido de carbono, podendo conter pequenas quantidades de outros gases como azoto, vapor de água, oxigénio, sulfeto de hidrogénio, amoníaco, hidrocarbonetos, siloxanos, entre outros [17,18]. O biogás apresenta um poder calorífico inferior entre 16 e 28 MJ m^{-3} . Após ser purificado para biometano consegue atingir 36 MJ m^{-3} . O biometano é indistinguível do gás natural e, portanto, pode ser injetado nas redes de gás natural e utilizado como combustível para veículos [19].

Em 2015, foi realizado um estudo do potencial de produção de biometano através de biogás em Portugal. Verificou-se uma produção de 805,1 $\text{MMNm}^3 \text{ano}^{-1}$ proveniente de resíduos sólidos urbanos, efluentes domésticos e das indústrias agropecuária e alimentar, com um potencial energético de 4285 GW h ano^{-1} [20].

A Comissão Europeia prevê um papel importante para o biogás e biometano na transição para uma economia carbonicamente neutra. Em 2020, a produção combinada de biogás e biometano atingiu os 191 TWh. Prevê-se uma demanda de 350 TWh em 2030, equivalente a 10 % do consumo de gás natural projetado. Em 2050, é expectável uma demanda entre os 520 e 920 TWh [21].

De forma a satisfazer as necessidades energéticas previstas, deve-se atuar essencialmente nas seguintes áreas:

- Aumento do tamanho das fábricas com digestores anaeróbios e das unidades de purificação de biogás.
- Inovação contínua de tecnologias, de forma a aumentar a eficiência das fábricas referidas anteriormente.
- Investigação e implementação das tecnologias referidas em países com grandes regiões agrícolas.

A bio economia circular proporciona novas oportunidades de negócio, uma vez que há uma maior aposta na melhoria dos sistemas de exploração agrícola, incluindo nas técnicas agroflorestais, que melhoram a resiliência da agricultura às próprias alterações climáticas [22]. Adicionalmente, a produção de biogás, através do tratamento de esgotos e captura de gases dos aterros sanitários, permite a estabilização destes resíduos, uma vez que consiste na transformação de matéria orgânica putrescível em substâncias mais estáveis. Este processo evita odores desagradáveis e emissões descontroladas de biogás para a atmosfera [23].

Na Figura 2.1 observa-se um esquema do ciclo de vida do biogás, no qual é possível observar as matérias primas pelas quais este pode ser obtido e as suas principais aplicações.



Figura 2.1 - Ciclo de vida do biogás (Adaptado de [24]).

2.2 Aplicações do Biogás

O aproveitamento do biogás pode ser feito localmente ou nas imediações da planta de biogás (*on-site*), assim como distanciado do local onde é produzido (*off-site*). Localmente, pode ser utilizado para produzir eletricidade e/ou calor nas caldeiras e nas unidades de cogeração. A eletricidade gerada pode ser usada no local por usuários remotos através de uma rede privada ou alimentada na rede pública. O calor pode ser distribuído indiretamente como água quente nas imediações da planta. Adicionalmente, o biogás pode ser purificado e alimentado na rede de gás natural ou ser utilizado como combustível para veículos [25].

Continuam a ser estudadas novas tecnologias para o aproveitamento do biogás, destacando-se a possibilidade deste biocombustível ter parte ativa na geração do gás de síntese.

2.2.1 Unidades de Cogeração

Nas unidades de cogeração, a eletricidade é produzida através da combustão do biogás. Posteriormente, é utilizada uma unidade de recuperação de calor de forma a capturá-lo do caudal de exaustão do sistema de combustão. Este calor pode ser convertido em energia térmica, usualmente em forma de vapor ou água quente. O biogás pode também ser utilizado em caldeiras para produzir vapor para aproveitamento em motores e turbinas. Para as aplicações descritas anteriormente, o biogás não precisa de grandes tratamentos. No entanto, deve-se reduzir as composições de alguns componentes como a água, o H_2S e os siloxanos [26].

Adicionalmente, se o biogás for purificado, é possível utilizá-lo para produzir eletricidade com células de combustível, pelo uso direto do biometano ou pela sua reforma para produção de hidrogénio [26].

Na Tabela 2.1 são apresentadas as diferentes aplicações do biogás, assim como os parâmetros que podem avaliar a sua viabilidade.

Tabela 2.1 - Tecnologias de cogeração com base no aproveitamento do Biogás. Adaptado de [26].

Parâmetro	Motor	Turbina a Gás	Microturbinas	Motor de Stirling	Células de Combustível
Capacidade (kW_e)	110-3000	3500-15000	30-300	<150	300-1500
Eficiência Elétrica (%)	30-42	25-40	25-30	30-40	40-45
Eficiência térmica (%)	40-50	30-50	30-35	35-40	30-40
Controlo da Cogeração	Não é possível	Muito Bom	Muito Bom	Muito Bom	Bom
Purificação Necessária	Média	Média	Média	Baixa-Média	Elevada
Emissões NO_x	Elevada	Baixa	Baixo	Reduzido	Reduzido
Combustível Alternativo	Gás Liquefeito	Gás Natural	Gás Natural, Querosene, Óleo Combustível	Qualquer	Gás Natural
Investimento ($€ kW_e^{-1}$)	400-1100	900-1500	600-1200	1300-1500	3000-4000

A eletricidade gerada através de biogás representa 20 % da produção total de energia proveniente de biomassa. A UE é líder mundial na produção de eletricidade com recurso a biogás, tendo produzido 58 TWh de eletricidade, em 2014, das 80 TWh produzidas

mundialmente. A maior parte do calor gerado por fontes bio deriva de recursos sólidos de biomassa, no entanto o biogás tem-se tornado uma importante fonte de calor, tendo atingido 4 % da produção global, em 2015 [18].

Os motores de cogeração podem trabalhar num modo de “combustível duplo”. Isso significa que quando a produção de biogás não é suficiente para um trabalho contínuo, este pode ser substituído por outro combustível, geralmente o gás natural, que assegure o funcionamento contínuo do equipamento.

2.2.2 Biometano como substituto do Gás Natural

A purificação do biogás para biometano permite a sua utilização num maior leque de aplicações. A principal vantagem do biometano consiste na possibilidade de ser injetado nas redes de gás natural e ser utilizado como combustível para veículos. No entanto, também pode ser alimentado a unidades de cogeração, assim como servir como matéria prima na indústria química, substituindo o gás natural [27].

- Combustível para Veículos

Para o biometano ser utilizado como combustível para veículos, é necessário que tenha uma concentração de CH_4 relativamente mais elevada do que para injeção na rede de gás natural [28]. No entanto, é permitida uma maior concentração de H_2 no combustível final. Após a remoção de componentes indesejados do biogás ($\text{CH}_4 \geq 97\%$), este pode ser convertido em bio-CNG (*bio-Compressed Natural Gas*, em inglês) a 20-25 MPa [29].

A utilização de bio-CNG em veículos pesados é vantajosa, uma vez que apresenta uma redução de mais de 63 % nas emissões de GEE, comparativamente a outros combustíveis provenientes de fontes não renováveis. Na Tabela 2.2 estão apresentadas as emissões gasosas de diferentes componentes provenientes de veículos pesados, com a utilização de diferentes combustíveis.

A Suécia e a Alemanha encontram-se entre os países que já utilizam bio-CNG com este propósito [29]. Em 2021, Portugal conseguiu ter o seu primeiro camião a utilizar biometano 100 % renovável [30].

Tabela 2.2 - Emissões gasosas de veículos pesados com diferentes combustíveis. Adaptado de [31].

Combustível	CO (g km ⁻¹)	HC (g km ⁻¹)	NO _x (g km ⁻¹)	CO ₂ (g km ⁻¹)	Poder Calorífico (MJ kg ⁻¹)
Gasóleo	0,20	0,40	9,73	1053	44,8
Gás Natural	0,40	0,60	1,10	524	50,0
Biogás	0,08	0,35	5,44	223	35,0
Bio-CNG	0,02	0,12	0,48	100	52,0

- Injeção nas Redes de Gás Natural

A injeção de biometano nas redes de gás natural requer a avaliação prévia de diversos parâmetros de forma a satisfazer as regras de qualidade impostas pela legislação. As requisições variam de país para país, sendo heterogêneas entre os diversos países europeus.

Na Tabela 2.3 é possível observar o limite mínimo de pureza de CH₄ necessária para o biometano ser injetado na rede de gás natural, o Índice de *Wobbe* (IW) mínimo e máximo e o limite máximo de algumas impurezas, em diferentes países europeus.

O IW corresponde à razão entre o poder calorífico superior e a raiz quadrada da densidade relativa do gás [32]. Este parâmetro permite avaliar a intercambiabilidade entre os diferentes combustíveis, comparando a energia produzida pela sua combustão, para um determinado equipamento.

Tabela 2.3 - Limites dos parâmetros a ter em conta na injeção na rede de gás natural, em diferentes países Europeus. Adaptado de [33].

País	Pureza de CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	H ₂ S (mg m ⁻³)	IW mínimo (MJ m ⁻³)	IW máximo (MJ m ⁻³)
Áustria	≥96	2	4	5	45,42	53,62
Bélgica	≥85	2	0	5	46,61	53,90
França	≥86	2,5	6	5*	46,47	53,48
Alemanha	-	6**	2	5	43,62	53,46
Países Baixos	≥85	6	12	5	41,23	42,13
Espanha	≥95	2,5	5	15*	45,65	54,70

*H₂S e COS

**seco

O biogás tem de ser tratado de forma a corresponder às exigências das entidades que regulam o mercado do gás natural. Os parâmetros apresentados na Tabela 2.3 e Tabela 2.4 são os mais comuns, no entanto há mais especificações que podem ter de ser consideradas dependendo do país.

As especificações reguladoras para a injeção na rede de gás natural, em Portugal, encontram-se apresentadas na Tabela 2.4.

Além dos parâmetros apresentados anteriormente na tabela, devem ser monitoradas, também, as seguintes características [32]:

- Concentração de CO₂;

- Ponto de orvalho de hidrocarbonetos até à pressão máxima de operação;
- Concentração mínima de CH₄;
- Concentração das restantes impurezas (como o O₂ e N₂).

Tabela 2.4 - Limites dos parâmetros a ter em conta na injeção na rede de gás natural, em Portugal. Adaptado de [32].

Parâmetro		Valor Mínimo	Valor Máximo
IW	MJ m ⁻³	48,17	57,66
Densidade Relativa		0,5549	0,7001
Ponto de Orvalho da Água	°C	-	5
H ₂ S	mg m ⁻³	-	5*
Enxofre total	mg m ⁻³	-	50

*à pressão máxima de operação

A injeção é coordenada com o provedor da rede, num ponto previamente estabelecido. Antes do biometano ser injetado é obrigatório que se adicione à mistura um composto que confira propriedades odoríficas devido às normas de transporte e que permita deteções de possíveis fugas.

2.3 Limpeza e Purificação do Biogás

Fora o CH₄, os restantes componentes presentes no biogás são indesejados e considerados como impurezas. Existem dois passos principais envolvidos no tratamento de biogás, a limpeza (remoção das impurezas com menor percentagem) e a purificação (captura de CO₂). Após estes processos, o produto final é denominado de biometano, que é constituído, essencialmente, por CH₄ (95-99 %) e CO₂ (1-5 %) [28].

Atualmente, existem diferentes tecnologias direcionadas para remover os compostos indesejados do biogás. A extensão da limpeza do biogás é dependente da sua aplicação final e da fonte de origem, portanto a tecnologia a ser utilizada deve ser escolhida com base nesses parâmetros, avaliando as suas vantagens e desvantagens.

2.3.1 Limpeza do Biogás

As impurezas presentes no biogás bruto variam conforme a fonte de produção do mesmo. Os componentes que são, normalmente, eliminados na fase da limpeza são a água, sulfeto de hidrogénio, siloxanos, oxigénio e amoníaco. As composições dos componentes presentes no biogás encontram-se apresentadas na Tabela 2.5, assim como que cada um tem na utilização do biogás.

Tabela 2.5 - Propriedades e composição do biogás. Adaptado de [28,34].

Parâmetro		Biogás de aterro	Biogás de DA	Impacto na utilização do biogás
CH ₄	% (mol)	35-65	60-70	-
CO ₂	% (mol)	15-40	30-40	Diminuição do poder calorífico
H ₂	% (mol)	0-3	0	Diminuição do poder calorífico
H ₂ O	% (mol)	1-5	1-5	Corrosão, deterioração devido à formação de condensado
N ₂	% (mol)	15	0,2	Diminuição do poder calorífico
O ₂	% (mol)	1	0	Corrosão
H ₂ S	ppm	0-100	0-4000	Corrosão, pode ser convertido em componentes tóxicos e perigosos para o ambiente
NH ₃	ppm	5	100	Corrosão, pode levar à formação de componentes tóxicos

O H₂S é produzido em maiores quantidades quando a matéria prima tem uma elevada concentração de enxofre. Este pode ser removido utilizando adsorção com carvão ativado, precipitação com ferro, absorção química ou tratamento biológico (oxidação química) [35].

Ao sair do digestor, o biogás está saturado com vapor de água, que pode condensar nos gasodutos e causar corrosão. A água pode ser removida por arrefecimento, compressão, adsorção (com SiO₂, carvão ativado ou peneira molecular) ou absorção (em soluções de glicol) [36].

O O₂ e o N₂ podem estar presentes no biogás proveniente, principalmente, de aterros sanitários. Estes gases podem ser removidos por adsorção com carvão ativado, peneira molecular ou por membranas. Ambos os componentes apresentam um elevado custo de remoção, portanto a sua presença no biogás deve ser evitada, a não ser que a aplicação final do mesmo seja para produção de eletricidade e/ou calor [36].

A quantidade de amoníaco presente no biogás depende do substrato e do pH do meio onde ocorreu a digestão anaeróbia. O amoníaco é eliminado, geralmente, juntamente com a água, logo, não é necessário um passo extra de limpeza para a eliminação deste composto [36,37].

Durante a combustão, os siloxanos formam SiO₂, que criam variados problemas nos motores e turbinas a gás em que o biogás é utilizado. A remoção dos siloxanos dá-se com arrefecimento, adsorção em carvão ativado, em sílica gel ou com absorção com misturas líquidas de hidrocarbonetos [37].

2.3.2 Purificação do Biogás

A remoção de CO_2 é necessária para aumentar a densidade e o poder calorífico do gás, de forma a assegurar a qualidade e especificações do IW [16]. Até à data, diferentes tecnologias foram desenvolvidas para capturar o CO_2 . As tecnologias que são utilizadas comercialmente, atualmente, incluem absorção química (com água ou aminas), absorção física, adsorção com modelação de pressão (PSA - Pressure Swing Adsorption, em inglês) e separação por membranas [29]. A Figura 2.2 ilustra a distribuição das tecnologias de purificação de biogás utilizadas na UE, em 2019, baseando-se na capacidade de produção total de 261,0 mil $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ [38].

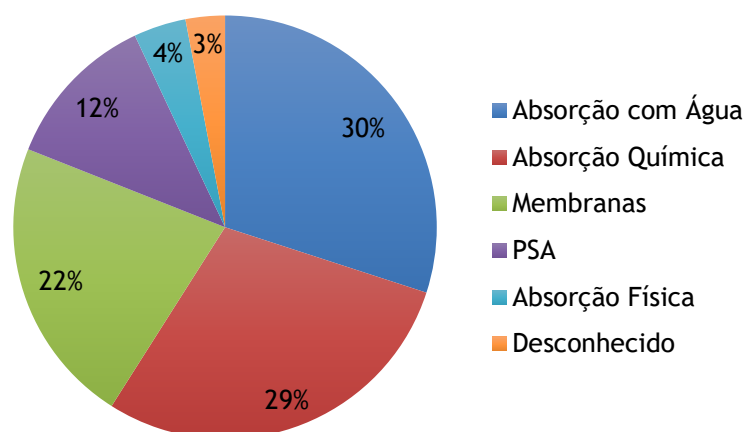


Figura 2.2 - Distribuição cumulativa das tecnologias de purificação de biogás na UE, em 2019 (Adaptado de [38]).

De seguida, são descritas as quatro principais tecnologias de purificação de biogás. O processo de separação por membranas é discutido, mais ao pormenor, no Capítulo 2.4, uma vez que é o foco desta dissertação.

- Absorção com Água

O processo de absorção com água baseia-se na solubilidade elevada do H_2S e CO_2 na água, comparativamente ao CH_4 . O CO_2 apresenta uma solubilidade 26 vezes maior do que o CH_4 , na água, a 25 °C [39]. Esta tecnologia tolera elevadas concentração de H_2S (300-2500 ppm) [40].

Inicialmente, o biogás pressurizado é injetado na base da coluna de absorção, enquanto a água é inserida no topo da coluna. A temperatura a que se dá a absorção é um dos fatores importantes neste processo, uma vez que a solubilidade de CO_2 aumenta com a diminuição de temperatura. Desta forma, são utilizadas temperaturas entre os 0 e os 10 °C. A absorção de CO_2 dá-se, geralmente, entre os 8-10 bar. A coluna é empacotada com um material que permite não só um aumento do tempo de contacto entre fases, como também uma maior área superficial de transferência de massa. A interação entre as duas fases dá-se em contracorrente e permite

a produção de biometano, com uma pureza de CH_4 superior a 90 %. É de realçar que o O_2 e o N_2 não são possíveis de separar através deste processo, uma vez que são gases não-condensáveis [40].

Em termos económicos e energéticos, a compressão de biogás antes da sua alimentação na coluna e o elevado caudal de água necessário na recirculação são as etapas mais desvantajosas nesta tecnologia.

- Absorção Química com Aminas

Dentro dos processos de absorção química, as aminas são os compostos mais utilizados para purificação de biogás. O princípio de operação é semelhante ao da absorção com água. No entanto, as aminas são solventes mais seletivos na absorção do CO_2 , comparativamente à água, o que leva à necessidade de menores unidades de purificação [41]. As metildietanolaminas, dietanolaminas e as etanolaminas são as mais comuns a serem utilizadas industrialmente, para purificação de biogás.

As aminas são eficientes a pressões entre os 1-2 bar, permitindo um baixo consumo de energia elétrica neste processo [41]. Durante a absorção, a temperatura da solução com aminas aumenta cerca de 20 °C, devido à reação exotérmica que se dá com o CO_2 . A solução saturada com CO_2 e H_2S sai da base coluna, passa por um permutador de calor e entra na coluna de *stripping* [39]. A absorção com aminas possibilita a maior recuperação de metano, entre as diversas tecnologias [41].

A investigação atual nesta tecnologia foca-se em minimizar a energia térmica necessária para a regeneração das aminas dentro do *stripper*. A degradação das aminas causa corrosão do equipamento, assim como emissões de compostos voláteis para a atmosfera. Adicionalmente, neste processo podem ser geradas nitroaminas, que são tóxicas para a saúde humana e para o ambiente [39].

- Adsorção com Modulação de Pressão

Na tecnologia de PSA, os diferentes componentes do biogás são separados com base nas suas características moleculares e na afinidade com o material adsorvente. Os adsorventes podem ser de peneira molecular de carbono, zeólitos ou carvão ativado [42]. Neste processo, é necessária uma remoção prévia de H_2S , visto que este é tóxico para o processo e a adsorção deste gás é irreversível [29].

O biogás é comprimido a 4-10 bar e injetado na coluna de adsorção, na qual o material adsorvente retém o CO_2 . O CH_4 passa pela coluna e é recolhido no topo, por diminuição de pressão. Na prática, são instaladas diversas colunas (usualmente, 4), de forma a assegurar uma operação contínua. Assim que o adsorvente estiver saturado, o caudal de gás continua para a coluna seguinte. O adsorvente é regenerado, pelo processo de dessorção, no qual a pressão é

diminuída e os gases são libertados. Geralmente, a mistura gasosa que é dessorvida contém uma elevada quantidade de CH_4 e, portanto, tem de ser reciclada [17].

Através do PSA é possível obter uma corrente com elevada pureza de CH_4 (95-99 %). As principais desvantagens devem-se ao extensivo controlo processual e ao elevado investimento dos custos operacionais [29]. Adicionalmente, esta tecnologia permite a remoção de O_2 e N_2 usando configurações de adsorventes mais complexas, o que exige um custo extra de investimento [43].

2.4 Separação por Membranas

A separação de gases por membranas já é largamente utilizada na indústria do gás natural, para remover algumas impurezas. Desta forma, a utilização de membranas tem sido estendida à purificação de biogás. Esta tecnologia apresenta diversas vantagens comparativamente às referidas na secção anterior [44]:

- Simplicidade de operação - não há passos de regeneração;
- Eficiência energética - não há mudanças de fases (neste processo);
- Segurança para o ambiente - não há reações químicas nem solventes tóxicos a serem utilizados.

Nesta secção são explicados os aspetos gerais da permeação gasosa por membranas, com foco na captura de CO_2 do biogás.

As membranas de separação gás-gás atuam como uma barreira em que o fenómeno de transferência de massa é definido pela permeação seletiva dos componentes gasosos [45]. A força motriz, que permite a permeação neste caso, é dada pela diferença da pressão parcial dos componentes entre o lado da alimentação e do permeado da membrana [46]. Industrialmente, podem ser aplicados três métodos para gerar a força motriz na separação CO_2/CH_4 : compressão da alimentação, aplicação de vácuo no lado do permeado e utilização de gás de varrimento (GV) do lado do permeado [45]. Desta forma, é possível reter o CH_4 , enquanto o CO_2 permeia ao longo da membrana [40]. A Figura 2.3 apresenta as diferentes configurações utilizadas para um estágio de membranas para a separação CO_2/CH_4 .

A configuração a ser utilizada deve ser avaliada conforme o caudal de biogás a ser tratado, as composições dos componentes na corrente de alimentação e a recuperação e pureza de CH_4 e CO_2 pretendidas [47]. Neste trabalho, não foi considerada a utilização de GV, uma vez que este dilui o caudal de permeado e gera a necessidade de uma etapa extra para purificação do permeado, caso se pretenda utilizar o CO_2 capturado. Adicionalmente, a utilização de GV requer um custo extra, visto que para este tipo de processo o GV tem de ser um inerte [48].

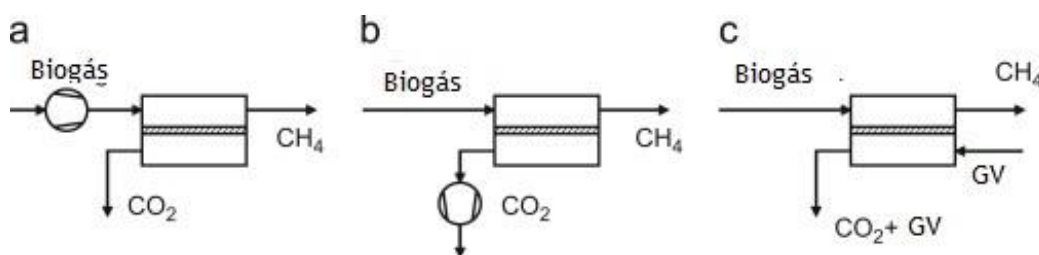


Figura 2.3 - Configuração de um estágio de membranas para geração de força motriz: a) compressão da alimentação; b) aplicação de vácuo no permeado; c) utilização de GV (Adaptado de [45]).

Os estudos que compilam os diferentes materiais das membranas utilizados para a separação de CO₂/CH₄ comparam a permeabilidade de CO₂ e a seletividade ideal entre o CO₂/CH₄. Para a separação gasosa são utilizados materiais inorgânicos ou polímeros orgânicos. Entre os polímeros orgânicos destacam-se as membranas de acetato de celulose (MAC), polisulfonas e as poliamidas (PA), que são utilizadas a nível industrial [49].

As MAC são o polímero mais utilizado industrialmente para a captura de CO₂ e H₂S. No entanto, foi demonstrado que a seletividade das MAC diminui, significativamente, quando são utilizadas pressões elevadas, o que se pode dever à plasticização da membrana [11].

Entre as membranas poliméricas, as PA são as que apresentam maior seletividade entre CO₂/CH₄. Adicionalmente, têm boas propriedades térmicas, químicas e mecânicas e são facilmente produzidas [49]. As PA serviram como termo de comparação nesta dissertação, uma vez que são a melhor opção existente, industrialmente, para a separação CO₂/CH₄.

Os materiais inorgânicos mais utilizados para este processo são os óxidos cerâmicos, peneira molecular de carbono, zeólitos, metálicos e ligas metálicas [50]. Dos materiais referidos destacam-se as membranas de peneira molecular de carbono (*Carbon Molecular Sieve Membranes* - CMSM, em inglês) [51]. As CMSM são preparadas por decomposição térmica de componentes orgânicos, que não amolecem nem derretem durante a etapa da carbonização. Um exemplo de matéria prima para a produção de CMSM é a celulose, que é um polímero barato e abundante [52]. As CMSM têm gerado interesse na área da captura de CO₂ de correntes com CH₄, uma vez que têm boa estabilidade térmica e química, são resistentes a temperaturas e pressões elevadas e não sofrem plasticização. As CMSM desenvolvidas têm apresentado permeabilidades de CO₂ e seletividades de CO₂/CH₄ mais elevadas do que as membranas poliméricas disponíveis comercialmente. Devido à sua eficiência, simplicidade de operação e custos de operação e capital baixos, estas membranas têm sido investigadas como potenciais candidatas para a utilização a escala industrial [51]. Desta forma, as CMSM foram o foco principal deste estudo, tendo sido avaliada a sua aplicabilidade em fábricas de purificação de biogás.

Existem três principais tipos de módulos de membranas a nível industrial: prato e carcaça, fibras ocas e em espiral. Na Tabela 2.6, é possível observar uma comparação entre o custo, densidade de empacotamento e área entre os módulos.

Tabela 2.6 - Principais características dos módulos de membranas. Adaptado de [48].

Parâmetro	Fibras Ocas	Espiral	Prato e carcaça
Custo do Módulo (€ m ⁻²)	1,5-9	9-45	45-175
Densidade de Empacotamento (m ² m ⁻³)	1000-10 000	100-1500	30-500
Área por Módulo (m ²)	100-600	10-50	2-30

Os módulos de fibras ocas são os mais utilizados industrialmente, visto que apresentam um custo menor e uma área de permeação maior, comparativamente aos restantes módulos.

Nas fibras ocas, o caudal de alimentação e permeado podem operar em cocorrente ou contracorrente, sendo a última a mais vantajosa. No fluxo em cocorrente, a força motriz e a razão da transferência da massa são reduzidas, uma vez que há uma diminuição da concentração do componente que permeia ao longo da membrana [53]. Na Figura 2.4 é representado um módulo de membranas de fibras ocas, que opera em contracorrente, sem GV.

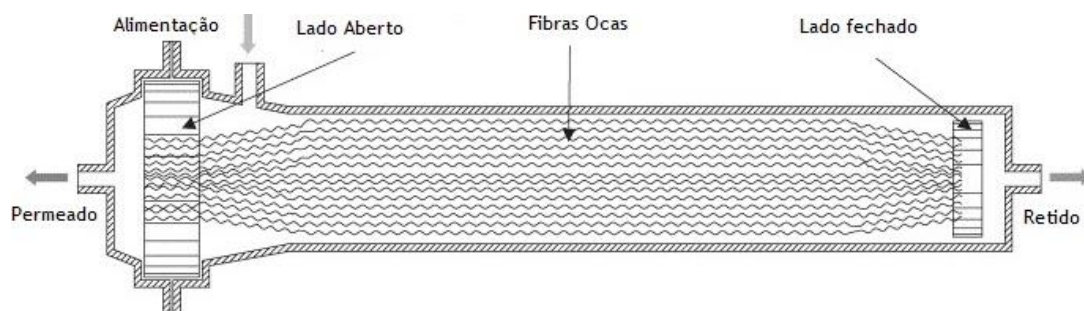


Figura 2.4 - Representação de um módulo de fibras ocas, que opera em contracorrente (Adaptado de [54]).

De forma a melhorar o desempenho de um sistema de purificação de biogás por membranas, utiliza-se mais do que um estágio para a separação CO₂/CH₄. Geralmente, a adição de estágios requer a utilização de mais equipamentos, como compressores e bombas de vácuo, que geram custos adicionais. No entanto, a operação com mais estágios permite a obtenção de melhores pureza e recuperação de CH₄, o que pode compensar os custos de capital e operação.

Nos processos de separação por membranas a nível industrial, mantém-se sempre espaço disponível para adaptar o número de módulos necessários. A adição de módulos de membranas pode ser necessária, no caso do aumento do caudal a ser tratado ou das variações das composições dos componentes no biogás.

As membranas conseguem separar, em parte o O_2 , mas, dificilmente, o N_2 . A razão de permeação do N_2 é semelhante à do CH_4 , o que faz com que não permeie pela membrana e diminua a pureza de CH_4 no produto final [43]. Tal deve-se ao impedimento estérico do N_2 .

É considerado um pré-tratamento para remoção dos componentes em menor concentração do biogás, sendo os casos de estudo desta dissertação apenas para a separação de CO_2 .

2.4.1 Utilização de CO_2

No final do processo de produção de biometano, é possível recuperar o CO_2 , que é obtido na corrente de permeado [21]. O CO_2 que seria emitido para atmosfera é transformado em produtos com valor acrescentado, contribuindo para a mitigação das alterações climáticas e aumento das receitas. O CO_2 pode ser utilizado para [22,55-57]:

- substituir materiais com elevada intensidade carbónica, em especial no setor da construção;
- produzir produtos de base biológica sustentável, como têxteis, cosméticos e compósitos;
- produzir combustíveis, como gás natural sintético e metanol;
- ser injetado em estufas, de forma a aumentar o potencial de fotossíntese das culturas;
- reagir com H_2 para produzir metano, que pode ser injetado nas redes de gás natural.

3 Modelo de Membranas e Simulação

A obtenção de um modelo ótimo para a separação por membranas requer a determinação do material das membranas, do número ótimo de estágios, das áreas dos módulos, das pressões utilizadas e dos elementos incluídos no sistema (compressores, bombas de vácuo, misturadores e outros equipamentos necessários) [47]. Desta forma, é necessário recorrer a um modelo matemático rigoroso para otimizar o sistema. Para implementar um novo processo numa planta existente, a otimização técnica requer uma análise aos custos associados, de forma a selecionar a alternativa mais promissora.

A análise técnico-económica foi realizada com a utilização dos programas *MATLAB R2021a*, do programa *JMP® 7* e do *Microsoft Excel*.

3.1 Modelo Fenomenológico de um Módulo de Membranas

O modelo de separação gasosa por membranas considerado neste estudo é baseado na permeação gasosa em contracorrente em membranas de fibras ocas de PA e CMSM.

A fibra oca opera num modelo de escoamento pistão, que se encontra dividido em n células. As células representam o número de tanques perfeitamente agitados, na direção axial, que pode ser obtido pela Equação (3.1) [58].

$$n = \frac{Pe}{2} \quad (3.1)$$

Em que Pe representa o número de Peclet.

De forma a desenvolver o modelo matemático utilizado na simulação, as seguintes hipóteses foram assumidas:

- Modelo de escoamento pistão;
- A dispersão axial é dada pela Equação ((3.1) e a discretização utilizada é igual a n ;
- Comportamento de gás perfeito;
- A permeância é independente das pressões aplicadas;
- O módulo de membranas opera em condições isotérmicas;
- A concentração da polarização é desprezável;
- Não há queda de pressão ao longo da membrana, em ambos os seus lados;
- A deformação da fibra oca sob pressão é desprezável;
- O modelo é operado em estado estacionário;
- A alimentação é feita pelo lado da parede e o permeado sai pelo orifício das membranas.

O esquema do modelo de membranas está representado na Figura 3.1.

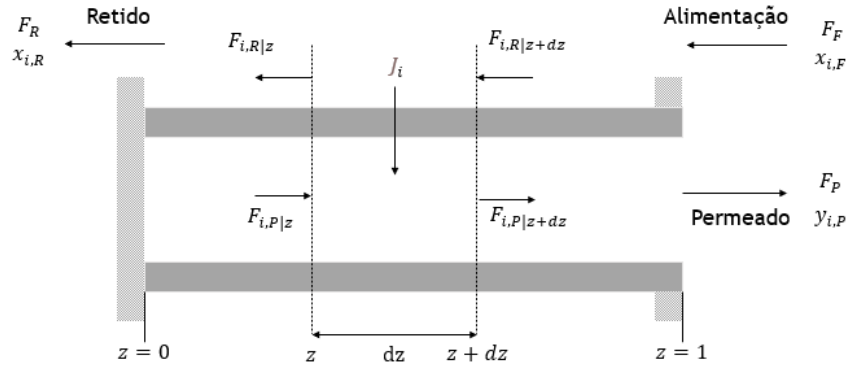


Figura 3.1 Esquema do modelo de membranas a operar em contracorrente.

Os balanços materiais ao módulo são dados pelas Equações ((3.2) e ((3.3).

$$F_F = F_P + F_R \quad (3.2)$$

$$F_F x_{i,F} = F_P y_{i,P} + F_R x_{i,R} \quad (3.3)$$

Em que F_F , F_P , F_R representam o caudal de alimentação, permeado e retido e $x_{i,F}$, $x_{i,R}$, $y_{i,P}$ a fração molar do componente i na corrente de alimentação, retido e permeado, respetivamente.

O caudal do componente i que permeia através da membrana é dado por:

$$J_i = A \mathcal{L}_i (P_R x_{i,R} - P_P y_{i,P}) \quad (3.4)$$

Em que A é a área da membrana, $\mathcal{L}_i$ a permeância do componente i , P_R a pressão de retido e P_P a pressão de permeado. A permeância corresponde à normalização da permeabilidade, L_i , pela espessura, ℓ , (Equação (3.5)) e é utilizada quando esta última variável é desconhecida.

$$\mathcal{L}_i = \frac{L_i}{\ell} \quad (3.5)$$

Uma vez que se considera que não existe queda de pressão ao longo da membrana, admite-se que:

$$P_R = P_F \quad (3.6)$$

Em que P_F corresponde à pressão de alimentação.

O balanço molar ao lado do retido é obtido pela seguinte dedução:

$$F_{i,R|z+\delta z} = F_{i,R|z} + J_i A \delta z \quad (3.7)$$

$$F_{i,R|z+\delta z} - F_{i,R|z} = J_i A \delta z \quad (3.8)$$

$$\lim_{\delta z \rightarrow 0} \frac{F_{i,R|z+\delta z} - F_{i,R|z}}{\delta z} = J_i A \quad (3.9)$$

$$\frac{dF_{i,R}}{dz} = J_i A \quad (3.10)$$

$$dF_{i,R} = A \mathcal{L}_i (P_R x_{i,R} - P_P y_{i,P}) dz \quad (3.11)$$

z representa a coordenada axial adimensional e varia entre 0 e 1.

Uma vez que a configuração utilizada é em contracorrente, o gradiente ao longo da membrana é dado por:

$$dF_{i,P} = dF_{i,R} \quad (3.12)$$

$$dF_{i,P} = A \mathcal{L}_i (P_R x_{i,R} - P_P y_{i,P}) dz \quad (3.13)$$

São obtidas duas equações diferenciais ordinárias (EDO'S) por cada componente e, portanto, é necessária uma condição fronteira para cada uma das equações:

$$z = 1 \quad F_F = F_R \rightarrow x_{i,F} = x_{i,R} \quad (3.14)$$

$$z = 0 \quad F_P = 0 \quad (3.15)$$

De forma a otimizar o processo, a recuperação e pureza de metano foram avaliadas ao longo dos casos dos estudos. Para um modelo com um estágio, tem-se que:

$$\text{Pur}_{\text{CH}_4} = \frac{F_R x_{\text{CH}_4,R}}{F_R} 100 = x_{\text{CH}_4,R} 100 \quad (3.16)$$

$$\text{Rec}_{\text{CH}_4} = \frac{F_R x_{\text{CH}_4,R}}{F_F x_{\text{CH}_4,F}} 100 = x_{\text{CH}_4,R} 100 \quad (3.17)$$

A seletividade ideal da membrana é dada por:

$$\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4} = \frac{\mathcal{L}_{\text{CO}_2}}{\mathcal{L}_{\text{CH}_4}} \quad (3.18)$$

Para além da pureza e recuperação de CH_4 , a fração de corte, dada pela Equação (3.19), também permite uma melhor perceção da proporção da separação gasosa.

$$\theta = \frac{F_P}{F_F} \quad (3.19)$$

De forma a atingir os valores de pureza e recuperação necessárias para a injeção nas redes de gás natural ser possível, surge a necessidade de utilizar mais do que um estágio de membranas. Neste trabalho foi considerado o esquema apresentado na Figura 3.2, em que a alimentação do segundo estágio corresponde à corrente de permeado que sai do primeiro estágio. Desta forma, foram assumidas as seguintes condições fronteira, para o segundo estágio:

$$z = 1 \quad F_{F_2} = F_{P_1} \rightarrow x_{i,F_2} = y_{i,P_1} \quad (3.20)$$

$$z = 0 \quad F_{P_2} = 0 \rightarrow y_{i,P_2} = 0 \quad (3.21)$$

Em que F_{F_2} corresponde ao caudal de alimentação do segundo estágio, F_{P_1} e F_{P_2} ao caudal de permeado em $z = 1$ no primeiro e segundo estágio, respetivamente, x_{i,F_2} à fração do componente i na corrente de alimentação do segundo estágio e y_{i,P_1} e y_{i,P_2} às frações do componente i na corrente de permeado do primeiro e segundo estágio, respetivamente.

A pureza e recuperação de CH_4 à saída do segundo estágio são dadas pelas equações seguintes:

$$\text{Pur}_{\text{CH}_4,2} = \frac{F_{R_1} x_{\text{CH}_4,R_1} + F_{R_2} x_{\text{CH}_4,R_2}}{F_{R_1} + F_{R_2}} 100 \quad (3.22)$$

$$\text{Rec}_{\text{CH}_4,2} = \frac{F_{R_1} x_{\text{CH}_4,R_1} + F_{R_2} x_{\text{CH}_4,R_2}}{F_{F_1} x_{\text{CH}_4,F_1}} 100 \quad (3.23)$$

Em que F_{F_1} corresponde ao caudal de alimentação do primeiro estágio, F_{R_1} e F_{R_2} ao caudal de retido em $z = 0$ no primeiro e segundo estágio, respetivamente, x_{i,F_1} à fração do componente i na corrente de alimentação do primeiro estágio e x_{i,R_1} e x_{i,R_2} às frações do componente i na corrente de retido do primeiro e segundo estágio, respetivamente.

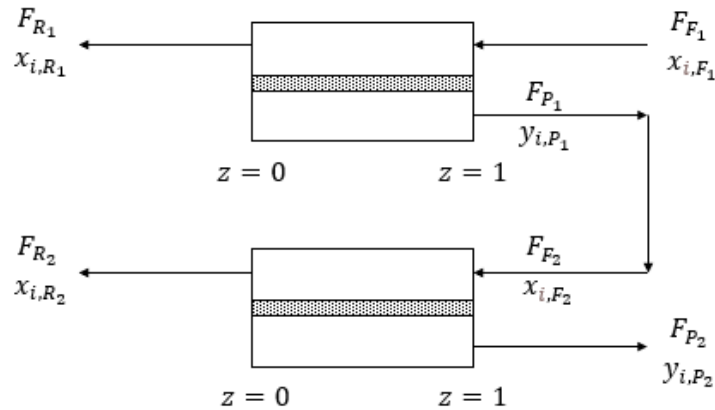


Figura 3.2 - Representação esquemática do processo com dois estágios considerado neste trabalho.

3.1.1 Simulador

Quando o módulo opera em contracorrente, o modelo matemático torna-se mais complexo, uma vez que existe um perfil de concentrações do lado do permeado e o caudal de permeado à saída é desconhecido. Isto requer uma estimativa inicial para F_P em $z = 1$ para que as EDO's possam ser resolvidas.

De forma a conseguir resolver as EDO's e proceder à análise técnica do módulo de membranas foi utilizado o comando *bvp4c* do *MATLAB R2021a*. O *bvp4c* permite resolver problemas com condições fronteira, sem a necessidade da indicação da estimativa inicial do perfil de concentrações. Neste modelo, o sistema de EDO's é integrado pela *odefun*, sujeito às condições fronteira descritas pela *bcfun* e a hipótese de estimativa inicial de *solinit*. A utilização da

bvpinit permite criar as estimativas iniciais *solinit*, que também define os pontos em que as condições fronteira na *bcfun* são impostas [59].

O sistema de EDO's utilizadas corresponde às Equações (3.11) e (3.13), as condições fronteira às Equações (3.14) e (3.15) e as estimativas iniciais a $x_{i,R} = 1$ e $y_{i,P} = 0$.

3.1.2 Validação do Modelo

O modelo proposto é validado com resultados da simulação da separação multicomponente por membranas de [60]. Este artigo tem sido utilizado, ao longo de vários anos, como base para validação de diversos estudos numéricos de separações gasosas por membranas.

As condições de operação descritas no artigo, assim como as permeâncias dos componentes e as respectivas composições de alimentação são apresentadas na Tabela 3.1. Os perfis das composições dos componentes no retido (x_1, x_2, x_3) e no permeado (y_1, y_2, y_3) obtidos por [60] e pelo modelo descrito nesta secção são demonstrados pela Figura 3.3.

Tabela 3.1 - Condições de operação, permeâncias e composições de alimentação utilizadas na validação do modelo [60].

Componente	$x_{i,F}$	$\mathcal{L}_i$ (mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹)	P_F (bar)	P_P (bar)	F_F (mol s ⁻¹)	A (m ²)
1	0,3333	$1,673 \times 10^{-7}$	10	1	3,351	264
2	0,3333	$3,346 \times 10^{-8}$				
3	0,3334	$3,346 \times 10^{-9}$				

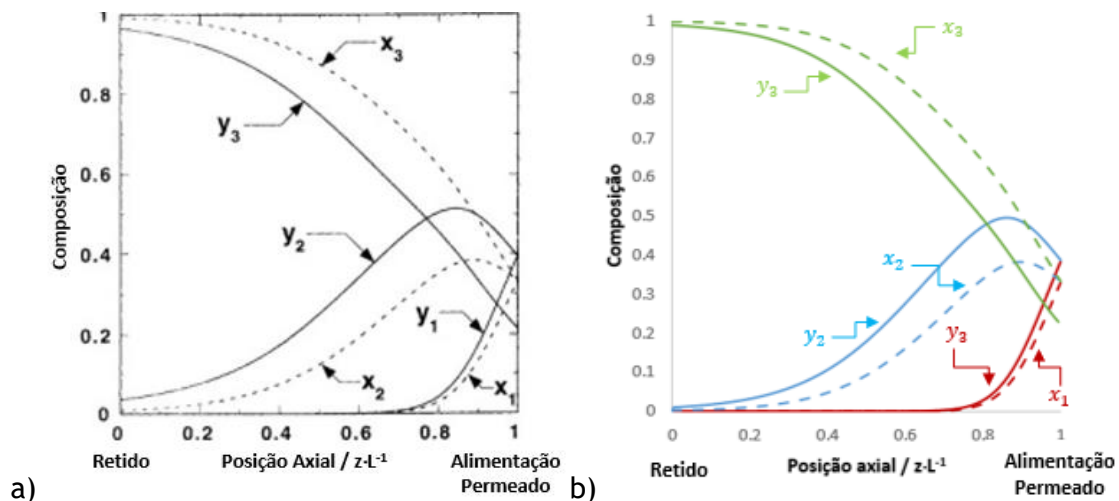


Figura 3.3 - Perfis de concentração dos componentes no retido e permeado: a) obtidos por [60]; b) obtidos recorrendo ao modelo desenvolvido.

Uma vez que se observa uma boa aproximação entre os perfis obtidos entre o modelo desenvolvido e o modelo de referência, pode-se considerar que o modelo é válido.

3.2 Desenho de Experiências

Recorreu-se a um desenho de experiências (DoE - *Design of Experiments*, em inglês) para otimizar a recuperação e pureza à saída do primeiro estágio de membranas de PA e CMSM.

O DoE relaciona a forma como os parâmetros do processo, dentro dos limites inicialmente definidos, influenciam as variáveis de resposta. Foi utilizada a metodologia de superfície de resposta, que permite a obtenção de um modelo estatístico que faculta a visualização das condições de operação mais favoráveis, antes de ser feito o processo de otimização [61]. O DoE foi feito recorrendo ao programa *JMP*® 7.

A obtenção do DoE implica a imposição de limites para os valores das variáveis independentes. Tal como foi referido anteriormente, a otimização de um processo de separação gasosa por membranas requer a determinação das áreas das membranas e das pressões de alimentação e permeado a serem utilizadas. Desta forma, as variáveis independentes escolhidas para o DoE realizado ao primeiro estágio independente e os limites impostos às mesmas foram os seguintes:

- Pressão de permeado: 0,2 a 1 bar;
- Razão entre a pressão de alimentação e permeado (φ): 5 a 20;
- Área da membrana: 50 a 2000 m².

As variáveis dependentes, Rec_{CH_4} e Pur_{CH_4} , foram calculadas recorrendo às Equações (3.16) e (3.17).

Em modelos estatísticos, o projeto composto central é, usualmente, utilizado na metodologia de superfície de resposta para métodos de otimização. O projeto composto central avalia os parâmetros nos pontos centrais e axiais dos limites estabelecidos [62]. Assim, é possível obter uma equação polinomial quadrática, pelo método dos mínimos quadrados, que relaciona as variáveis de entrada (independentes) com as variáveis de resposta (dependentes)[63]:

$$Y = \beta_0 + \sum_{m=1}^k \beta_m X_m + \sum_{m<n}^k \beta_{mn} X_m X_n + \sum_{n=1}^k \beta_{nn} X_n^2 \quad (3.24)$$

Em que Y corresponde à resposta prevista, k ao número de variáveis dependentes, β_0 a uma constante, β_m ao coeficiente linear, β_{nn} ao coeficiente quadrático, β_{mn} ao coeficiente de interação e X_m e X_n correspondem às variáveis codificadas para os parâmetros m e n , respetivamente.

As variáveis codificadas são apresentadas no Anexo A.

A análise da variância (ANOVA) é realizada para avaliar a qualidade do ajuste dos modelos, assim como a significância dos seus coeficientes. Os parâmetros estatísticos incluídos nesta análise correspondem ao coeficiente de determinação (R^2), ao p -value, ao F -value. O R^2

representa a fração da variância de uma variável dependente, que pode ser explicada pelas variáveis independentes num modelo de regressão. O *F-value* consiste no valor de significância do teste. O *p-value* fornece a probabilidade de os resultados terem sido obtidos por acaso, em vez de serem obtidos pelo modelo [63].

A otimização através do DoE teve como objetivo a obtenção de purezas e recuperações superiores a 98 %.

Após a análise dos resultados obtidos para um estágio de membranas para as PA e CMSM, foi realizado um DoE para dois estágios. Os limites impostos em cada caso são especificados na secção 4.3.

3.3 Análise Económica

Os principais custos associados à separação gasosa por membranas devem-se ao consumo de eletricidade dos compressores e bombas de vácuo (OPEX - *Operational Expenditure*) e aos custos de investimento das membranas, dos compressores e das bombas de vácuo (CAPEX - *Capital Expenditure*) [64]. A análise económica foi feita com base nas equações que se seguem:

$$\text{CAPEX} = \frac{\text{CEPCI}}{I} F_C (C_M + C_C + C_{BV}) \quad (3.25)$$

Em que CEPCI representa *Chemical Engineering Plant Cost Index*, correspondente a maio de 2022, *I* o índice de custo do produto, *F* o fator dos custos diretos e indiretos e C_M , C_C , C_{BV} os custos totais das membranas, compressores e bombas de vácuo, respetivamente.

Os custos dos diferentes equipamentos utilizados foram obtidos pelas equações seguintes.

$$C_M = A_T K_M \quad (3.26)$$

A_T refere-se à área total das membranas utilizadas em cada caso de estudo e K_M ao custo unitário de um módulo de membranas.

$$C_C = 5840 W_C^{0.82} \quad (3.27)$$

A potência de cada compressor utilizado é determinada pela Equação (3.28).

$$W_C = \frac{1}{\eta_C} \frac{\gamma}{\gamma - 1} Q R T \left[\left(\frac{P_F}{P_{ent}} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (3.28)$$

A P_{ent} corresponde à pressão de entrada no equipamento, sendo igual a 1 bar nesta análise, γ corresponde ao coeficiente de expansão dos gases, Q ao caudal, R à constante dos gases perfeitos T à temperatura e η_C à eficiência isentrópica do compressor.

$$C_{BV} = F_{BV} W_{BV} \quad (3.29)$$

F_{BV} é o fator de custo da bomba de vácuo e W_{BV} é a potência da bomba de vácuo, que é obtida pela Equação (3.30). η_{BV} corresponde à eficiência isentrópica da bomba de vácuo.

$$W_{BV} = \frac{1}{\eta_{BV}} \frac{\gamma}{\gamma - 1} Q R T \left[\left(\frac{P_{ent}}{P_P} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} - 1 \right] \quad (3.30)$$

Considerando um tempo de vida de 5 anos para ambos os materiais de membranas, o custo de capital anual (CCA) é obtido pela Equação (3.31).

$$CCA = 0,2 \text{ CAPEX} \quad (3.31)$$

O OPEX é obtido pela soma dos custos energéticos, C_E , com os custos de manutenção, C_{Man} .

$$\text{OPEX} = C_E + C_{Man} \quad (3.32)$$

$$C_{Man} = \nu_{BV+C} (C_{BV} + C_C) + \nu_M C_M \quad (3.33)$$

ν_{BV+C} refere-se à taxa anual de substituição de bombas de vácuo e compressores e ν_M à taxa anual de substituição de membranas.

$$C_E = E (W_{BV} + W_C) t_{op} \quad (3.34)$$

E representa o preço da eletricidade e t_{op} o tempo operacional anual.

Os diferentes parâmetros utilizados para a obtenção do CAPEX e OPEX encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Parâmetros de custo utilizados para a análise económica.

Parâmetro	Valor	Referência	Parâmetro	Valor	Referência
CEPCI	831,1	[65]	$R \text{ (J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})$	8,314	
I	366	[66]	η_C	0,85	[47]
F	1,2	[66]	η_{BV}	0,6	[47]
$K_{M,PA} \text{ (€ m}^{-2})$	50	[47]	γ	1,36	
$K_{M,CMSM} \text{ (€ m}^{-2})$	50	[67]	$t_{op} \text{ (h ano}^{-1})$	8000	
ν_M	0,02		$E \text{ (€ kWh}^{-1})$	0.145	[68]
ν_{BV+C}	0,032	[65]	$F_{BV} \text{ (€)}$	1000	[47]

4 Casos de Estudo e Discussão

De forma a caracterizar o desempenho dos dois tipos de membranas, PA e CMSM, foram assumidos os parâmetros de operação descritos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Parâmetros considerados na simulação.

Caudal de Alimentação (mol s^{-1})	6,20	
Composição molar na alimentação	35 % CO_2 /65 % CH_4	
Pressão de Entrada da Alimentação (bar)	1	
Material da Membrana	Poliamidas	Peneira Molecular de Carbono
Permeância CO_2 ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)	$6,92 \times 10^{-9}$	$1,26 \times 10^{-8}$
Seletividade ideal CO_2/CH_4	33,0	104,2
Temperatura de Operação ($^{\circ}\text{C}$)	25	30

O caudal de alimentação considerado é equivalente a $500 \text{ m}^3_{\text{STP}} \text{ h}^{-1}$, sendo este o valor mais comum nas fábricas de tratamento de biogás existentes na Europa [44]. A escolha do valor da composição molar seguiu o mesmo critério. Os valores escolhidos para os parâmetros das membranas de poliamidas tiveram como base as membranas estudadas em Falbo et. al [69]. Os valores dos parâmetros das membranas de peneira molecular de carbono foram obtidos por Xuezhong et al [67].

De forma a avaliar a capacidade de separação das membranas para a obtenção de biometano, foi estipulada uma pureza do produto final $>98\%$ e uma recuperação $>98\%$ (equivalente a $<2\%$ de perdas de CH_4). Desta forma, é possível a injeção do biometano na rede de gás natural. O processo de separação foi estudado com a aplicação máxima de pressão de 20 bar e uma pressão mínima de 0,2 bar. O objetivo do estudo consiste em identificar a estrutura processual mais eficiente e as condições de operação necessárias para atingir a recuperação e pureza requeridas.

Inicialmente, foi feita uma análise técnica ao desempenho de um estágio de membranas de CMSM recorrendo aos parâmetros descritos pela Tabela 4.1.

De seguida, realizou-se a análise técnica de um estágio de membranas de PA, fazendo a comparação dos resultados obtidos com as CMSM.

Não sendo possível atingir a pureza e a recuperação requeridas com apenas um estágio de membranas, seguiu-se uma análise técnica do processo com dois estágios (representado pela Figura 3.2) para ambos os materiais de membranas.

Por fim, realizou-se uma análise económica dos processos que atingiram uma pureza do produto final de $>98\%$ e uma recuperação $>98\%$, de forma a averiguar a configuração mais viável economicamente.

4.1 Análise Técnica a um Estágio de CMSM

De forma a avaliar o desempenho de um estágio de membranas de peneira molecular de carbono, realizou-se um DoE com a implementação do projeto compósito central. As variáveis de entrada escolhidas correspondem à pressão de alimentação, à razão entre a pressão de alimentação e a pressão de permeado e à área total das membranas. Os limites impostos correspondem aos especificados na Secção 3.2. De acordo com o método do projeto compósito central, foram realizadas 16 corridas, com 2 pontos centrais. As corridas realizadas assim como a recuperação e pureza de CH_4 obtidas em cada uma encontram-se na Tabela B. 1 do apêndice. As corridas idênticas, como a nº 12 e nº 16 apresentadas na Tabela B. 1 são réplicas dos pontos centrais e são necessárias para estimar o erro do método.

4.1.1 Análise da Pureza

Com base nos resultados reportados na Tabela B. 1, foi obtida a Figura 4.1. Esta figura apresenta a superfície de resposta da pureza de CH_4 , em função da variação da razão de pressão da alimentação e permeado e da área das membranas.

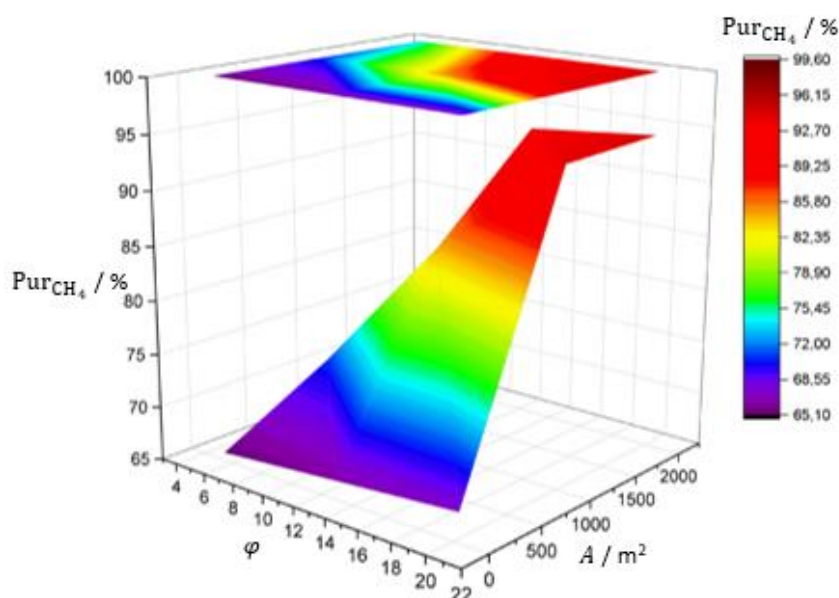


Figura 4.1- Superfície de resposta da pureza de CH_4 obtida para um estágio de CMSM em função da razão de pressões e área das membranas.

É possível observar que a pureza de CH_4 aumenta com o aumento da ϕ e da A , quando é considerada a mesma pressão de permeado. Tal acontece, pois, quanto maior é a ϕ , a força motriz do sistema aumenta, levando a uma maior permeação de CO_2 e a um retido mais rico

em CH₄. No caso de áreas maiores, há um aumento da superfície de transferência de massa, permitindo a obtenção de uma corrente de retido com elevada pureza de CH₄. No entanto, uma maior φ , nem sempre representa a pureza mais elevada, uma vez que é dependente da pressão de permeado. Considerando A e φ constantes, a pureza do sistema é tanto maior quanto maior é P_p , pois implica que a pressão de alimentação seja maior e consequentemente a diferença de pressões, que representa a força motriz. A obtenção da pureza ideal seria descrita pela menor P_p e maior P_F , no entanto isso requer elevados custos energéticos associados ao compressor e bomba de vácuo, pelo que a definição dos limites da φ é necessária.

A superfície de resposta da pureza de CH₄ obtida pelo DoE é descrita pela equação seguinte:

$$\text{Pur}_{\text{CH}_4} = 83,68 + 4,26 X_1 + 6,82 X_2 + 9,83 X_3 + 4,60 X_2 X_3 - 7,53 X_3^2 \quad (4.1)$$

De forma a verificar a significância dos coeficientes do modelo, foi feita uma análise da variância (ANOVA). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH₄ de CMSM.

<i>F-value</i>	<i>p-value</i>	<i>R²</i>
17,0	0,0067	0,895

O *p-value* obtido é baixo o suficiente para concluir que o modelo é significativo. O R^2 permite concluir que 89,5 % da variação da pureza de CH₄ consegue ser explicada pelas variáveis independentes do modelo. Considerou-se que o modelo consegue explicar as respostas do processo com algum sucesso e pode ser utilizado dentro dos limites estabelecidos.

Com o objetivo de analisar a melhor combinação de variáveis independentes para obter uma $\text{Pur}_{\text{CH}_4} > 98 \%$, recorreu-se ao modelo obtido pelo DoE. O primeiro caso retirado corresponde a $\varphi = 18$; $P_p = 1$ bar; $A = 1834 \text{ m}^2$. No segundo caso, as variáveis independentes são dadas por $\varphi = 20$; $P_p = 1$ bar; $A = 1350 \text{ m}^2$. No terceiro caso foi avaliada a razão de pressões mínima necessária para atingir $\text{Pur}_{\text{CH}_4} > 98 \%$, para uma $P_p = 1$ bar e $A = 1870 \text{ m}^2$. Estas condições correspondem a um ponto de inflexão no gráfico de conveniência do modelo do DoE. Tal significa que a recuperação de CH₄ diminui a partir desse ponto e pretendeu-se avaliar a φ que permitia atingir o objetivo da pureza, sem comprometer demasiado a recuperação. Foi obtida uma $\varphi = 15$ pela simulação.

Na Tabela 4.3, Tabela 4.4 e Tabela 4.5 são apresentadas a pureza e recuperação previstas pelo modelo e as obtidas por simulação, para cada caso referido.

Foram apresentados apenas casos com $P_p = 1$ bar uma vez que não é possível obter $\text{Pur}_{\text{CH}_4} > 98 \%$ e $\text{Rec}_{\text{CH}_4} > 98 \%$ simultaneamente com apenas um estágio. Desta forma, não há interesse em realizar a análise económica para estes casos. No entanto, surge a necessidade

de saber as condições possíveis a serem aplicadas numa configuração com dois estágios de membranas. Uma vez que a corrente alimentação do segundo estágio é equivalente à corrente de permeado do primeiro estágio, não faz sentido a utilização de uma bomba de vácuo do lado do permeado, antes da compressão da corrente para a entrada no segundo estágio.

Tabela 4.3 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 1 das CMSM ($\varphi = 18$; $P_p = 1$ bar; $A = 1834$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	93,5	91,1
Pur_{CH₄} (%)	98,7	99,2

Tabela 4.4 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 2 das CMSM ($\varphi = 20$; $P_p = 1$ bar; $A = 1350$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	99,5	92,8
Pur_{CH₄} (%)	98,7	98,8

Tabela 4.5 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 3 CMSM ($\varphi = 15$; $P_p = 1$ bar; $A = 1870$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	94,4	92,6
Pur_{CH₄} (%)	94,4	98,1

É possível concluir que para ir de encontro à pureza requerida no primeiro estágio, é necessário aplicar uma pressão de alimentação superior a 15 bar e utilizar uma área de membranas superior a 1350 m².

4.1.2 Análise da Recuperação

Com o objetivo de avaliar a recuperação de CH₄, foi obtida a Figura 4.2, através dos dados apresentados na Tabela B. 1. Esta figura apresenta a superfície de resposta da recuperação de CH₄ obtida, tendo em conta a variação da razão de pressão da alimentação e permeado a e área das membranas.

Ao contrário do que acontece com a pureza, a recuperação de CH₄ é favorecida por menores áreas e por menores razões de pressões. Tal já era esperado, uma vez que a aplicação de uma pressão de alimentação elevada, leva à permeação do CH₄, aumentando as suas perdas. A utilização de uma maior superfície de transferência de massa, leva a que os espaços inocupados da membrana pelo CO₂, sejam utilizados pelo CH₄ para permear. No entanto, as membranas de

peneira molecular de carbono apresentam uma elevada seletividade para a separação de CO_2/CH_4 sendo possível obter recuperações superiores a 89 %, mesmo em condições mais extremas.

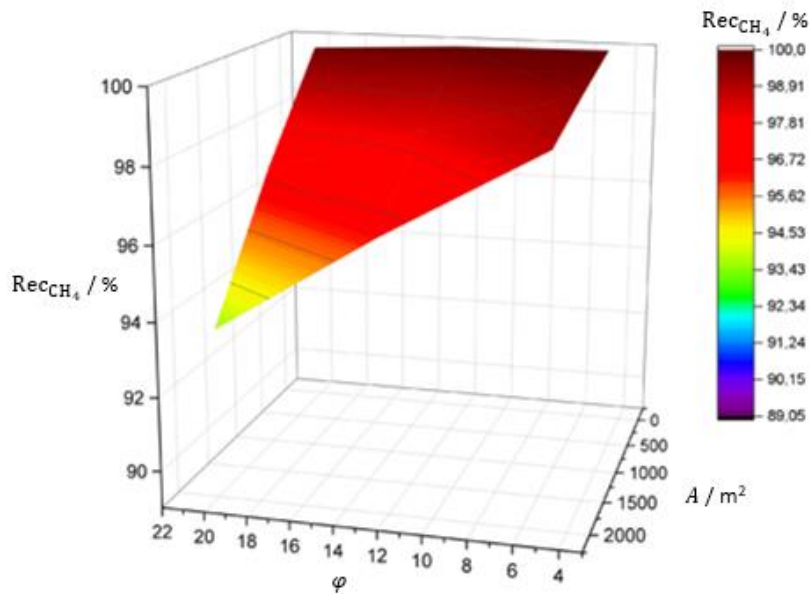


Figura 4.2 - Superfície de resposta da recuperação de CH_4 obtida para um estágio de CMSM em função da razão de pressões e área das membranas.

A superfície de resposta da recuperação de CH_4 obtida pelo DoE é descrita pela equação seguinte:

$$\text{Rec}_{\text{CH}_4} = 98,10 - 1,33 X_1 - 1,32 X_2 - 1,84 X_3 - 0,89 X_1 X_2 - 1,36 X_1 X_3 - 1,22 X_2 X_3 \quad (4.2)$$

Foi feita uma análise da variância para verificar a significância dos coeficientes do modelo. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a recuperação de CH_4 das CMSM.

F-value	p-value	R ²
21,5	0,0060	0,935

Com bases nos parâmetros obtidos na Tabela 4.6, considera-se que o modelo consegue explicar as respostas do processo com bastante sucesso e pode ser utilizado dentro dos limites estabelecidos.

As melhores combinações das variáveis independentes para obter uma $\text{Rec}_{\text{CH}_4} > 98 \%$ foram analisadas, recorrendo ao modelo obtido pelo DoE, seguindo-se à demonstração dos resultados obtidos pela simulação. O caso 4 retirado corresponde a $P_F = 8 \text{ bar}$; $P_P = 1 \text{ bar}$; $A = 603 \text{ m}^2$. No quinto caso, as variáveis independentes são dadas por $P_F = 2 \text{ bar}$; $P_P = 0,2 \text{ bar}$; $A = 1200 \text{ m}^2$. No sexto caso foi analisada a recuperação para $P_F = 7,5 \text{ bar}$; $P_P = 0,6 \text{ bar}$; $A = 850 \text{ m}^2$.

Apesar da recuperação desejada ser atingida com alguma facilidade, deve-se ter em conta a fração de corte obtida após a separação. O projeto de apenas dois estágios sem correntes de reciclo não é possível de atingir para o caso do segundo estágio estar interligado com a corrente de retido do primeiro estágio. Uma vez que para não comprometer a recuperação do primeiro estágio, a fração de corte obtida é baixa. Isto resulta numa corrente alimentada ao segundo estágio ainda elevada.

Tabela 4.7 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 4 das CMSM ($P_F = 8$ bar; $P_P = 1$ bar; $A = 603$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	99,1	99,0
Pur_{CH₄} (%)	75,9	77,4

Tabela 4.8 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 5 das CMSM ($P_F = 2$ bar; $P_P = 0,2$ bar; $A = 1200$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	99,6	99,5
Pur_{CH₄} (%)	73,7	72,5

Tabela 4.9 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 6 das CMSM ($P_F = 7,5$ bar; $P_P = 0,6$ bar; $A = 850$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	99,4	98,6
Pur_{CH₄} (%)	77,2	83,6

4.2 Análise Técnica a um Estágio de Membranas de PA

De forma a comparar o desempenho das CMSM com as membranas de PA, recorreu-se a um DoE para a recuperação e pureza das PA. As variáveis independentes consideradas, assim como os limites definidos foram os mesmos das CMSM. Foi considerado o projeto composto central, com 16 corridas e 2 pontos centrais. As corridas realizadas estão apresentadas na Tabela B. 2.

4.2.1 Análise da Pureza

Com base nas purezas obtidas para os diferentes valores de φ e A , apresentadas na Tabela B. 2 foi representado o gráfico da Figura 4.3. Observa-se que o comportamento geral das variáveis independentes é semelhante ao que ocorre nas membranas de CMSM, o que faz todo o sentido, uma vez que o modelo de separação é semelhante. No entanto, as purezas obtidas são inferiores às das CMSM. Isto deve-se ao facto da permeância do CO₂ e da seletividade ideal das PA ser

inferior às das CMSM. Observa-se também que a gama do intervalo para a obtenção de $Pur_{CH_4} > 92\%$ (vermelho escuro) é inferior, comparativamente às CMSM, o que significa que para mesma φ , a área de membrana necessária vai ser superior e vice-versa.

A superfície de resposta da pureza de CH_4 obtida pelo DoE é descrita pela equação seguinte:

$$Pur_{CH_4} = 75,43 + 4,40 X_1 + 5,82 X_2 + 8,17 X_3 + 4,42 X_2 X_3 \quad (4.3)$$

Os resultados da análise da variância são apresentados na Tabela 4.10.

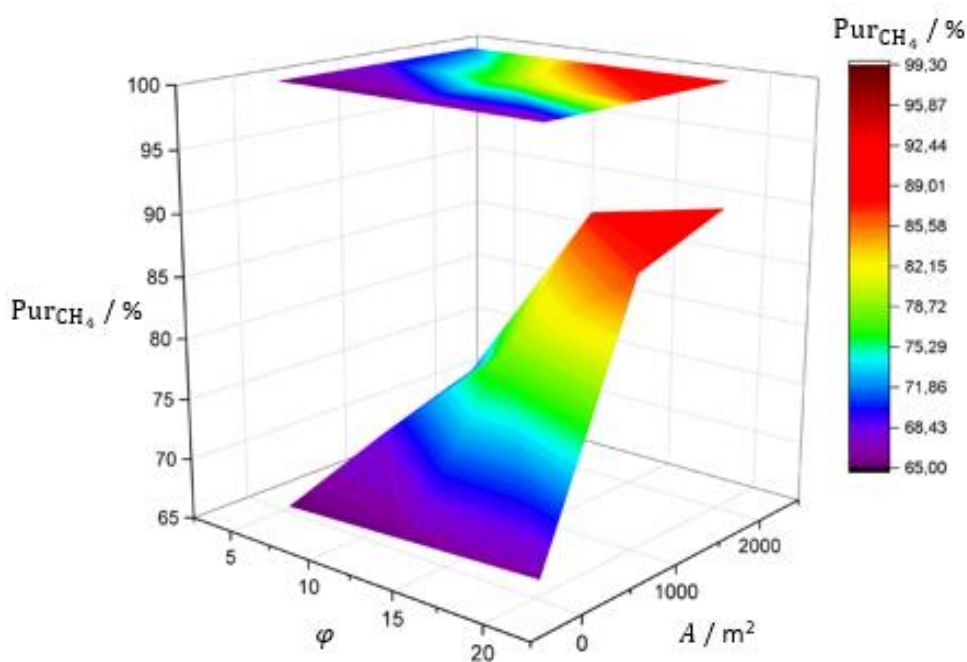


Figura 4.3 - Superfície de resposta da pureza de CH_4 obtida para um estágio de PA em função da razão de pressões e área das membranas.

Tabela 4.10 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH_4 de PA.

<i>F-value</i>	<i>p-value</i>	<i>R</i> ²
13,9	0,0003	0,835

Para comparar de forma mais precisa os dois materiais de membranas, os casos analisados para as membranas de PA foram os mesmos dos obtidos para as CMSM. Assim, foi possível observar a pureza e recuperação obtidas pelas PA para as mesmas condições de operação que as CMSM. Os três casos são apresentados pela Tabela 4.11, Tabela 4.12 e Tabela 4.13. Para o caso 2 e 3 em que não foi atingida a pureza requerida, a área necessária foi referida.

Tabela 4.11 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 1 das PA ($\varphi = 18$; $P_p = 1$ bar; $A = 1834$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	89,3	85,3
Pur_{CH₄} (%)	93,7	98,1

Tabela 4.12 - - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 2 das PA ($\varphi = 20$; $P_p = 1$ bar; $A = 1350$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	90,8	88,2
Pur_{CH₄} (%)	89,8	96,9

De forma a atingir uma $Pur_{CH_4} > 98$ %, é necessário utilizar uma $A = 1750$ m², obtendo-se uma $Pur_{CH_4} = 98,8$ % e $Rec_{CH_4} = 84,3$ %, para as pressões utilizadas no caso 2 das PA.

Tabela 4.13 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 3 das PA ($\varphi = 15$; $P_p = 1$ bar; $A = 1870$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	90,7	88,0
Pur_{CH₄} (%)	90,2	96,3

Para as pressões do caso 3 é necessária uma $A = 2350$ m², obtendo-se uma $Pur_{CH_4} = 98,1$ % e $Rec_{CH_4} = 84,4$ %.

É possível observar que no caso 3, a área de membrana necessária é maior do que a designada no limite superior do DoE, o que realça que para o caso das PA deviam ter sido avaliados diferentes limites, comparativamente aos assumidos para as CMSM.

4.2.2 Análise da Recuperação

No caso da avaliação da recuperação para as membranas de poliamidas, foi obtida uma superfície de resposta representada pela Figura 4.4. É possível observar que as recuperações obtidas pelas PA se encontram entre os 88 e os 100 %. No caso das CMSM, a superfície de resposta está localizada entre os 93 e 100 %.

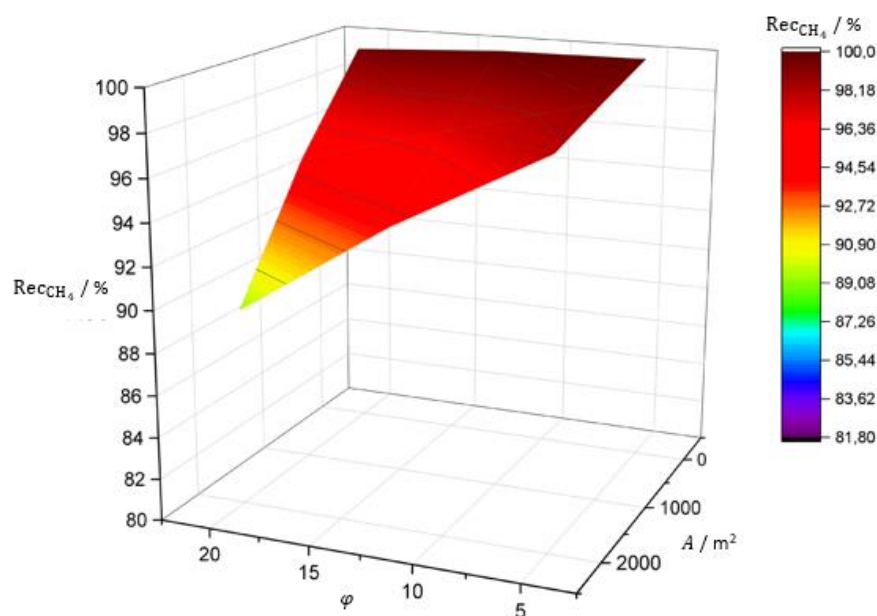
A superfície de resposta da recuperação de CH₄ obtida pelo DoE é descrita pela Equação (4.4).

$$Rec_{CH_4} = 96,87 - 2,24 X_1 - 2,18 X_2 - 3,01 X_3 - 1,57 X_1 X_2 - 2,21 X_1 X_3 - 2,02 X_2 X_3 \quad (4.4)$$

A avaliação da variância é apresentada na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a recuperação de CH_4 das PA.

<i>F</i> -value	<i>p</i> -value	R^2
10,0	0,0055	0,936

Figura 4.4 - Superfície de resposta da recuperação de CH_4 obtida para um estágio de PA em função da razão de pressões e área das membranas.

Os casos analisados para a recuperação das PA foram baseados nos resultados obtidos para as CMSM, permitindo uma comparação direta entre os dois tipos de membranas.

Tabela 4.15 - Recuperação e pureza de CH_4 obtidas para o Caso 4 das PA ($P_F = 8$ bar; $P_P = 1$ bar; $A = 603$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	98,6	98,3
Pur_{CH₄} (%)	71,7	72,5

Com o objetivo de atingir a mesma recuperação que a obtida pelas CMSM (99,0 %), é necessária uma área de 473 m². A pureza diminui para os 69,8 %.

Tabela 4.16 - Recuperação e pureza de CH_4 obtidas para o Caso 5 das PA ($P_F = 2$ bar; $P_P = 0,2$ bar; $A = 1200$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	99,3	99,2
Pur_{CH₄} (%)	70,3	69,2

Para atingir uma recuperação de 99,5 % a área utilizada corresponde a 800 m². A pureza obtida nesta situação é igual a 67,8 %.

Tabela 4.17 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para o Caso 6 das PA ($P_F = 7,5$ bar; $P_P = 0,6$ bar; $A = 850$ m²).

	Previsto	Obtido
Rec_{CH₄} (%)	97,4	97,7
Pur_{CH₄} (%)	73,4	76,6

De forma a atingir a recuperação de 98,6 %, a pureza diminui para 72,3 % com a utilização de uma área de 520 m².

Observa-se que é possível atingir as mesmas recuperações que as da CMSM, com áreas de membrana de PA mais baixas. Visto que as PA são menos seletivas, uma maior superfície de permeação resulta na obtenção de recuperações mais baixas. Apesar desta situação parecer vantajosa, uma vez que menores áreas de membrana resultam em menores custos, a pureza do retido é menor, assim como a fração de corte. Na eventualidade da utilização de um segundo estágio de membranas, no qual a alimentação corresponde ao retido do primeiro, o caudal a tratar é significativo, sendo os custos necessários maiores.

4.3 Análise Técnica a Dois Estágios de Membranas

Como foi demonstrado pelos resultados obtidos nas secções 4.1 e 4.2, o processo de separação de membranas para obtenção de biometano com apenas um estágio é irrealista, visto que os objetivos da pureza e recuperação não são possíveis de atingir simultaneamente. Portanto, a avaliação de processos com pelo menos dois estágios é obrigatória. O esquema dos estágios considerado é representado pela Figura 3.2. O objetivo consiste em perceber se é possível atingir a pureza e recuperação necessária com a aplicação deste modelo, sem recorrer a correntes de reciclo ou a estágios adicionais.

Recorreu-se a um DoE com a aplicação do projeto compósito central para ambos os materiais de membranas. A recuperação e pureza foram analisadas com base em 5 variáveis independentes: a pressão de alimentação no primeiro estágio, a área de membranas do primeiro estágio, a pressão de permeado do segundo estágio, a razão de pressões do segundo estágio e área de membranas do segundo estágio. A pressão de permeado não foi avaliada, uma vez que a corrente de permeado do primeiro estágio é posteriormente comprida para ser alimentada ao segundo estágio. Desta forma, foi considerada uma pressão de permeado constante de 1 bar. Os limites assumidos são especificados para o caso de cada material de membranas, com base na avaliação dos resultados obtidos para o primeiro estágio. De acordo

com o método do projeto compósito central, foram realizadas 28 corridas, com 2 pontos centrais, para cada material de membrana.

4.3.1 Membranas de Peneira Molecular de Carbono

Após a análise dos resultados obtidos para um estágio de membranas, os limites definidos para dois estágios de membranas de peneira molecular de carbono foram os seguintes:

- P_{F1} : 12,5 - 20 bar;
- A_1 : 1025 - 2000 m²;
- P_{P2} : 0,2 - 1 bar;
- φ_2 : 5 - 15;
- A_2 : 50 - 750 m².

As corridas realizadas encontram-se apresentadas na Tabela B. 3. A equação obtida para a superfície de resposta da pureza de CH₄ é descrita pela Equação (4.5).

$$\text{Pur}_{\text{CH}_4} = 86,31 + 4,84 X_4 + 4,01 X_5 + 9,72 X_6 + 2,31 X_4 X_6 - 10,49 X_6^2 \quad (4.5)$$

Os resultados da análise da variância são apresentados na Tabela 4.18.

Tabela 4.18 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH₄ de dois estágios de CMSM.

<i>F-value</i>	<i>p-value</i>	<i>R²</i>
25,9	<0,0001	0,880

Uma vez que existe uma sinergia entre os dois estágios de membranas, era de esperar que a pureza final de CH₄ fosse afetada pelas variáveis independentes relativas ao primeiro estágio. No entanto, o que se verifica na superfície de resposta obtida é que apenas as variáveis do segundo estágio apresentam significância para o modelo.

Foram considerados os três casos estudados da análise da pureza das CMSM num estágio (secção 4.1.1) para verificar se com diferentes condições de operação, a pureza do segundo estágio seria alterada.

Para o segundo estágio as condições de operação foram obtidas com base no DoE, em que foram maximizadas a pureza e a recuperação, simultaneamente. Assim, a pressão de permeado obtida corresponde a 1 bar, a razão de pressões a 11 e a área das membranas a 446,7 m².

A pureza e recuperação finais obtidas são apresentadas na Tabela 4.19.

Como se pode verificar as condições de operação do primeiro estágio influenciam a pureza obtida, mas nem tanto a recuperação. Os três casos avaliados permitem atingir $\text{Rec}_{\text{CH}_4} > 98 \%$ e $\text{Pur}_{\text{CH}_4} > 98 \%$, pelo que se pode concluir que o projeto de dois estágios de membranas de CMSM para a purificação de biogás é uma opção viável.

A análise da recuperação pelo DoE não foi feita, uma vez que o R^2 obtido era inferior a 60 %. Foi considerado que o modelo não explicava com sucesso as respostas do processo e, portanto, não foi utilizado.

Tabela 4.19 - Recuperação e pureza de CH_4 obtidas para dois estágios de CMSM.

	Previsto	Obtido Caso 1	Obtido Caso 2	Obtido Caso 3
Rec_{CH₄} (%)	99,6	99,2	99,2	99,2
Pur_{CH₄} (%)	98,6	98,8	99,0	98,2

4.3.2 Membranas de Poliamidas

Os limites definidos para dois estágios de membranas de poliamidas foram os seguintes:

- P_{F_1} : 15 - 20 bar;
- A_1 : 1350 - 2000 m²;
- P_{P_2} : 0,2 - 1 bar;
- φ_2 : 5 - 17,5;
- A_2 : 100 - 1200 m².

As corridas realizadas encontram-se apresentadas na Tabela B. 4, assim como as purezas e recuperações obtidas pela simulação. A equação obtida da superfície de resposta da pureza de CH_4 é descrita pela Equação (4.6).

$$\text{Pur}_{CH_4} = 82,58 + 5,43 X_4 + 5,07 X_5 + 12,06 X_6 \quad (4.6)$$

Mais uma vez, a resposta da pureza de CH_4 é independente das variáveis de entrada associadas ao primeiro estágio.

Os resultados da análise da variância são apresentados na Tabela 4.20.

Tabela 4.20 - Parâmetros da ANOVA obtidos para a pureza de CH_4 de dois estágios de PA.

<i>F-value</i>	<i>p-value</i>	<i>R²</i>
18,7	<0,0001	0,700

O R^2 obtido não permite que o modelo seja utilizado com rigor. No entanto, foi feita uma análise ao comportamento das variáveis independentes associadas ao segundo estágio, com base no DoE, de forma a perceber se era possível atingir a pureza e recuperação requeridas.

As condições de operação do primeiro estágio correspondem às que foram obtidas para os três casos na secção 4.2.1. As áreas utilizadas são as que permitem que a $\text{Pur}_{CH_4} > 98 \%$, ou seja, 1834, 1750 e 2350 m², para os casos 1, 2 e 3, respetivamente. No caso do segundo estágio, as

variáveis independentes obtidas foram: pressão de permeado de 1 bar, razão de pressões de 14,4 e área de membranas de 1081 m².

A pureza e recuperação finais obtidas pela separação com membranas de PA são apresentadas na Tabela 4.21.

Tabela 4.21 - Recuperação e pureza de CH₄ obtidas para dois estágios de PA.

	Previsto	Obtido Caso 1	Obtido Caso 2	Obtido Caso 3
Rec_{CH₄} (%)	97,4	84,3	94,0	94,1
Pur_{CH₄} (%)	99,9	98,8	98,3	98,3

Como se pode observar, é possível atingir a pureza necessária em todos os casos analisados. No entanto, as perdas obtidas são superiores a 5 %, pelo que o esquema de dois estágios de PA não é suficiente para implementar numa fábrica de tratamento de biogás. É necessário recorrer a um terceiro estágio de membranas e/ou a correntes de reciclo.

4.4 Análise Económica

Os custos de capital e de operação foram obtidos para perceber a influência das diferentes variáveis independentes nestes parâmetros e qual seria a opção mais viável para ser implementada industrialmente. Os casos de estudo 1, 2 e 3 foram analisados tanto para as membranas de peneira molecular de carbono, como para as poliamidas. O esquema de dois estágios de membranas de poliamidas não é viável para ser utilizado tal como foi estudado neste trabalho. No entanto, a sua análise económica foi feita com o objetivo de obter uma melhor comparação entre os diferentes parâmetros de operação. É de notar que a análise não é totalmente precisa, uma vez que para obter a pureza e recuperação necessárias, seriam necessários custos adicionais.

Uma vez que em todos os casos de estudo a pressão de permeado final considerada foi de 1 bar, o C_{BV} é igual a 0. Os restantes parâmetros foram calculados com base nas equações descritas na secção 3.3.

O custo de capital anual obtido para os 3 casos de estudo, comparando os resultados entre os dois materiais de membranas, é apresentado na Figura 4.5. O OPEX obtido é apresentado na Figura 4.6.

Tanto o CCA como o OPEX são influenciados pela área das membranas e pelas pressões aplicadas. Verifica-se que o aumento da pressão de alimentação é mais significativo para os custos do que o aumento da área. De facto, foi verificado que o custo dos compressores representa a maior porção do CCA. No caso do OPEX, o custo energético tem um peso elevado

na determinação do custo total, uma vez que é diretamente dependente da potência necessária para os compressores.

O CCA e o OPEX obtidos para as membranas de PA são superiores aos das CMSM, uma vez que a área necessária para a separação é superior, assim como a pressão de alimentação do segundo estágio.

Verifica-se que, em termos económicos, o caso 3 é o mais viável para o qual o CCA obtido corresponde a $5,80 \times 10^8 \text{ € y}^{-1}$ e o OPEX a $2,50 \times 10^7 \text{ € y}^{-1}$.

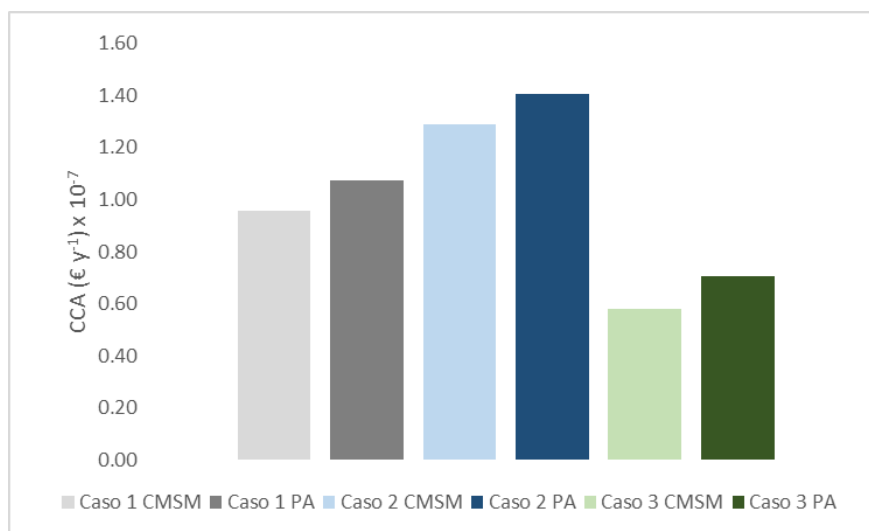


Figura 4.5 - Custo de capital anual obtido para os 3 casos de estudo para as CMSM e para as membranas de PA.

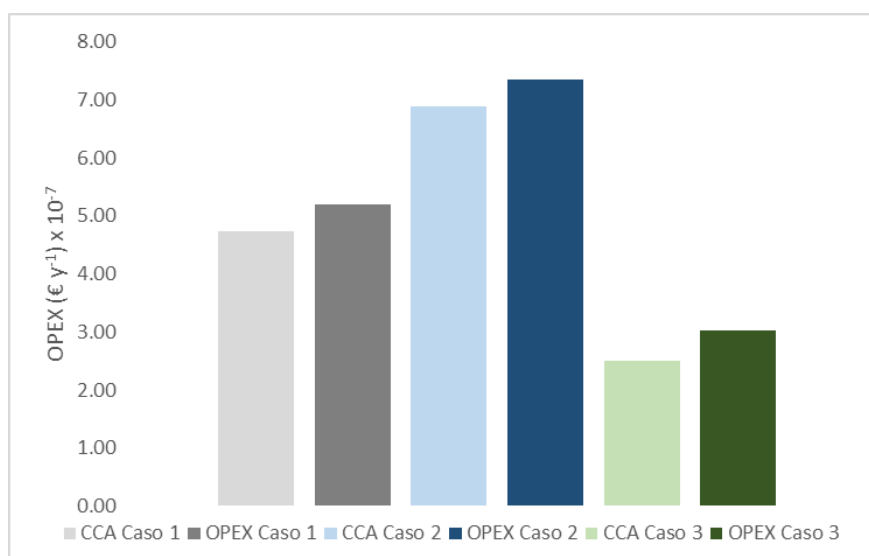


Figura 4.6 - OPEX obtido para os 3 casos de estudo para as CMSM e para as membranas de PA.

5 Conclusões

Neste trabalho foi realizada uma análise técnico-económica do processo de separação de CH_4 e CO_2 de uma corrente de biogás, utilizando um processo por membranas. O desempenho das membranas, altamente seletivas, de peneira molecular de carbono foi avaliado e comparado com as membranas de poliamidas, que são utilizadas industrialmente para este tipo de separação. Foi desenvolvido um modelo de membranas para a simulação e validado para que os objetivos referidos fossem atingidos. Recorreu-se ao desenho de experiências, com o intuito de comparar a influência das pressões de operação e área de membranas necessária. Um modelo com um estágio de membranas e outro com dois estágios foram estudados, para perceber a possibilidade de atingir uma purificação e uma recuperação de CH_4 superior a 98 %. A análise económica permitiu escolher a alternativa mais viável a ser implementada industrialmente, com base nos custos de capital e de operação.

Foi avaliado o processo de membranas de fibras ocas, a operar em contracorrente num modelo de escoamento pistão. Foi verificado que não era possível obter uma pureza e recuperação de CH_4 superiores a 98 %, simultaneamente, para um modelo com apenas um estágio de membranas.

A pureza de CH_4 é favorecida por pressões de alimentação e áreas elevadas e por pressões de permeado baixas. No entanto, tem de haver uma boa conjugação das variáveis independentes, uma vez que a recuperação de CH_4 é afetada. As membranas de peneira molecular de carbono permitem atingir a pureza de CH_4 requerida com menor área de membranas, comparativamente às membranas de poliamidas, visto que apresentam uma seletividade ideal maior, assim como permeância de CO_2 .

A recuperação de CH_4 apresenta melhores resultados para pressões de alimentação e áreas baixas e para pressões de permeado mais elevadas. As membranas de PA requerem áreas menores para a obtenção da purificação superior a 98 %, do que as CMSM, no entanto isto leva a menores frações de corte.

Devido à combinação de permeância de CO_2 /seletividade ideal elevadas, foi demonstrado que as CMSM conseguem atingir a pureza e recuperação requeridas, recorrendo a dois estágios de membranas, sem corrente de reciclo. A opção mais economicamente viável corresponde a: $P_{p1} = 1$ bar; $P_{F1} = 15$ bar; $A_1 = 1870 \text{ m}^2$; $P_{p2} = 1$ bar; $P_{F2} = 11$ bar e $A_2 = 446,7 \text{ m}^2$, para o qual o CCA obtido corresponde a $5,80 \times 10^8 \text{ € y}^{-1}$ e o OPEX a $2,50 \times 10^7 \text{ € y}^{-1}$.

6 Avaliação do trabalho realizado

6.1 Objetivos Realizados

O objetivo principal desta dissertação consistia na análise do desempenho das membranas de peneira molecular de carbono, comparativamente a membranas já existentes no mercado, para purificação de biogás. Pretendia-se desenvolver um modelo matemático que conseguisse simular o processo de separação de CO_2 e CH_4 . Esses objetivos foram atingidos com o desenvolvimento de um modelo que assume um escoamento pistão a operar em contracorrente em membranas de fibras ocas. De forma a realizar a análise técnica, recorreu-se a um DoE em que diferentes condições de operação foram avaliadas. O objetivo consistia em conseguir atingir valores de pureza e recuperação, que permitissem que o CH_4 fosse injetado na rede de gás natural. Tal foi possível de obter com a utilização de dois estágios de membranas de peneira molecular de carbono. Além disso, era pretendido perceber de que forma é que os diferentes valores das condições de operação faziam variar os custos. Para isso, foi realizada uma análise económica, com a obtenção do CAPEX e OPEX para os diferentes casos de estudo, tendo sido escolhida a alternativa mais viável.

6.2 Apreciação Final

O trabalho desenvolvido permitiu desenvolver um conhecimento mais aprofundado na área de separação por membranas e de purificação de biogás. Poder ter estado no laboratório a observar como as membranas de carbono eram produzidas e também participar em reuniões com clientes da empresa, abriu novas visões sobre as diversas áreas em que gostaria de trabalhar, futuramente. Como o trabalho específico da tese, consiste em simulação, no início foi bastante complicado conseguir obter métodos que descrevessem o modelo de membranas pretendido e que fosse possível validar.

7 Referências

1. Conselho Europeu. (2022). *Acordo de Paris sobre alterações climáticas*. Retrieved April 2 2022 from <https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/climate-change/paris-agreement/>
2. United Nations. (2018). *Key aspects of the Paris Agreement*. Retrieved March 3 2022 from <https://unfccc.int/process-and-meetings/the-paris-agreement/the-paris-agreement/key-aspects-of-the-paris-agreement>
3. Conselho Europeu. (2022). *Objetivo 55*. Retrieved July 4 2022 from <https://www.consilium.europa.eu/pt/policies/green-deal/fit-for-55-the-eu-plan-for-a-green-transition/>
4. World Resources Institute. (2022). *Climate Watch Historical Country Greenhouse Gas Emissions Data*. Retrieved May 3 2022 from <https://www.climatewatchdata.org/ghg-emissions>
5. Kumar, V., Ranjan, D., & Verma, K. (2021). 9 - Global climate change: the loop between cause and impact. In S. Singh, P. Singh, S. Rangabhashiyam, & K. K. Srivastava (Eds.), *Global Climate Change* (pp. 187-211). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822928-6.00002-2>
6. Shiryayevskaya, A., Mazneva, E., & Mathis, W. (2022). European Energy Prices Soar on Summer Crisis, Winter Gloom. *Bloomberg*. <https://www.bloomberg.com/news/articles/2022-09-13/inflation-fails-to-slow-us-economy-forcing-fed-to-brake-harder>
7. World Bioenergy Association. (2013). *Biogas - An Important Renewable Energy Source*. <https://www.worldbioenergy.org/uploads/Factsheet%20-%20Biogas.pdf>
8. Medrano, J. A., Llosa-Tanco, M. A., Cechetto, V., Pacheco-Tanaka, D. A., & Gallucci, F. (2020). Upgrading biogas with novel composite carbon molecular sieve (CCMS) membranes: Experimental and techno-economic assessment. *Chemical Engineering Journal*, 394, 124957. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124957>
9. Haider, S., Lindbråthen, A., & Hägg, M.-B. (2016). Techno-economical evaluation of membrane based biogas upgrading system: A comparison between polymeric membrane and carbon membrane technology. *Green Energy & Environment*, 1(3), 222-234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.10.003>
10. Abejón, R., Casado-Coterillo, C., & Garea, A. (2022). Techno-Economic Optimization of Multistage Membrane Processes with Innovative Hollow Fiber Modules for the Production of High-Purity CO₂ and CH₄ from Different Sources. *Ind Eng Chem Res*, 61(23), 8149-8165. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01138>
11. Abejón, R., Casado Coterillo, C., & Garea, A. (2021). Multiobjective Optimization Based on "Distance-to-Target" Approach of Membrane Units for Separation of CO₂ /CH₄. *Processes*, 9, 1871. <https://doi.org/10.3390/pr9111871>
12. Han, Y., & Ho, W. S. W. (2018). Recent advances in polymeric membranes for CO₂ capture. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26(11), 2238-2254. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.010>
13. Capwatt. (2020). *Solução integrada de energia*. Retrieved April 17 2022 from <https://www.capwatt.com/pt/solucao-integrada-de-energia>
14. Capwatt. (2020). *Quem somos*. Retrieved April 17 2022 from <https://www.capwatt.com/pt/sobre-nos>

15. Capwatt. (2020). *Portfólio*. Retrieved April 17 2022 from <https://www.capwatt.com/pt/portfolio>
16. Awe, O. W., Zhao, Y., Nzihou, A., Minh, D. P., & Lyczko, N. (2017). A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies Review. *Waste and Biomass Valorization*, 8(2), p.267-283. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9826-4>
17. Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, 36(2), 452-466. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>
18. Scarlat, N., Dallemand, J.-F., & Fahl, F. (2018). Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*, 129, 457-472. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.03.006>
19. IEA. (2020). *An introduction to biogas and biomethane*. Retrieved May 2 2022 from <https://www.iea.org/reports/outlook-for-biogas-and-biomethane-prospects-for-organic-growth/an-introduction-to-biogas-and-biomethane>
20. Cabrita, I., Silva, L., Di Berardino, S., Gírio, F., & Marques, I. P. (2015). Avaliação do potencial e impacto do biometano em Portugal: Sumário executivo. In: LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, I.P.
21. Gas For Climate. (2021). *Scaling Up Biomethane in the European Union*. Retrieved June 2 2022 from https://gasforclimate2050.eu/wp-content/uploads/2021/12/Scaling-up-biomethane-in-the-European-Union_presentation_7-December-2021.pdf
22. Comissão Europeia. (2018). *Um Planeta Limpo para Todos, Estratégia a longo prazo da UE para uma economia próspera, moderna, competitiva e com impacto neutro no clima*. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX:52018DC0773>
23. Ricardo, C. (2021). *Treatment of Sewage Sludge*. Politecnico de Milano.
24. Jain, S. (2019). *Global Potential of Biogas*. <https://www.worldbiogasassociation.org/global-potential-of-biogas/>
25. Nevzorova, T., & Kutcherov, V. (2019). Barriers to the wider implementation of biogas as a source of energy: A state-of-the-art review. *Energy Strategy Reviews*, 26, 100414. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.100414>
26. Kaparaju, P., & Rintala, J. (2013). 17 - Generation of heat and power from biogas for stationary applications: boilers, gas engines and turbines, combined heat and power (CHP) plants and fuel cells. In A. Wellinger, J. Murphy, & D. Baxter (Eds.), *The Biogas Handbook* (pp. 404-427). Woodhead Publishing. <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857097415.3.404>
27. Kirchmeyr, F., Sturmer, B., Hofmann, F., Decorte, M., & Arnau, A. S. (2020). *Categorization of European Biogas Technologies*. <https://www.europeanbiogas.eu/biogas-sector-launches-1st-overview-on-european-biogas-and-gasification-technologies/>
28. Sun, Q., Li, H., Yan, J., Liu, L., Yu, Z., & Yu, X. (2015). Selection of appropriate biogas upgrading technology-a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 521-532. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.029>
29. Ullah Khan, I., Hafiz Dzarfan Othman, M., Hashim, H., Matsuura, T., Ismail, A. F., Rezaei-DashtArzhandi, M., & Wan Azelee, I. (2017). Biogas as a renewable energy fuel - A review of biogas upgrading, utilisation and storage. *Energy Conversion and Management*, 150, 277-294. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.08.035>

30. Motor 24. (2021). *Primeiro camião movido a gás 100% natural já circula em Portugal*. Retrieved June 2 2022 from <https://www.motor24.pt/motores/o-primeiro-camiao-movido-a-gas-100-natural-ja-circula-em-portugal/1537604/>
31. Vijay, V. K., Chandra, R., Subbarao, P. M. V., & Kapdi, S. S. (2006). Biogas Purification and Bottling into CNG Cylinders: Producing Bio-CNG from Biomass for Rural Automotive Applications.
32. Energéticos, E. R. d. S. (2021). *Aprova o Regulamento da Qualidade de Serviço dos Setores Elétrico e do Gás e revoga o Regulamento n.º 629/2017, de 20 de dezembro*
33. Thema, M., Weidlich, T., Hörl, M., Bellack, A., Mörs, F., Hackl, F., Kohlmayer, M., Gleich, J., Stabenau, C., Trabold, T., Neubert, M., Ortloff, F., Brotsack, R., Schmack, D., Huber, H., Hafenbradl, D., Karl, J., & Sterner, M. (2019). Biological CO₂-Methanation: An Approach to Standardization. *Energies*, 12(9), 1670. <https://www.mdpi.com/1996-1073/12/9/1670>
34. Bragança, I., Sánchez-Soberón, F., Pantuzza, G. F., Alves, A., & Ratola, N. (2020). Impurities in biogas: Analytical strategies, occurrence, effects and removal technologies. *Biomass and Bioenergy*, 143, 105878. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105878>
35. Mezmur, Y., & Bogale, W. (2019). Simulation and experimental analysis of biogas upgrading. *AIMS Energy*, 7, 371-381. <https://doi.org/10.3934/energy.2019.3.371>
36. Petersson, A., & Wellinge, A. (2009). *Biogas upgrading technologies - developments and innovations* (Task 37 - Energy from biogas and landfill gas, Issue).
37. Wilken, D., Strippel, F., Hofmann, F., Maciejczyk, M., Klinkmüller, L., Wagner, L., Bontempo, G., Münch, J., Scheidl, S., Conton, M., Deremince, B., Walter, R., Zetsche, N., & Findeisen, C. (2017). *Biogas to biomethane*. Fachverband Biogas e.V. <https://www.biogas.org/edcom/webfbv.nsf/id/BRPDHS-DE-Biogas-to-Biomethane>
38. Wouters, C., Buseman, M., Tilburg, J. v., Berg, T., Cihlar, J., Lejarreta, A. V., Jens, J., Wang, A., Peters, D., & Leun, K. v. d. (2020). *Market state and trends in renewable and low-carbon gases in Europe*. https://www.europeanbiogas.eu/wp-content/uploads/2020/12/GfC_MSTReport_2020_final.pdf
39. Khan, M. U., Lee, J. T. E., Bashir, M. A., Dissanayake, P. D., Ok, Y. S., Tong, Y. W., Shariati, M. A., Wu, S., & Ahring, B. K. (2021). Current status of biogas upgrading for direct biomethane use: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111343>
40. Kapoor, R., Ghosh, P., Kumar, M., & Vijay, V. K. (2019). Evaluation of biogas upgrading technologies and future perspectives: a review. *Environ Sci Pollut Res Int*, 26(12), 11631-11661. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04767-1>
41. Ardolino, F., Cardamone, G. F., Parrillo, F., & Arena, U. (2021). Biogas-to-biomethane upgrading: A comparative review and assessment in a life cycle perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 139, 110588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110588>
42. Augelletti, R., Conti, M., & Annesini, M. C. (2017). Pressure swing adsorption for biogas upgrading. A new process configuration for the separation of biomethane and carbon dioxide. *Journal of Cleaner Production*, 140, 1390-1398. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.013>
43. Bauer, F., Hulteberg, C., Persson, T., & Tamm, D. (2013). Biogas upgrading - Review of commercial technologies.
44. Makaruk, A., Miltner, M., & Harasek, M. (2010). Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology*, 74(1), 83-92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.05.010>

45. Scholz, M., Melin, T., & Wessling, M. (2013). Transforming biogas into biomethane using membrane technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 17, 199-212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.08.009>
46. Chaalal, O., Muhamad, H., Hossain, M., & Hank, D. (2016). A numerical Study in a Carbon Dioxide Membrane Permeator. *Far East Journal of Mathematical Sciences*, 99, 1833-1847. <https://doi.org/10.17654/MS099121833>
47. Bozorg, M., Ramírez-Santos, Á. A., Addis, B., Piccialli, V., Castel, C., & Favre, E. (2020). Optimal process design of biogas upgrading membrane systems: Polymeric vs high performance inorganic membrane materials. *Chemical Engineering Science*, 225, 115769. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115769>
48. Baena-Moreno, F. M., le Saché, E., Pastor-Pérez, L., & Reina, T. R. (2020). Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(5), 1649-1658. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01036-3>
49. Chen, X., Vinh, H., Ramirez, A., Rodrigue, D., & Kaliaguine, S. (2015). Membrane gas separation technologies for biogas upgrading. *RSC Adv.*, 5. <https://doi.org/10.1039/C5RA00666J>
50. Spitzer, S., Miltner, M., & Harasek, M. (2019). Investigation on the influence of membrane selectivity on the performance of mobile biogas upgrading plants by process simulation. *Journal of Cleaner Production*, 231, 43-53. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.05.105>
51. Llosa Tanco, M. A., Medrano, J. A., Gallucci, F., & Pacheco Tanaka, D. A. (2018). Chapter 17 - Membrane Optimization and Process Condition Investigation for Enhancing the CO₂ Separation From Natural Gas. In A. Basile & E. P. Favvas (Eds.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 469-509). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813645-4.00017-9>
52. Grainger, D. (2017). *Development of carbon membranes for hydrogen recovery* [Doctoral theses at NTNU, 2007:195, Norwegian University of Science and Technology].
53. Cruz, P., Santos, J., Magalhães, F., & Mendes, A. (2005). Simulation of Separation Processes Using Finite Volume Method. *Computers & Chemical Engineering*, 30, 83-98. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2005.08.004>
54. Li, D., Wang, R., & Chung, T.-S. (2004). Fabrication of lab-scale hollow fiber membrane modules with high packing density. *Separation and Purification Technology*, 40(1), 15-30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.019>
55. Lund, K. (2022). *Carbon capture and utilisation or storage (CCU and CCS)*. Retrieved April 15 2022 from <https://www.vttresearch.com/en/ourservices/carbon-capture-and-utilisation-or-storage-ccu-and-ccs>
56. Dutch Greenhouses. (2022). *CO₂ Enrichment*. Retrieved September 3 2022 from <https://www.dutchgreenhouses.com/en/technology/co2-enrichment/>
57. enea-Consulting. (2016). *The Potential of Power-to-Gas*. <https://www.enea-consulting.com/static/3663dbb115f833de23e4c94c8fa399ec/enea-the-potential-of-power-to-gas.pdf>
58. Lee, S., Binns, M., Lee, J. H., Moon, J.-H., Yeo, J.-g., Yeo, Y.-K., Lee, Young M., & Kim, J.-K. (2017). Membrane separation process for CO₂ capture from mixed gases using TR and XTR hollow fiber membranes: Process modeling and experiments. *Journal of Membrane Science*, 541, 224-234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.003>
59. MathWorks. (2022). *bvp4c*. Retrieved July 2 2022 from <https://www.mathworks.com/help/matlab/ref/bvp4c.html>

60. Coker, D. T., Freeman, B. D., & Fleming, G. K. (1998). Modeling multicomponent gas separation using hollow-fiber membrane contactors [Article]. *AIChE Journal*, 44(6), 1289-1302. <https://doi.org/10.1002/aic.690440607>
61. Kusworo, T. D., Songip, A. R., & Amin, N. A. S. (2010). Optimization of Partial Oxidation of Methane for Hydrogen Production on NiO-CoO / MgO Catalyst using Design of Experiment.
62. Sinaei Nobandegani, M., Sardashti Birjandi, M. R., Darbandi, T., Khalilipour, M. M., Shahraki, F., & Mohebbi-Kalhari, D. (2016). An industrial Steam Methane Reformer optimization using response surface methodology. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 36, 540-549. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.10.031>
63. Quirino, P. P. S., Amaral, A. F., Manenti, F., & Pontes, K. V. (2022). Mapping and optimization of an industrial steam methane reformer by the design of experiments (DOE). *Chemical Engineering Research and Design*, 184, 349-365. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.05.035>
64. Gas Separation. (2004). In *Membrane Technology and Applications* (pp. 301-353). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0470020393.ch8>
65. Maxwell, C. (2020). *Cost Indices*. Retrieved September 2 2022 from <https://www.toweringskills.com/financial-analysis/cost-indices/#chemical-engineering-plant-cost-index-cepci>
66. Data, F. E. (2022). *Producer Price Index by Industry: Chemical Manufacturing*. Retrieved September 9 2022 from <https://fred.stlouisfed.org/series/PCU325325>
67. He, X., Chu, Y., Lindbråthen, A., Hillestad, M., & Hägg, M.-B. (2018). Carbon molecular sieve membranes for biogas upgrading: Techno-economic feasibility analysis. *Journal of Cleaner Production*, 194, 584-593. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.172>
68. Pinto, M. (2022). *Preço Eletricidade kWh: Custo e cálculo do consumo de energia em kWh*. Retrieved September 2 2022 from <https://lojaluz.com/faq/preco-kwh>
69. Falbo, F., Tasselli, F., Brunetti, A., Drioli, E., & Barbieri, G. (2014). Polyimide hollow fiber membranes for CO₂ separation from wet gas mixtures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31, 1023. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140314s00003031>

Apêndice A - Variáveis de Entrada do DoE

As variáveis de entrada do DoE para o primeiro estágio são dadas pelas equações seguintes:

$$X_1 = \frac{P_P - \overline{P_P}}{\frac{P_{P+1} - P_{P-1}}{2}} \quad (\text{A.1})$$

$$X_2 = \frac{\varphi - \overline{\varphi}}{\frac{\varphi_{+1} - \varphi_{-1}}{2}} \quad (\text{A.2})$$

$$X_3 = \frac{A - \overline{A}}{\frac{A_{+1} - A_{-1}}{2}} \quad (\text{A.3})$$

$\overline{P_P}$, $\overline{\varphi}$, e $\overline{A}$ representam os pontos centrais, relativamente aos limites impostos, para cada variável independente. Os índices +1 e -1 correspondem aos limites superior e inferior, respetivamente.

As variáveis de entrada do DoE para a análise de dois estágios são dadas pelas equações seguintes:

$$X_4 = \frac{P_{P2} - \overline{P_{P2}}}{\frac{P_{P2+1} - P_{P2-1}}{2}} \quad (\text{A.4})$$

$$X_5 = \frac{\varphi_2 - \overline{\varphi_2}}{\frac{\varphi_{2+1} - \varphi_{2-1}}{2}} \quad (\text{A.5})$$

$$X_6 = \frac{A_2 - \overline{A_2}}{\frac{A_{2+1} - A_{2-1}}{2}} \quad (\text{A.6})$$

Apêndice B - Desenho de Experiências

As corridas realizadas para um estágio de membranas de CMSM, assim como os valores de pureza e recuperação estão apresentadas na Tabela B. 1. A fração de corte calculada para cada corrida foi também apresentada.

Tabela B. 1 - DoE para o primeiro estágio de CMSM.

Corrida	P_p (bar)	φ	A (m ²)	Rec _{CH₄} (%)	Pur _{CH₄} (%)	Θ
1	1	20	2000	89,1	99,6	0,420
2	1	12,5	1025	96,9	91,7	0,131
3	0,2	20	2000	98,1	89,0	0,282
4	0,2	20	50	99,7	65,8	0,012
5	0,6	12,5	2000	96,3	93,1	0,328
6	0,2	12,5	1025	99,5	73,7	0,123
7	0,6	5	1025	99,4	70,7	0,086
8	0,6	12,5	50	99,9	66,3	0,021
9	1	20	50	99,8	68,9	0,059
10	0,6	20	1025	96,9	94,0	0,329
11	1	5	2000	97,8	79,1	0,196
12	0,6	12,5	1025	98,2	86,0	0,258
13	0,2	5	2000	99,6	68,8	0,060
14	1	5	50	100	65,5	0,008
15	0,2	5	50	100	65,1	0,002
16	0,6	12,5	1025	98,2	86,0	0,258

As corridas realizadas para um estágio de membranas de PA, assim como os valores de pureza e recuperação estão apresentadas na Tabela B. 2

Tabela B. 2 - DoE para o primeiro estágio de PA.

Corrida	P_p (bar)	φ	A (m ²)	Rec _{CH₄} (%)	Pur _{CH₄} (%)
1	0,6	5	1025	99,0	68,5
2	0,6	12,5	2000	94,0	87,7
3	1	20	2000	81,8	99,3
4	1	5	2000	96,5	75,2
5	0,6	12,5	1025	97,1	78,7
6	0,6	20	1025	95,1	87,0
7	0,2	20	2000	97,0	80,7
8	0,6	12,5	50	99,9	65,7
9	0,6	12,5	1025	97,1	78,7
10	1	12,5	1025	95,0	85,4
11	0,2	12,5	1025	99,1	69,9
12	0,2	5	50	100	65,0
13	0,2	20	50	99,6	65,4
14	0,2	5	2000	99,3	67,3
15	1	5	50	99,9	65,3
16	1	20	50	99,4	67,1

As corridas realizadas para os dois estágios de membranas de CMSM, assim como os valores de pureza e recuperação estão apresentadas na Tabela B. 3.

Tabela B. 3 - DoE para os dois estágios de CMSM.

Corrida	P_{F_1} (bar)	A_1 (m ²)	P_{P_2} (bar)	φ_2	A_2 (m ²)	Rec _{CH₄} (%)	Pur _{CH₄} (%)
1	12,5	2000	1	5	50	100	67,4
2	12,5	1025	0,2	15	750	99,9	91,6
3	12,5	2000	0,2	5	750	100	72,4
4	12,5	1025	1	15	50	100	74,0
5	12,5	2000	0,2	15	50	100	66,7
6	16,25	2000	0,6	10	400	99,8	93,1
7	16,25	1512,5	0,6	10	400	99,8	94,5
8	20	1025	1	15	750	99,5	97,6
9	16,25	1512,5	0,6	15	400	99,5	97,7
10	16,25	1025	0,6	10	400	99,8	94,6
11	16,25	1512,5	0,6	10	750	99,3	97,8
12	12,5	2000	1	15	750	99,5	91,3
13	20	1025	1	5	50	100	67,4
14	12,5	1025	0,2	5	50	100	65,5
15	20	2000	0,2	5	50	100	65,4
16	20	2000	1	5	750	99,6	95,7
17	20	1512,5	0,6	10	400	99,8	93,6
18	16,25	1512,5	1	10	400	99,4	97,6
19	20	2000	0,2	15	750	99,8	91,4
20	12,5	1025	1	5	750	99,6	95,7
21	20	1025	0,2	15	50	100	66,7
22	16,25	1512,5	0,6	10	400	99,8	94,5
23	16,25	1512,5	0,6	5	400	100	77,4
24	16,25	1512,5	0,6	10	50	100	68,3
25	12,5	1512,5	0,6	10	400	99,8	93,9

26	16,25	1512,5	0,2	10	400	100	74,3
27	20	2000	1	15	50	99,9	73,3
28	20	1025	0,2	5	750	100	72,6

As corridas realizadas para os dois estágios de membranas de CMSM, assim como os valores de pureza e recuperação estão apresentadas na Tabela B. 4

Tabela B. 4 - DoE para os dois estágios de PA.

Corrida	P_{F_1} (bar)	A_1 (m ²)	P_{P_2} (bar)	φ_2	A_2 (m ²)	Rec _{CH₄} (%)	Pur _{CH₄} (%)
1	15	2000	1	5	200	98,9	92,7
2	15	1350	0,2	15	2000	98,0	96,6
3	17,5	1675	0,6	10	1100	96,0	97,2
4	15	1350	1	15	200	97,7	96,9
5	17,5	1350	0,6	10	1100	99,2	90,8
6	15	1350	0,2	5	200	100	65,5
7	20	2000	1	15	200	98,5	74,1
8	20	2000	0,2	5	200	99,2	90,0
9	17,5	1675	1	10	1100	98,5	96,2
10	15	2000	0,2	15	200	100	66,9
11	20	1350	0,2	5	2000	99,8	73,1
12	15	1675	0,6	10	1100	99,8	76,2
13	15	2000	0,2	5	2000	99,3	91,7
14	17,5	2000	0,6	10	1100	99,2	90,4
15	20	2000	1	5	2000	98,2	96,7
16	17,5	1675	0,6	10	1100	99,9	67,2
17	20	1350	1	15	2000	99,2	90,0
18	17,5	1675	0,6	15	1100	99,8	70,4
19	15	1350	1	5	2000	100	65,4
20	20	2000	0,2	15	2000	99,2	88,0
21	20	1350	1	5	200	98,8	89,2

22	17,5	1675	0,6	10	2000	99,8	74,1
23	15	2000	1	15	2000	95,9	97,2
24	20	1675	0,6	10	1100	99,9	68,6
25	20	1350	0,2	15	200	99,8	74,4
26	17,5	1675	0,6	10	200	99,7	74,8
27	17,5	1675	0,6	5	1100	99,9	67,3
28	17,5	1675	0,2	10	1100	99,9	66,9