

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

**BENEFICIAMENTO DE BIOGÁS VIA ABSORÇÃO COM ÁGUA
PRESSURIZADA: UM ESTUDO DOS PARÂMETROS DE
OPERAÇÃO E DE PROJETO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

RODOLFO DANIEL SECCHI

**PORTO ALEGRE, RS
2019**

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

**BENEFICIAMENTO DE BIOGÁS VIA ABSORÇÃO COM ÁGUA
PRESSURIZADA: UM ESTUDO DOS PARÂMETROS DE
OPERAÇÃO E DE PROJETO**

RODOLFO DANIEL SECCHI

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

Orientador:
Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares

PORTO ALEGRE, RS
2019

Daniel Secchi, Rodolfo.

Beneficiamento de biogás via absorção com água pressurizada: um estudo dos parâmetros de operação e de projeto / Rodolfo Daniel Secchi. -- 2019.

55 f.

Orientador: Dr. Rafael de Pelegrini Soares

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

Biogás, absorção com água, modelagem, Lei de Henry, solubilidade I. Um, Nome O., orient. II. Título.

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de agradecer a Universidade Federal do Rio Grande do Sul por proporcionar um ensino de alto nível e pelo empenho dos professores que contribuíram no meu desenvolvimento intelectual e profissional durante a graduação.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares, por todo apoio, paciência, ensinamento e disponibilidade. Aprendi bastante não somente com a realização deste trabalho como também em todas as disciplinas ministradas, muito obrigado por tudo.

Agradeço à minha mãe, Helena Maria Daniel Secchi, por toda a atenção, apoio, persistência e paciência comigo. A senhora sempre foi uma pessoa muito forte e determinada, vou levar isso para a minha vida inteira. Muito obrigado pelos conselhos, broncas e todos os esforços para me tornar uma melhor pessoa todos os dias. Entendo o quanto é difícil estarmos distantes um do outro e espero que possamos estar mais em contato nos próximos anos.

Agradeço ao meu pai, José Antonio Secchi (in memoriam), por todo o ensinamento passado ao longo da minha infância e adolescência, obrigado por todo o esforço que tanto o senhor quanto a mãe dispenderam para me proporcionar as melhores condições de vida e de estudo, se abstendo de muitas vezes atingir objetivos de interesse próprio em prol do meu futuro. Gostaria muito que o senhor estivesse presente neste momento da minha vida.

Agradeço aos meus amigos, não só aqueles que me acompanham desde a infância, como também aqueles que obtive durante o curso, por me proporcionar experiências incríveis, sejam positivas ou negativas, que me ajudaram a me tornar o indivíduo que eu sou atualmente. Vou levar para a minha vida inteira todos esses momentos.

Resumo

A energia é a força motriz do desenvolvimento humano, desde a pré-história até a atualidade várias fontes de energia passaram a ser utilizadas pela humanidade. O biogás tornou-se notório devido a crises energéticas que induziram o aumento no consumo dele. O presente trabalho visa estudar um dos principais métodos utilizados no beneficiamento do biogás: a absorção com água pressurizada. O objetivo principal do trabalho é correlacionar as variáveis de maior importância durante operação frente à modificações em parâmetros de processo e de projeto, explicitando o porquê cada uma das variáveis exibiu determinado desempenho. De início, o trabalho contextualiza tópicos pertinentes ao biogás e ao processo de purificação, assim como sintetiza alguns conceitos do modelo termodinâmico utilizado e da lei de Henry; prosseguindo com a determinação do modelo termodinâmico mais adequado e a modelagem processo de separação com suas devidas considerações; finalizando com a exibição de resultados e a explicitação do comportamento de cada parâmetro modificado. A simulação do processo foi realizada utilizando o software iiSE. Cinco parâmetros foram estudados: o número de estágios teóricos, composição do biogás, variação de vazão da água de processo, a pressão interna da coluna de absorção, a temperatura de entrada da coluna de absorção. E cinco variáveis de processo analisadas: frações molares de metano e dióxido de carbono no produto de topo da coluna de absorção, porcentagem de dióxido de carbono e de ácido sulfídrico removidos da corrente de biogás e perda de metano devido solubilização.

Palavras-chave: Biogás, absorção com água, modelagem, Lei de Henry, solubilidade

Sumário

| | |
|--|-------------|
| Lista de Figuras | ix |
| Lista de Tabelas | x |
| Lista de Símbolos | xiii |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Revisão Bibliográfica e Conceitos Fundamentais | 3 |
| 2.1 Biogás | 3 |
| 2.1.1 Histórico | 4 |
| 2.1.2 Formação | 4 |
| 2.1.3 Composição | 5 |
| 2.1.4 Aplicações | 6 |
| 2.2 Tratamento de biogás | 7 |
| 2.2.1 Absorção com água sob alta pressão | 8 |
| 2.3 Modelos Termodinâmicos para cálculos de Solubilidade | 10 |
| 2.3.1 Lei de Henry | 10 |
| 2.3.2 Equações Cúbicas de estado | 11 |
| 2.3.3 Regra de mistura | 12 |
| 2.3.4 Energia de Gibbs de excesso | 13 |
| 2.4 iiSE | 13 |
| 3 Metodologia | 15 |
| 3.1 Escolha do Modelo Termodinâmico | 15 |
| 3.2 Simulação do processo | 18 |
| 4 Resultados e Discussão | 25 |
| 4.1 Número de pratos teóricos | 25 |
| 4.2 Vazão da água de entrada da coluna de absorção | 27 |
| 4.3 Composição do biogás | 28 |
| 4.4 Pressão interna da coluna absorvedora | 30 |
| 4.5 Temperatura de entrada na coluna absorvedora | 32 |
| 5 Conclusões e Trabalhos Futuros | 35 |
| 5.1 Conclusões | 35 |

Lista de Figuras

| | | |
|------------|--|----|
| Figura 2.1 | Fluxograma do processo de lavagem com água pressurizada. | 9 |
| Figura 3.1 | Fluxograma de um vaso de flash para determinação das equações termodinâmicas. | 16 |
| Figura 3.2 | Comparação de dados experimentais e parâmetros preditivos da solubilidade de (a) CH ₄ (CHAPOY et al., 2004a), (MAO et al., 2011); (b) CO ₂ (LIDE, 2003), (CARROLL et al., 1991); (c) H ₂ S (DUAN et al., 2007), (BURGESS; GERMANN, 1969); (d) N ₂ (CHAPOY et al., 2004b), (SMITH et al., 1962); (e) O ₂ (GENG; DUAN, 2010). | 17 |
| Figura 3.3 | Seleção dos componentes constituintes do processo. | 19 |
| Figura 3.4 | Diagrama completo do processo. | 23 |
| Figura 4.1 | Influência do número de estágios para (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) m_{CO_2} , (d) $y_{CO_2,PP}$, (e) m_{H_2S} | 26 |
| Figura 4.2 | Influência da variação da vazão de água total (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) $y_{CO_2,PP}$, (d) m_{CO_2} | 28 |
| Figura 4.3 | Influência da composição do biogás (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) $y_{CO_2,PP}$, (d) m_{CO_2} | 29 |
| Figura 4.4 | Influência da variação da pressão interna da coluna absorvedora para (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) m_{CO_2} , (d) $y_{CO_2,PP}$, (e) m_{H_2S} | 31 |
| Figura 4.5 | Influência da variação de temperatura na entrada da coluna de absorção para (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) m_{CO_2} , (d) $y_{CO_2,PP}$, (e) m_{H_2S} | 33 |
| Figura 5.1 | Resultados obtidos no estudo do processo. | 36 |

Lista de Tabelas

| | | |
|------------|---|----|
| Tabela 2.1 | Composição média do biogás (PERSSON, 2006), (FRARE et al., 2009). | 6 |
| Tabela 2.2 | Constantes de Henry em água para as componentes presentes no biogás (adaptado de (SANDER, 2015))..... | 10 |
| Tabela 3.1 | Modelos termodinâmicos para predição da solubilidade..... | 16 |
| Tabela 3.2 | Especificação das variáveis disponíveis da fonte de alimentação de biogás bruto. | 19 |
| Tabela 3.3 | Especificação das variáveis disponíveis do primeiro e segundo compressores e primeiro e segundo condensadores. | 20 |
| Tabela 3.4 | Especificação das variáveis disponíveis da fonte de alimentação de água fresca do misturador de correntes de água e da bomba centrífuga. | 20 |
| Tabela 3.5 | Especificação das variáveis disponíveis da coluna de absorção. | 21 |
| Tabela 3.6 | Especificação das variáveis disponíveis do terceiro condensador..... | 21 |
| Tabela 3.7 | Especificação das variáveis disponíveis da coluna de dessorção..... | 22 |
| Tabela 3.8 | Especificação das variáveis disponíveis para o divisor de correntes de processos. | 22 |
| Tabela 4.1 | Fração molar da corrente de biogás bruto..... | 28 |

Lista de Símbolos

| | | |
|------------|--|------------------------------------|
| a | Parâmetro atrativo | $\text{m}^3 * \text{bar/mol}$ |
| a_{mn} | Parâmetro de interação de grupos para os grupos m e n | – |
| b | Parâmetro repulsivo | m^3/mol |
| b_{mn} | Parâmetro de interação de grupos para os grupos m e n | T^{-1} |
| $c_{1,i}$ | Constante do parâmetro α | – |
| $c_{2,i}$ | Constante do parâmetro α | – |
| $c_{3,i}$ | Constante do parâmetro α | – |
| c_{mn} | Parâmetro de interação de grupos para os grupos m e n | T^{-2} |
| F_w | Vazão mássica | kg/s |
| g_0^E | Energia livre de Gibbs de excesso no estado padrão | J/mol |
| K_i | Constante de Henry | bar |
| m_{CH_4} | Relação entre massa de CH_4 dissolvido sobre massa total CH_4 na alimentação | % |
| m_{CO_2} | Relação entre massa de CO_2 no Produto Secundário sobre massa total CO_2 na alimentação | % |
| m_{H_2S} | Relação entre massa de H_2S dissolvido sobre massa total H_2S na alimentação | % |
| P | Pressão absoluta | bar |
| P_c | Pressão crítica | bar |
| p_i | Pressão de vapor | bar |
| R | Constante universal dos gases | $\text{J}/(\text{mol} * \text{K})$ |
| T | Temperatura absoluta | K |

| | | |
|-------|---------------------------------------|---------------------|
| T_c | Temperatura crítica | K |
| T_r | Temperatura reduzida | K |
| u | Relação entre volume molar e covolume | – |
| v | Volume molar | m ³ /mol |
| w_i | Fração mássica | bar |
| x_i | Fração molar líquida | – |
| y_i | Fração molar gasosa | – |

Letras Gregas

| | | |
|-------------|--|---|
| α | Parâmetro de correção dependente da temperatura | – |
| Δ | Operador de variação | – |
| η | Eficiência | – |
| ω | Fator acêntrico | – |
| φ_i | Fração de saída | – |
| ψ_i | Parâmetro relacionado às interações intermoleculares | – |

Sobrescritos

| | |
|---|------------------------|
| E | Propriedade em excesso |
|---|------------------------|

Siglas

| | |
|------|---|
| AA | Ar atmosférico |
| AR | Água de reposição ou água demake-up |
| BB | Biogás bruto |
| iiSE | <i>Industrial Integrated Simulation Environment</i> |
| ise | Isentrópico |
| MHV1 | <i>Modified Huron-Vidal 1</i> |
| PL | Perda de líquido |

| | |
|--------------|---|
| PP | Produto Primário |
| PR | <i>Peng-Robinson</i> |
| PS | Produto Secundário |
| PSRK | <i>Predictive Soave-Redlick-Kwong</i> |
| RK | <i>Redlick-Kwong</i> |
| SCMR | <i>Self-consistent mixing rule</i> |
| SRK | <i>Soave-Redlick-Kwong</i> |
| SRK-MC | <i>Soave-Redlick-Kwong com constantes de Mathias-Copeman</i> |
| UMR | <i>Universal mixing rule</i> |
| UNIFAC(Do) | <i>Universal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients (Dortmund)</i> |
| UNIFAC(PSRK) | <i>Universal quasi-chemical Functional-group Activity Coefficients (Predictive Soave-Redlich-Kwong)</i> |
| UNIQUAC | <i>Universal QUAsi-Chemical</i> |
| vdW | <i>van der Waals</i> |

Capítulo 1

Introdução

A energia exerce, desde a descoberta e domínio do fogo, papel primordial no desenvolvimento da qualidade de vida da população mundial. Essa melhoria na vida das pessoas é diretamente proporcional à oferta desse insumo, por isso é de grande interesse que a disponibilidade de energia seja sempre abundante e tenha o menor custo possível. Várias fontes energéticas passaram a ser utilizadas em larga escala, inicialmente as energias não-renováveis, nas duas primeiras revoluções industriais. Energias renováveis se tornaram relevantes na terceira revolução industrial, devido a crises energéticas cíclicas e o crescente interesse populacional na sustentabilidade energética. O presente trabalho está relacionado ao biogás, que se trata de uma fonte energética renovável.

O biogás é gerado a partir de decomposição de matéria orgânica, mediante atuação de bactérias anaeróbias. Esse gás apresenta características caloríficas interessantes, desde que a concentração de metano seja suficientemente alta. Porém, nem todo o biogás produzido pode ser utilizado diretamente, sendo necessária a remoção de contaminantes desse gás.

Um dos principais métodos físico-químicos de enriquecimento de biogás é o de lavagem com água sob alta pressão que visa dissolver tanto o dióxido de carbono como o ácido sulfídrico em água, principais contaminantes do biogás, tornando a corrente de produto rica em metano. Entretanto, esse método possui poucos dados consistentes de operação e de projeto.

Em virtude das informações até aqui apresentadas, este trabalho tem o intuito

de estudar o comportamento de determinadas variáveis de interesse frente à alteração dos parâmetros de projeto e de processo. A fim de atingir este propósito, serão conceituados tópicos relacionados ao biogás, ao método de separação e ao princípio governante, além de ferramentas necessárias para realizar o estudo; retratar-se-á como o processo de lavagem com água pressurizada foi modelado e quais foram as considerações; haverá exposição e explicitação dos resultados obtidos durante alteração de parâmetros de processo e de projeto desse método de separação. Este presente trabalho tratar-se-á de uma pesquisa aplicada, de natureza descritiva, utilizando o software de simulação e otimização de processos químicos de nome iiSE, *Industrial Integrated Simulation Environment*, como fonte de pesquisa. Os resultados serão expostos de maneira qualitativa e quantitativa.

O trabalho está dividido em 5 capítulos. O Capítulo 1, trata-se desta introdução. O Capítulo 2, Revisão Bibliográfica, inicia-se com conceitos relacionados biogás, abordando definição, histórico, processo de decomposição, aplicações e os métodos de purificação mais conhecidos e finalizando com os modelos termodinâmicos utilizados na simulação e a lei de Henry. No Capítulo 3, Metodologia, está relacionado com a escolha das equações termodinâmicas e a modelagem da simulação do processo em questão. No Capítulo 4, Resultado e Discussões, foi interpretado e explanado o comportamento de variáveis de interesse frente a alteração de parâmetros como número de estágios, vazão total de água, composição do biogás, pressão interna e a temperatura de entrada da coluna absorvedora. O Capítulo 5, Conclusão, contém as considerações finais deste estudo.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica e Conceitos Fundamentais

Este capítulo está dividido em 4 tópicos. O primeiro aborda conceitos relativos ao biogás, subdividido em definição, histórico, formação, composição e aplicações. O segundo descreve os principais métodos de beneficiamento de biogás e aborda mais detalhadamente sobre o processo de purificação utilizado neste trabalho. O terceiro tópico está relacionado com as equações termodinâmicas que serão utilizadas na simulação. Finalizando, o quarto tópico expõe o software utilizado e uma breve descrição dele.

2.1 Biogás

Biogás é um combustível renovável que é gerado pela ação de bactérias anaeróbicas que promovem a decomposição de matéria orgânica em ambientes com ausência de oxigênio. As principais fontes de matéria orgânica são as estações de tratamento de esgoto, resíduos sólidos urbanos e resíduos agrossilvopastoris (SILVEIRA et al., 2015). Trata-se de um gás com potencial energético relativamente alto uma vez que o metano, devido ao grande poder calorífico inferior, é um dos seus principais constituintes (LOBATO, 2011).

2.1.1 Histórico

Os primeiros indícios históricos indicam que o biogás foi utilizado para aquecer a água de banho na Assíria durante o século 10 a.C., a fermentação de biogás também foi usada na China no século X a. C. (HE, 2010). Na Europa, no século V, alemães que moravam próximos ao rio Elba utilizavam gases oriundos de um pântano para cozinhar. No século XVII, Jan Baptista Van Helmont deu grande contribuição ao início dos estudos pois descobriu que gases inflamáveis poderiam ser gerados a partir de matéria orgânica em decomposição. Já no final do século XVIII, Alessandro Volta demonstrou que havia relação entre quantidade de matéria orgânica em deposição e quantidade de biogás gerado (CHASNYK et al., 2015).

As primeiras tentativas de aproveitar o biogás foram realizadas na Nova Zelândia, 1840, e na Índia, em 1859, onde foram construídos os primeiros digestores. Entre 1885 e 1895, em Exeter, Inglaterra, Donald Cameron projetou uma planta que recuperava biogás da rede de esgoto e foi utilizado para iluminação pública da cidade (BRAKEL, 1980). Na década de 1970, devido aos altos preços do petróleo, aumentaram o número de pesquisas relacionadas em busca de novas fontes alternativas de energia, que nos conduziram ao estágio atual (BOND; TEMPLETON, 2011).

2.1.2 Formação

A seguinte seção foi baseada em Fernandes (2016). A formação do biogás se dá a partir de carboidratos, proteínas e gorduras presentes na matéria orgânica a ser decomposta, que necessita cinco etapas de reações para obter os compostos constituintes do biogás:

- Hidrólise: realizada por bactérias fermentativas, nessa etapa grandes moléculas com complexas estruturas são quebradas em pequenas moléculas de estrutura simples, solúveis em água. Carboidratos transformam-se em açúcares e monômeros, proteínas em aminoácidos e lipídios em ácidos graxos.
- Acidogênese: realizada também pelas mesmas bactérias da etapa de solubilização, a partir dessas pequenas moléculas orgânicas simples são gerados

ácidos orgânicos de cadeia pequena como propionato, butirato, e outros compostos como dióxido de carbono, ácido sulfídrico, hidrogênio gasoso, etanol, amônia.

- Acetogênese: há dois grupos de bactérias acetogênicas que são as responsáveis por essa etapa. As bactérias acetogênicas consumidoras de hidrogênio produzem acetato a partir de dióxido de carbono e hidrogênio gasoso; já as bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio geram acetato mediante utilização dos ácidos orgânicos.
- Metanogênese: dois grupos de bactérias metanogênicas atuantes nessa etapa de produção de metano: as bactérias metanogênicas acetoclásticas produzem a partir do acetato e as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas a partir do dióxido de carbono e hidrogênio gasoso.
- Sulfetogênese: consumada por bactérias redutoras, que utilizam compostos sulfurados, como sulfato e sulfito, para oxidar compostos orgânicos simples, gerando ácido sulfídrico e dióxido de carbono .

2.1.3 Composição

Os principais componentes presentes no biogás são o metano e o dióxido de carbono, tendo ainda a presença de alguns componentes como sulfeto de hidrogênio, oxigênio gasoso, nitrogênio gasoso e água. As concentrações de sulfeto de hidrogênio e de hidrogênio gasoso devem ser baixas pois, para o primeiro, mesmo nessas condições, há a possibilidade de inibir a formação de biogás, além de apresentar características corrosivas em contato com água; já o segundo, em altas concentrações, provoca corrosões em equipamentos durante produção e utilização (FRIEHE et al., 2010).

O potencial energético do biogás dependerá da quantidade de metano presente, devido ao seu alto poder calorífico inferior, comparável ao gás natural. A Tabela 2.1 informa as composições médias de cada componente presente no biogás:

Podem haver ainda contaminantes como compostos halogenados, siloxanos e amônia. Compostos halogenados, como tetracloreto de carbono, clorobenzeno, cloro-

TABELA 2.1. Composição média do biogás (PERSSON, 2006), (FRARE et al., 2009).

| Componente | Concentração | Unidade |
|-----------------------|--------------|---------|
| Metano | 50-70 | % vol |
| Dióxido de carbono | 30-45 | % vol |
| Água | 2-7 | % vol |
| Sulfeto de hidrogênio | 20-20000 | ppm |
| Oxigênio | < 2 | % vol |
| Nitrogênio | < 2 | % vol |
| Hidrogênio | < 1 | % vol |

fórmio e trifluormetano, podem ser gerados em processos de decomposição de matéria orgânica em aterros. Tratam-se de compostos altamente corrosivos, principalmente na presença de água. Siloxanos podem ser gerados em aterros sanitários e em lodo de esgoto, são também responsáveis por ocasionar danos severos em caldeiras e motores de combustão. A presença de amônia pode gerar, durante o processo de combustão, a formação de óxidos de nitrogênio que, na presença de água, formam ácido nítrico, extremamente corrosivo (PERSSON, 2006).

2.1.4 Aplicações

A utilização do biogás como fonte energética apresenta relevância econômica e ambiental devido à grande presença de matéria orgânica para digestão disponível diariamente. O biogás com concentração de 60% de metano em volume, apresenta aproximadamente poder calorífico inferior de 21,5 MJ/Nm³; já para 90% de metano, o valor é de 32,3 MJ/Nm³ (NOYOLA et al., 2006). O gás natural apresenta em torno de 35 MJ/Nm³ (International Energy Agency, 2004).

As aplicações do biogás irão depender da concentração de metano presente. Até concentrações próximas a 50%, é possível utilizar em caldeiras a gás e motores a gás (cogeração) para geração de eletricidade para uso local ou venda para distribuidora de energia elétrica. Em concentrações acima de 90%, de biogás pode ser utilizado como combustível veicular e também ser injetado na rede de gás natural, caso respeitem as normas dos órgãos regulamentadores (PERSSON, 2006).

2.2 Tratamento de biogás

O tratamento do biogás visa a remoção de impurezas que reduzem seu poder calorífico inferior, dessa forma, com o aumento da concentração de metano, eleva-se o potencial energético biocombustível em questão, equiparando-se aos combustíveis fósseis largamente utilizados. As principais impurezas são o dióxido de carbono, o sulfeto de hidrogênio e traços de outros componentes (BUDZIANOWSKI; BOIVIN, 2016). Há dois métodos principais para o processamento do biogás: o biológico e o físico-químico.

Para o método biológico, estudos demonstram que determinadas microalgas, como a *Chlorella* sp., conseguem remover boa parte do dióxido de carbono do biogás (ABATZOGLOU et al., 2008). Os processos biológicos são amplamente utilizados para remoção do sulfeto de hidrogênio e um desses é a dessulfurização por micro-aeração em que bactérias sulfurosas reagem com o substrato e oxigênio, formando enxofre elementar e sulfatos (ANDRIANI et al., 2013).

Há quatro principais tecnologias baseadas em processos físico-químicos: absorção, adsorção, separação por membrana e criogênico. A seguir será apresentado um breve resumo do princípio de funcionamento de cada um, finalizando com uma descrição mais detalhada do método utilizado neste trabalho.

O processo de separação criogênica tem a função de separar o metano do dióxido de carbono em uma coluna de destilação, em temperaturas abaixo de zero. O biogás bruto passa por uma série de compressores e trocadores, para entrar na coluna sob altas pressões e baixíssimas temperaturas, respeitando as condições de operação do processo. Dessa forma, metano com alta pureza sairá, na forma de vapor, pelo topo da coluna e o dióxido de carbono será removido pelo fundo da coluna, em estado líquido (YOUSEF et al., 2016).

A separação por membranas está baseada na velocidade de difusão dos gases para elevar a concentração de metano no biogás. Este deve passar por um pré-tratamento para remoção de água e de sulfeto de hidrogênio, então deve ser comprimido sob altas pressões a fim de entrar em contato com as membranas, que podem ter

de um a três estágios. Essas membranas são construídas com material de alta permeabilidade para o dióxido de carbono e água, permitindo a passagem desses e retendo o metano (BASU et al., 2010).

O processo de separação por adsorção utiliza materiais altamente porosos que possuem características de retenção de determinados componentes e a passagem de outros. Os agentes adsorventes mais utilizados são carvões ativados, adsorventes poliméricos, zeólitos naturais e sintéticos. Esse agente adsorvente fica alocado no leito da coluna de adsorção, onde o biogás pressurizado entra em contato com essa superfície, ocorrendo a retenção do dióxido de carbono. Após certo período de tempo, a coluna estará saturada de dióxido de carbono, sendo necessário efetuar uma despressurização, ou aumentar a temperatura, a fim de torna-la novamente apta à purificação do biogás(ANDRIANI et al., 2013).

O processo de enriquecimento via absorção tem como princípio a solubilidade dos gases em um determinado solvente. O processo ocorre em uma coluna de absorção em que o solvente entra pelo topo da coluna enquanto o biogás entra em contracorrente pelo fundo dela. Para colunas pressurizadas, o solvente utilizado pode ser a água ou solvente orgânico, como polietilenoglicol, sendo necessária uma menor quantidade desse último se comparado ao primeiro para atingir as mesmas especificações. Além disso, pode-se utilizar aminas como solvente, que não só solubilizam, bem como reagem quimicamente com o dióxido de carbono, tornando o processo mais rápido e podendo realizá-lo sob baixas pressões (PETERSSON et al., 2009).

2.2.1 Absorção com água sob alta pressão

O método de absorção com água sob alta pressão, ou comumente chamado de lavagem com água pressurizada, baseia-se na diferença de solubilidade do carbono dióxido e do ácido sulfídrico em relação ao metano nesse solvente. A solubilização é realizada em uma coluna de absorção, sob pressão interna entre 6 a 10 bar e temperatura ambiente. Esses dois parâmetros apresentam influência considerável na pureza do biogás obtido (BAUER et al., 2013).

A água utilizada para remoção do dióxido de carbono em plantas químicas com

tal tecnologia é recirculada. Por isso, necessita-se de uma coluna de dessorção para remoção do dióxido de carbono e metano da água do processo. Esses compostos são dessorvidos da água mediante utilização de ar atmosférico aquecido à pressão ambiente. Em plantas químicas que não possuem reciclo, o consumo de água de processo pode ser até 100 vezes maior (STARR et al., 2012).

Entre as duas colunas há um vaso de flash, com pressão interna de 3 bar, com a função de recuperar grande parte do metano que solubiliza-se em água na coluna de absorção. O gás com grande quantidade metano retorna para o início do processo (BAUER et al., 2013).

O único inconveniente em relação a esse método de separação é que a concentração de ácido sulfídrico deve ser baixa, necessitando um pré-tratamento, visto que, devido a etapa dessorção, parte do oxigênio gasoso solubiliza-se na água e, ao retornar para a coluna de absorção, pode ocorrer a oxidação do sulfeto de hidrogênio, gerando ácido sulfúrico, provocando sérios danos aos equipamentos (BAUER et al., 2013). Na Figura 2.1 está demonstrado o fluxograma do processo:

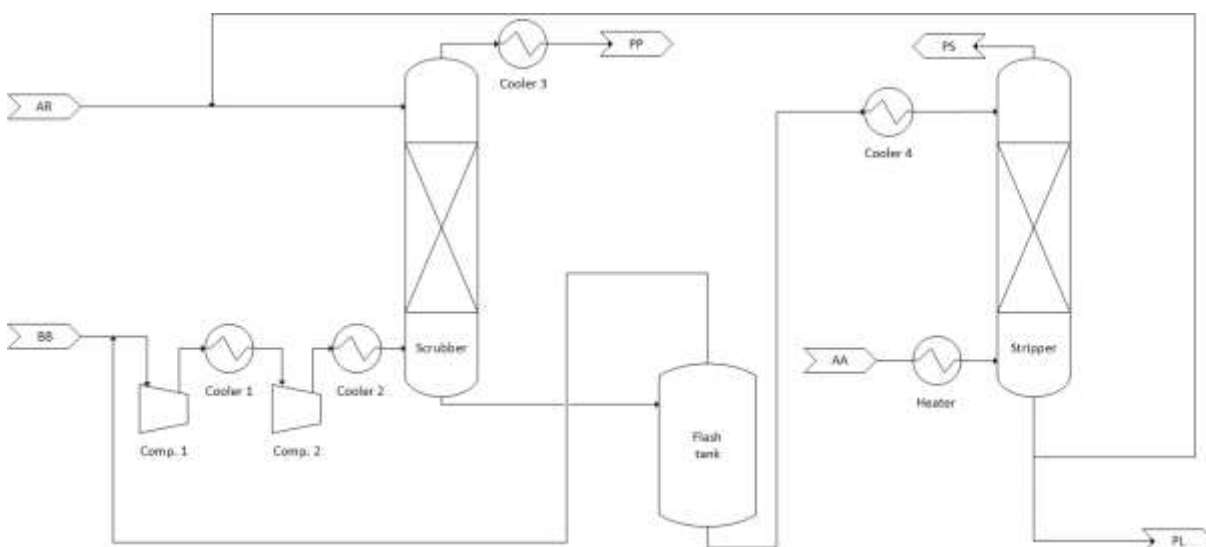


FIGURA 2.1. Fluxograma do processo de lavagem com água pressurizada.

2.3 Modelos Termodinâmicos para cálculos de Solubilidade

2.3.1 Lei de Henry

A Lei de Henry foi constituída após a realização de estudos relacionados à solubilidade de gases em água, para diferentes pressões e diferentes temperaturas, por Henry (1803). O estudo concluiu que, para um dado sistema, quando aumenta sua pressão, aumenta-se a solubilidade do gás; quando aumenta-se a temperatura, diminui-se a solubilidade do gás (SANDER, 2015).

A relação matemática para Lei de Henry é dada pela seguinte equação:

$$p_i = K_i x_i \quad (2.1)$$

em que p_i é a pressão parcial de vapor de um dado componente, K_i é a constante de Henry de um determinado componente, e x_i é a fração molar de determinado componente.

A Tabela 2.2 informa as constantes de Henry em água na temperatura de 25 °C para os componentes do biogás.

TABELA 2.2. Constantes de Henry em água para as componentes presentes no biogás (adaptado de (SANDER, 2015)).

| Componente | Constante de Henry (mol/(m ³ * Pa)) |
|-----------------------|--|
| Metano | $1,4 \cdot 10^{-5}$ |
| Dióxido de carbono | $3,4 \cdot 10^{-4}$ |
| Sulfeto de hidrogênio | $1,0 \cdot 10^{-3}$ |
| Oxigênio | $1,3 \cdot 10^{-5}$ |
| Nitrogênio | $6,4 \cdot 10^{-6}$ |

Comparando o dióxido de carbono com o metano, verifica-se que a constante de Henry para o primeiro é quase 25 vezes maior do que a do segundo, ou seja, a solubilidade do dióxido de carbono é muito maior do que a do metano. Já a solubilidade do ácido sulfídrico é em torno de 70 vezes maior.

Os próximos subtópicos estão em grande parte baseados em Koretsky (2012) e Ghosh e Duan (1999).

2.3.2 Equações Cúbicas de estado

Gases sob altas pressões e baixas temperaturas são considerados não ideais. Equações cúbicas de estado partem da premissa de que o desvio da idealidade está relacionado com forças intermoleculares atrativas e repulsivas, que irão influenciar consideravelmente o comportamento do gás. Por isso, foram incorporadas correções na equação dos gases ideais para prever esses comportamentos. Várias equações de estado cúbicas foram propostas alterando esses parâmetros, desde van der Waals (vdW), Redlich-Kwong (RK), até Peng-Robison (PR), Soave-Redlich-Kwong (SRK), Predictive-Soave-Redlich-Kwong (PSRK), Soave-Redlich-Kwong-Mathias-Copeman (SRK-MC).

Quando um gás contém mais de um componente, é necessário que toda equação de estado seja combinada com uma regra de mistura para calcular o comportamento da mistura. E essas regras de mistura, quando vinculam a energia de Gibbs em excesso, podem tornar a equação de estado precisa para os cálculos de equilíbrio líquido-vapor sob altas pressões e temperaturas.

A equação cúbica de estado escolhida para a realização desse estudo foi a SRK-MC, conforme será demonstrado posteriormente. A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong com Mathias-Copeman (HORSTMANN et al., 2005), é dada por:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a(T)}{v(v - b)} \quad (2.2)$$

na qual P , pressão do gás, R , constante universal dos gases, v , volume molar, a , parâmetros relativo às forças de atração, e b , parâmetro relativo às forças de repulsão (covolume). Os parâmetros atrativo e repulsivo são dados pelas equações:

$$a_{ii}(T) = 0,42748 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \alpha_i(T) \quad (2.3)$$

$$b_i = 0,08664 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (2.4)$$

em que T_c e P_c são a temperatura e pressão críticas de uma dada substância. a é um termo de correção dependente da temperatura. Mathias e Copeman (HORSTMANN et al., 2005) propuseram uma equação para esse termo baseado em dados experimentais:

$$a_i(T) = \left[1 + c_{1,i} \left(1 - \sqrt{\frac{T_r,i}{T_r,i}} \right) + c_{2,i} \left(1 - \frac{T_r,i}{T_r,i} \right)^2 + c_{3,i} \left(1 - \frac{T_r,i}{T_r,i} \right)^3 \right] \quad (2.5)$$

$$c_{1,i} = 0,48 + 1,574w_i - 0,176w_i^2 \quad (2.6)$$

$$c_{2,i} = c_{3,i} = 0 \quad (2.7)$$

em que c_1 , c_2 , c_3 são parâmetros, w_i , fator acêntrico, e T_r , temperatura reduzida.

2.3.3 Regra de mistura

Um gás constituído de duas ou mais substâncias manifesta comportamento distinto quando comparado com um gás de apenas um componente. Por exemplo, não é possível usar a Equação 2.3 ou Equação 2.4 para uma mistura. Sendo preciso definir alguma forma para calcular os parâmetros a e b para uma mistura. Isto é feito via regras de mistura.

As regras de mistura mais comuns são: vdW, PSRK, UMR, MHV1 e SCMR. PSRK é a regra de mistura indicada para a equação de estado SRK-MC, visto que, com essa combinação, é possível prever propriedades termodinâmicas para uma larga faixa de pressão e temperatura, devido ao seu vínculo com a energia de Gibbs de excesso. Os parâmetros a e b são dados pelas seguintes equações:

$$\frac{a(T)}{bRT} = \sum x_i \frac{\bar{a}_i(T)}{b_i RT} + \frac{g^E}{RT} + \frac{\sum x_i \ln \frac{b}{b_i}}{\ln \frac{u+1}{u}} \quad (2.8)$$

$$b = \sum x_i b_i \quad (2.9)$$

em que g_0^E é a energia livre de Gibbs de excesso calculada com o modelo UNIFAC (PSRK), x_i a fração molar de dado componente, e u , relação do volume molar sobre covolume ($u = v/b$) (HORSTMANN et al., 2005).

2.3.4 Energia de Gibbs de excesso

A energia de Gibbs de excesso tem o objetivo de, a partir dela, obter-se o coeficiente de atividade de uma dada substância de uma mistura no estado líquido. O coeficiente de atividade é utilizado na realização de estimações para soluções não ideais. Os modelos vão desde Margules de um parâmetro, passando por UNIQUAC, UNIFAC(Do), UNIFAC(PSRK). O UNIFAC é baseado no UNIQUAC, este utiliza dados empíricos para obter os parâmetros de interações moleculares relativos ao modelo, aquele divide cada molécula em grupos funcionais, com parâmetros especificados, para se calcular as interações moleculares.

O UNIFAC (PSRK) altera um dos termos relativos às interações intermoleculares em que, no modelo original, não era dependente da temperatura. Para o modelo modificado, esse termo apresenta dependência da temperatura, da seguinte forma:

$$\psi_{nm} = \exp \left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T} \right) \quad (2.10)$$

2.4 iiSE

O iiSE, *Industrial Integrated Simulaton Environment*, é um simulador e otimizador de processos químicos de estado estacionário orientado a equações. O software, que conta com um banco de dados termodinâmicos de 1200 componentes, possui duas bibliotecas principais: a *Water Steam*, mais adequada para a simulação de processos relativos a usinas elétricas; e a *Processes Engineering*, para os demais processos

Simuladores orientados a equações consideram que todo o fluxograma construído, para um dado processo, trata-se de um conjunto de equações que podem ser

resolvidas simultaneamente, ao contrário do que ocorre nos simuladores sequenciais modulares. Além de solução numérica mais rápida (quando ocorre convergência), esses simuladores baseados em equações permitem maior liberdade de escolha de parâmetros que serão especificados, sendo necessário apenas que os graus de liberdade sejam completamente preenchidos. (VRTech Industrial Technologies, 2011).

Capítulo 3

Metodologia

A metodologia está dividida em 2 partes. A primeira parte tem a função de esclarecer os motivos que conduziram na escolha das equações termodinâmicas expostas no capítulo anterior. A segunda parte elucida a forma como a simulação do processo foi estruturada. A simulação foi baseada no artigo de Cozma et al. (2014).

3.1 Escolha do Modelo Termodinâmico

Com o objetivo de eleger o modelo termodinâmico mais adequado para prever o comportamento dos componentes no sistema desejado, foram obtidos dados experimentais de solubilidade em água para os cinco principais componentes do biogás: metano, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, oxigênio gasoso e nitrogênio gasoso. Esses dados da literatura foram comparados aos modelos termodinâmicos.

O modelo termodinâmico a ser utilizado na simulação foi obtido mediante um sistema básico com fonte de alimentação, vaso de flash e dois pontos de armazenamento para as correntes de fundo e de topo desse flash, conforme apresentado na Figura 3.1.

A esse sistema foi dado vazão molar de 100 kgmol/h, pressão de 1 bar e temperatura de 25 °C para a fonte de alimentação, bem como a pressão interna do vaso de flash igual a bar. A temperatura do flash foi determinada baseando-se na temperatura utilizada na literatura. Para cada componente foi considerado uma mistura binária equimolar sempre mantendo a água como um dos componentes. Na Tabela 3.1 são

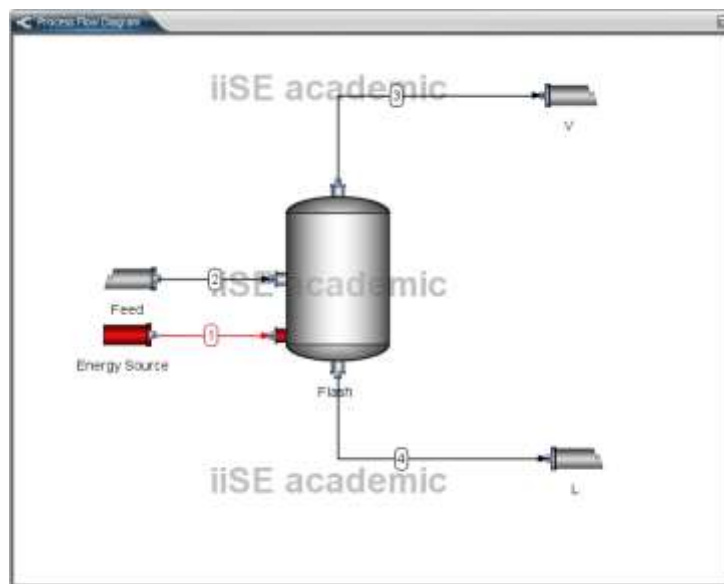


FIGURA 3.1. Fluxograma de um vaso de flash para determinação das equações termodinâmicas.

representados os modelos termodinâmicos comparados:

TABELA 3.1. Modelos termodinâmicos para predição da solubilidade.

| Eq. de Estado | Regra de Mistura | Energia de Gibbs de excesso |
|---------------|------------------|-----------------------------|
| PR | vdW | - |
| SRK | vdW | - |
| SRK-MC | PSRK | UNIFAC (PSRK) |

Para cada um desses modelos, foram gerados estudos variando a pressão interna do flash dentro da faixa apresentada pelos dados obtidos na literatura. A solubilidade de cada componente do biogás em água foi obtida através da fração molar do respectivo componente na corrente de fundo do flash. Os dados da literatura e os resultados obtidos no iiSE foram comparados e estão apresentados na Figura 3.2

Nota-se que o terceiro modelo termodinâmico apresentou a melhor predição possível para os dados obtidos na literatura. Vale frisar a semelhança entre os dados calculados e dados experimentais relacionados ao CH_4 e O_2 , que ficaram bastante próximos ao esperado.

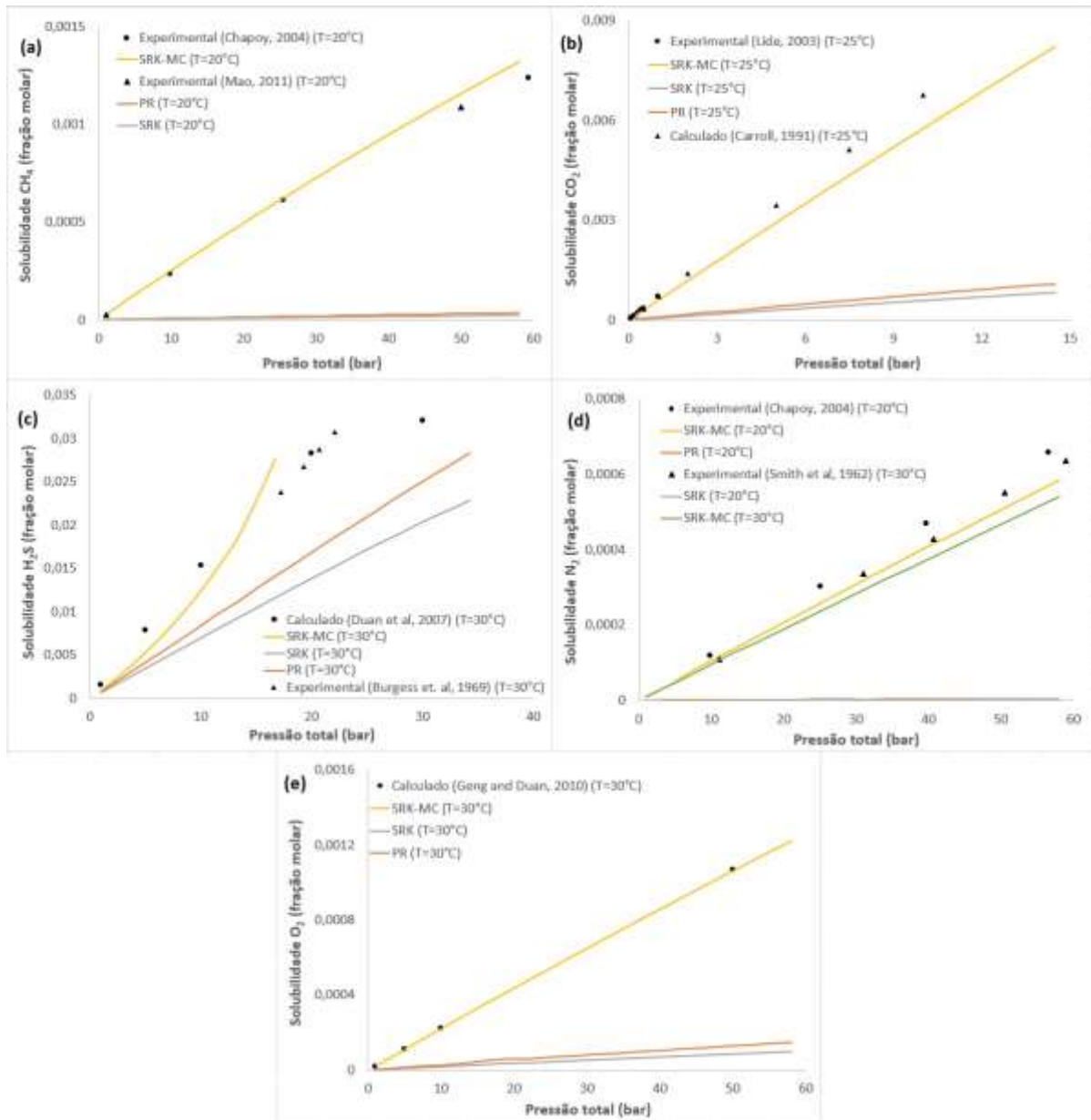


FIGURA 3.2. Comparação de dados experimentais e parâmetros preditivos da solubilidade de (a) CH₄ (CHAPOY et al., 2004a), (MAO et al., 2011); (b) CO₂ (LIDE, 2003), (CARROLL et al., 1991); (c) H₂S (DUAN et al., 2007), (BURGESS; GERMANN, 1969); (d) N₂ (CHAPOY et al., 2004b), (SMITH et al., 1962); (e) O₂ (GENG; DUAN, 2010).

Os outros componentes apresentam certa discrepância entre os compostos: para o N_2 a diferença máxima entre os dados foi aproximadamente 20% na pressão máxima que será utilizada nesse trabalho, 20 bar; para o H_2S também houve diferença em torno de 20%, próximo à pressão máxima de trabalho; para o CO_2 , o comportamento da equação termodinâmica é praticamente igual em pressões abaixo de 1 bar, com o acréscimo da pressão, a diferença aumenta, em 10 bar a diferença é em torno de 10%.

As equações de Peng-Robinson e Soave-Redlich-Kwong em conjunto com a regra de mistura de van der Waals geraram resultados totalmente distintos dos dados experimentais, visto que a regra de mistura de van der Waals não é vinculada a energia livre de Gibbs de excesso, prejudicando os cálculos de equilíbrio líquido-vapor do modelo termodinâmico.

3.2 Simulação do processo

A simulação iniciou-se primeiramente com a adição dos componentes constituintes do biogás, conforme exposto na Figura 3.3.

Prontamente foi adicionado uma fonte de alimentação, Tabela 3.2 , Raw Biogas, com 9 graus de liberdade. Foram dados a vazão mássica, $F_{w, BB}$; temperatura, T_{BB} ; pressão, P_{BB} ; e fração mássica para água ($w_{H_2O, BB}$), metano ($w_{CH_4, BB}$), dióxido de carbono ($w_{CO_2, BB}$), ácido sulfídrico ($w_{H_2S, BB}$), oxigênio gasoso ($w_{O_2, BB}$) e nitrogênio gasoso ($w_{N_2, BB}$), respectivamente.

Prosseguiu-se com adição de dois pares compressor-trocador de calor, conforme Tabela 3.3 a fim de tornar a pressão da corrente de gás apta para a entrada da coluna absorvedora. Este conjunto apresenta 8 graus de liberdade: para os compressores foram dados as pressões de saída, P_{comp} , e as eficiências isentrópicas, $\eta_{ise, comp}$, seguindo dados já pré-estabelecidos; para os trocadores de calor foram informadas a temperatura de saída do biogás, T_{cooler} , e a perda de carga de cada trocador, ΔP_{cooler} .

Após especificar a corrente de entrada de fundo da coluna absorvedora, acrescentou-se uma fonte de alimentação com água fresca e um misturador, a fim de agregar a água fresca com a corrente de água de fundo da coluna de dessorção.

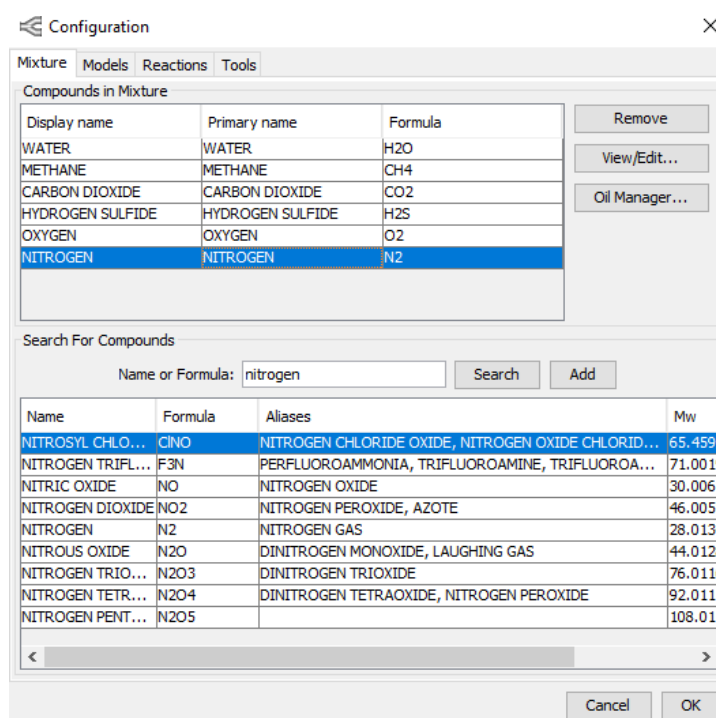


FIGURA 3.3. Seleção dos componentes constituintes do processo.

TABELA 3.2. Especificação das variáveis disponíveis da fonte de alimentação de biogás bruto.

| Variável | Valor | Unidade |
|----------------|-------------|---------|
| $F_{w, BB}$ | 604,558 | kg/h |
| P_{BB} | 1 | bar |
| T_{BB} | 25 | °C |
| $w_{H_2O, BB}$ | 0 | - |
| $w_{CH_4, BB}$ | 0,3554 | - |
| $w_{CO_2, BB}$ | 0,6332 | - |
| $w_{H_2S, BB}$ | 0,000377135 | - |
| $w_{O_2, BB}$ | 0,0059 | - |
| $w_{N_2, BB}$ | 0,0052 | - |

Esse conjunto de equipamentos apresentou 9 graus de liberdade: pressão da água fresca, P_{AR} , temperatura da água fresca, T_{AR} , frações mássicas da corrente para água ($w_{H_2O, AR}$), metano ($w_{CH_4, AR}$), dióxido de carbono ($w_{CO_2, AR}$), ácido sulfídrico ($w_{H_2S, AR}$), gás oxigênio ($w_{O_2, AR}$) e gás nitrogênio ($w_{N_2, AR}$), respectivamente; o ultimo grau de liberdade foi preenchido no misturador, a vazão mássica de água, $F_{w, mixer}$, para que o sistema respeitasse a quantidade de água total requisitada no processo. Antes de

TABELA 3.3. Especificação das variáveis disponíveis do primeiro e segundo compressores e primeiro e segundo condensadores.

| Variável | Valor | Unidade |
|--------------------------|-------|---------|
| $P_{compressor1}$ | 5 | bar |
| $\eta_{ise,compressor1}$ | 0,9 | - |
| $P_{compressor2}$ | 10 | bar |
| $\eta_{ise,compressor2}$ | 0,9 | - |
| $T_{cooler1}$ | 20 | °C |
| $\Delta P_{cooler1}$ | 0 | bar |
| $T_{cooler2}$ | 20 | °C |
| $\Delta P_{cooler2}$ | 0 | bar |

conectar o misturador à coluna absorvedora, adicionou-se uma bomba centrífuga a afim de equalizar a pressão da corrente de entrada com a da coluna, com dois graus de liberdade, pressão de descarga, P_{pump} , e eficiência global, η_{ise} . As variáveis estão representadas na Tabela 3.4

TABELA 3.4. Especificação das variáveis disponíveis da fonte de alimentação de água fresca do misturador de correntes de água e da bomba centrífuga.

| Variável | Valor | Unidade |
|---------------|-------|---------|
| $F_{w,mixer}$ | 84365 | kg/h |
| P_{AR} | 1 | bar |
| T_{AR} | 25 | °C |
| $w_{H_2O,AR}$ | 1 | - |
| $w_{CH_4,AR}$ | 0 | - |
| $w_{CO_2,AR}$ | 0 | - |
| $w_{H_2S,AR}$ | 0 | - |
| $w_{O_2,AR}$ | 0 | - |
| $w_{N_2,AR}$ | 0 | - |
| P_{pump} | 10 | bar |
| η_{ise} | 0,95 | - |

A coluna absorvedora, então, estava apta a ser adicionada. Inicialmente, após a adição da coluna, foi necessário informar o número de estágios teóricos, 7, o número de estágios de alimentação e em quais locais especificados esses estágios de alimentação

seriam posicionadas. A coluna, Tabela 3.5, possuía 2 graus de liberdade: a pressão interna, $P_{scrubber}$, e a perda de carga entre pratos, $\Delta P_{tray,scrubber}$, que foram prontamente especificados.

TABELA 3.5. Especificação das variáveis disponíveis da coluna de absorção.

| Variável | Valor | Unidade |
|----------------------------|-------|---------|
| $P_{top,scrubber}$ | 10 | bar |
| $\Delta P_{tray,scrubber}$ | 0 | bar |

Às correntes de topo e de fundo da coluna absorvedora foram associados um trocador de calor para cada corrente, Cooler 3 e Cooler 4, respectivamente, Tabela 3.6, gerando 4 graus de liberdade no total: temperatura de saída do fluido de processo, $T_{cooler3}$ e $T_{cooler4}$, e perda de carga no trocador, $\Delta P_{cooler3}$ e $\Delta P_{cooler4}$.

TABELA 3.6. Especificação das variáveis disponíveis do terceiro condensador.

| Variável | Valor | Unidade |
|----------------------|-------|---------|
| $T_{cooler3}$ | 0 | °C |
| $\Delta P_{cooler3}$ | 0 | bar |
| $T_{cooler4}$ | 20 | °C |
| $\Delta P_{cooler4}$ | 0 | bar |

A corrente de fundo da coluna de absorção foi conectada a uma coluna de desorção como entrada de topo. A escolha do número de estágios teóricos, 10, e estágios de alimentação seguiram de forma semelhante ao aplicado na coluna anterior. A coluna apresentou 2 graus de liberdade pressão, $P_{stripper}$, perda de carga entre pratos, $\Delta P_{tray,stripper}$. Conjuntamente à coluna de desorção, adicionou-se uma fonte de alimentação de ar atmosférico no fundo da coluna com 9 graus de liberdade: vazão mássica, $F_{w,AA}$, pressão, P_{AA} , temperatura, T_{AA} e frações mássicas dos componentes para água ($w_{H_2O,AA}$), metano ($w_{CH_4,AA}$), dióxido de carbono ($w_{CO_2,AA}$), ácido sulfídrico ($w_{H_2S,AA}$), gás oxigênio ($w_{O_2,AA}$) e gás nitrogênio ($w_{N_2,AA}$). Após à fonte foi acrescentado um trocador de calor com 2 graus de liberdade: temperatura, T_{heater} , e perda de carga, ΔP_{heater} .

Adicionou-se um separador, Tabela 3.8, para a corrente de fundo da coluna de

TABELA 3.7. Especificação das variáveis disponíveis da coluna de dessorção.

| Variável | Valor | Unidade |
|----------------------------|-------|---------|
| $P_{top,stripper}$ | 1 | bar |
| $\Delta P_{tray,stripper}$ | 0 | bar |
| $F_{w,AA}$ | 1287 | kg/h |
| P_{AA} | 1 | bar |
| T_{AA} | 20 | °C |
| $w_{H_2O,AA}$ | 0 | - |
| $w_{CH_4,AA}$ | 0 | - |
| $w_{CO_2,AA}$ | 0 | - |
| $w_{H_2S,AA}$ | 0 | - |
| $w_{O_2,AA}$ | 0,21 | - |
| $w_{N_2,AA}$ | 0,79 | - |
| T_{heater} | 70 | °C |
| ΔP_{heater} | 0 | bar |

dessorção, a fim de contabilizar as perdas de líquido envolvidas durante operação. O equipamento apresentou um grau de liberdade: fração de saída, $\varphi_{splitter}$.

TABELA 3.8. Especificação das variáveis disponíveis para o divisor de correntes de processos.

| Variável | Valor | Unidade |
|----------------------|--------|---------|
| $\varphi_{splitter}$ | 0,0234 | - |

Foram adicionadas três fontes de armazenamento para as correntes de topo das duas colunas e para o líquido perdido, finalizando com um reciclo em que foram conectados o separador com o misturador. O fluxograma completo da simulação está representado na Figura 3.4:

O vaso de flash foi desconsiderado para essa simulação pois a vazão de vapor na simulação era praticamente nula.

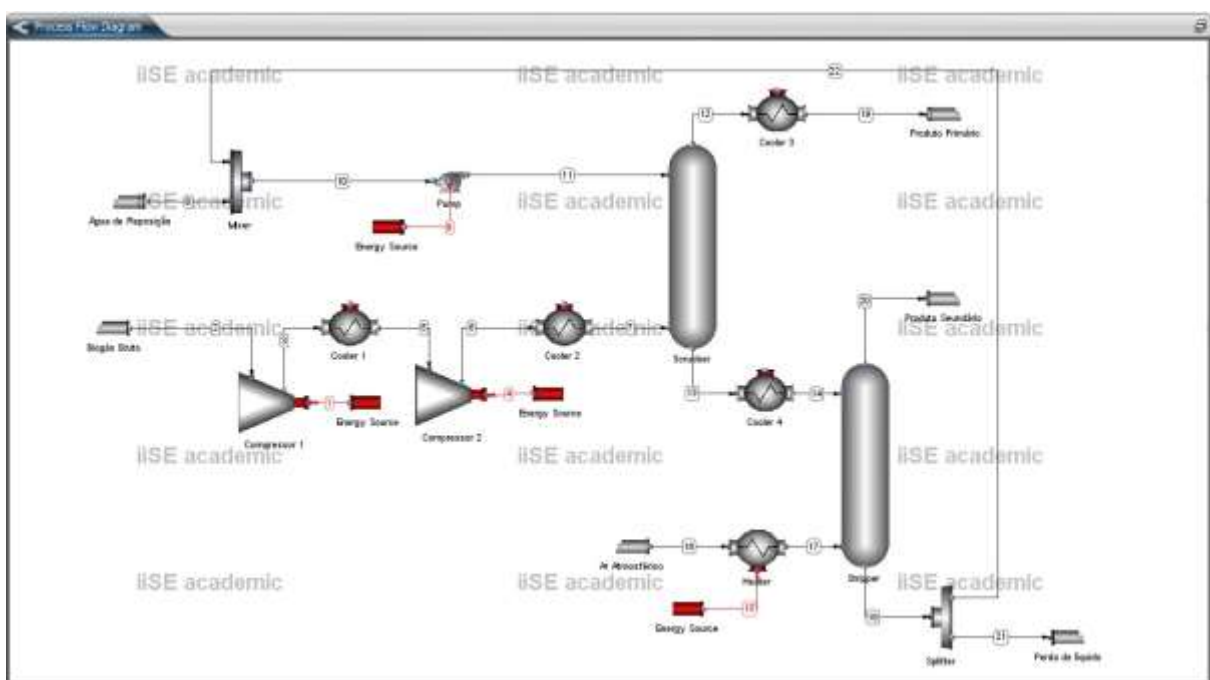


FIGURA 3.4. Diagrama completo do processo.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

Este capítulo está subdividido em 5 itens. O primeiro trata da variação do número de estágios teóricos. O segundo corresponde a alteração na vazão total de água do processo. O terceiro informa sobre os efeitos da mudança na composição do biogás. O quarto está relacionada a alternância da pressão interna da coluna de absorção. E o quinto é relativo modificação da temperatura de entrada da coluna de absorção.

4.1 Número de pratos teóricos

O efeito da variação número de estágios da coluna de esgotamento foi estudado para as variáveis relativas a fração molar de metano contida na corrente de produto primário ($y_{CH_4,PP}$), perda de metano devido a solubilização na água (m_{CH_4}), eficiência de remoção de CO_2 (m_{CO_2}), a fração molar de CO_2 na corrente de Produto Primário ($y_{CO_2,PP}$) e a remoção total de H_2S do Biogás Bruto (m_{H_2S}).

O intervalo de valores para número de estágios teóricos da coluna de esgotamento iniciou em 4 e finalizou em 14. Para $y_{CH_4,PP}$, gerou resultados de 0,932 a 0,976; para m_{CH_4} , foi de 6,71% para 6,51%; já m_{CO_2} , diminuiu de 4,45% para 0%; $y_{CO_2,PP}$, variou entre 0,9315 a 1; e m_{H_2S} , de 99,04% a 100%.

A Figura 4.1 demonstra que, com o aumento no número de estágios teóricos, crescem as áreas de transferência de massa, elevando também o tempo de residência da corrente gasosa, facilitando a separação de componentes do biogás com constante de Henry distintas. Quanto mais CO_2 dissolvido, maior será $y_{CH_4,PP}$, menor será $y_{CO_2,PP}$

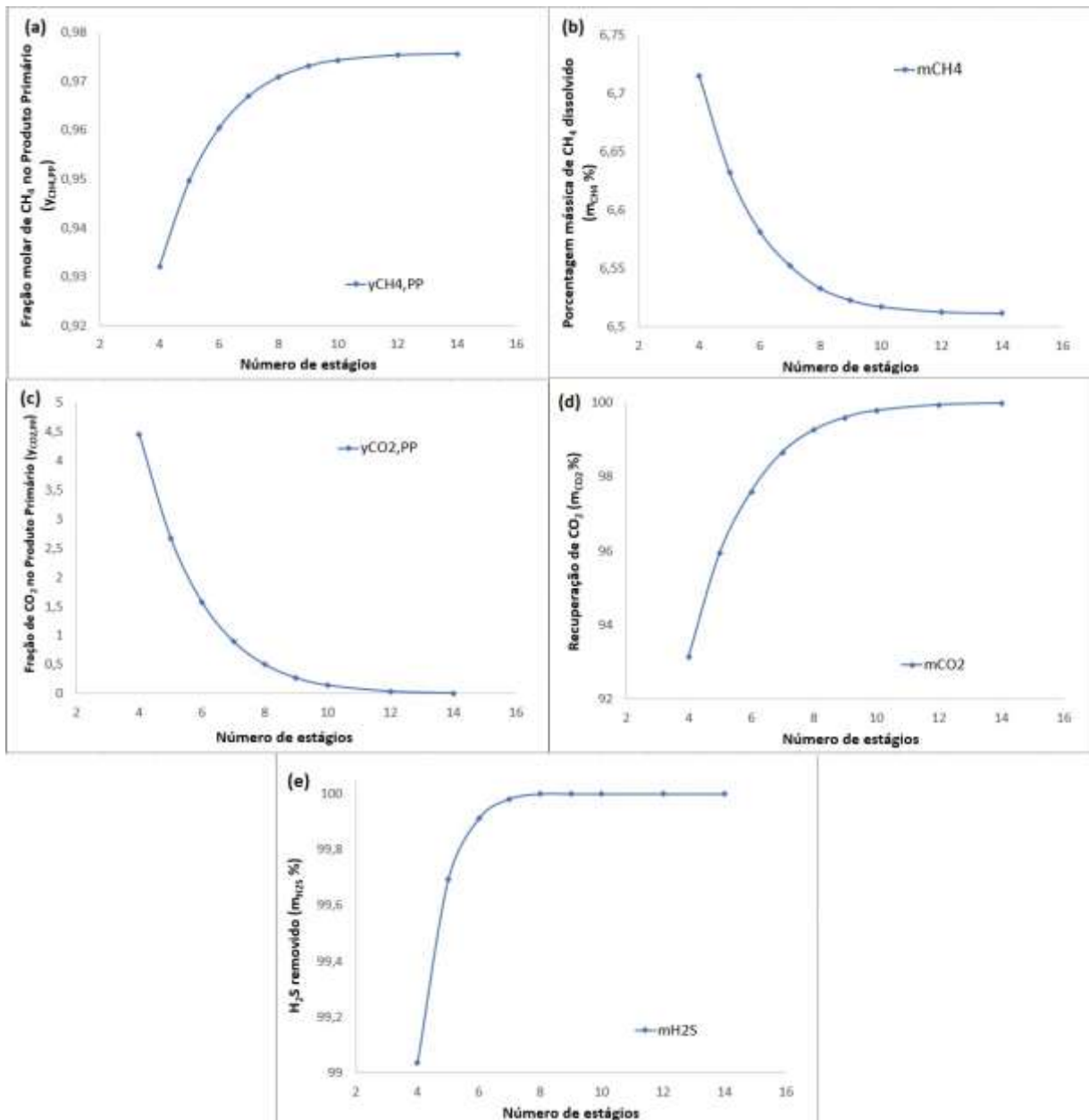


FIGURA 4.1. Influência do número de estágios para (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) m_{CO_2} , (d) $y_{CO_2,PP}$, (e) m_{H_2S} .

e, conseqüentemente, maior será m_{CO_2} . Além disso, há diminuição na perda de CH_4 , uma vez que a solubilidade em água é menor se comparado ao CO_2 e H_2S . A presença de H_2S na corrente de Produto Primário torna-se praticamente nula a partir de 8 estágios teóricos, devido a maior facilidade de solubilização.

Vale ainda ressaltar que, quanto maior for o número de estágios, maior serão os custos de manutenção e operação. Dependendo do país em que a planta será instalada é necessário analisar as especificações requisitas daquela localidade. No Brasil, a fração molar de metano deve ser maior do que 0,9 (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015).

4.2 Vazão da água de entrada da coluna de absorção

Para essa etapa a $F_{w,mixer}$ foi multiplicada por um fator k com os valores de 1, 1,05, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4 e 1,5. As variáveis observadas foram fração molar de metano contida na corrente de produto primário ($y_{CH_4,PP}$), perda de metano devido a solubilização na água (m_{CH_4}), eficiência de remoção de CO_2 (m_{CO_2}), e fração molar de CO_2 na corrente de Produto Primário ($y_{CO_2,PP}$).

Na Figura 4.2, verifica-se que $y_{CH_4,PP}$, elevou-se de 0,967 a 0,972; m_{CH_4} , sofreu variação de 6,55% até 11,24 %; $y_{CO_2,PP}$, iniciou em 0,899 e decresceu até 0,042; e m_{CO_2} , aumentou de 98,66% para 99,94 %.

Quando a vazão total de água cresce, aumenta-se a solubilização dos gases em água, visto que há maior quantidade de água para solubilizar uma mesma quantidade de substâncias. Por isso, aumenta-se m_{CH_4} e aumenta-se m_{CO_2} . Há aumento em $y_{CH_4,PP}$ e diminuição em $y_{CO_2,PP}$ devido a maior solubilidade do dióxido de carbono. Há certo decréscimo de $y_{CH_4,PP}$ após a vazão total de água de processo ser incrementada em 30%; pois, o aumento da vazão, aumenta a solubilização de oxigênio e nitrogênio na coluna de dessorção, que serão posteriormente dessorvidos pelo biogás na coluna de absorção, aumentando a presença deles na corrente de Produto Primário.

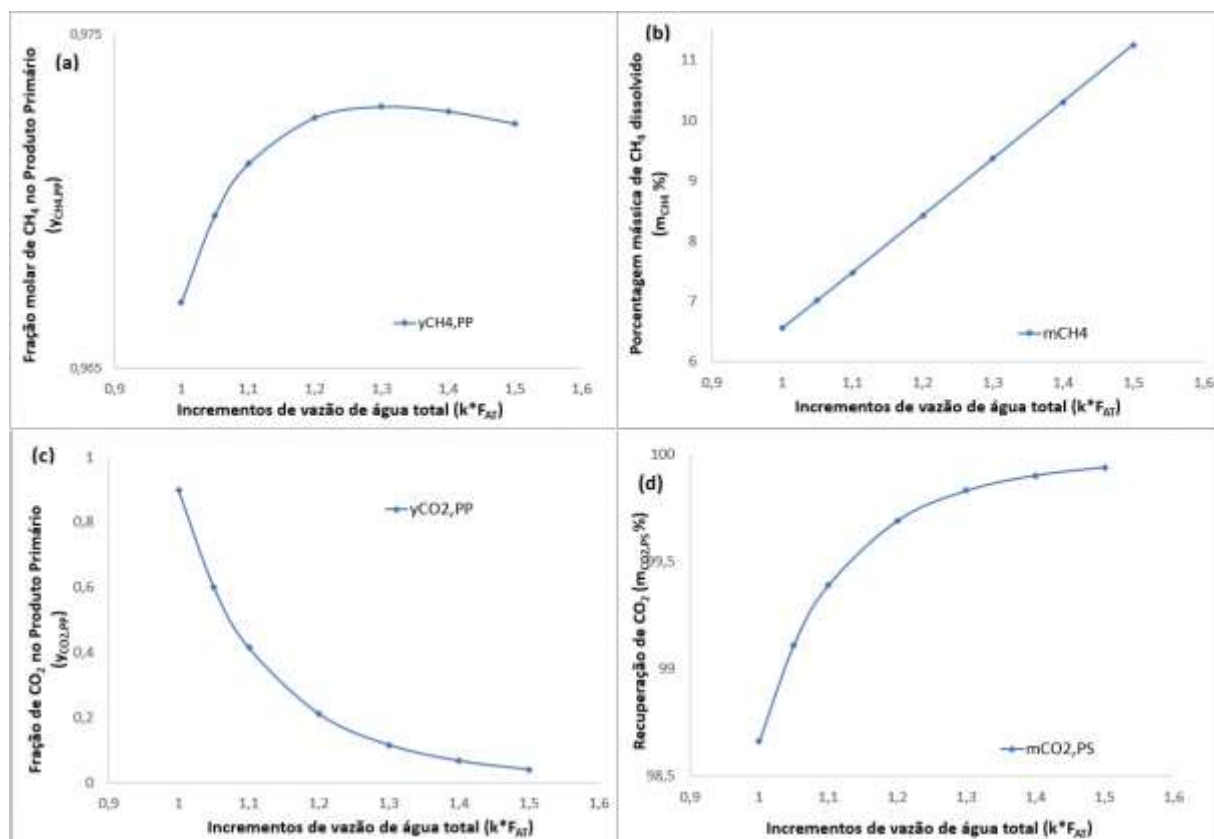


FIGURA 4.2. Influência da variação da vazão de água total (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) $y_{CO_2,PP}$, (d) m_{CO_2} .

4.3 Composição do biogás

A composição média do biogás irá depender da matéria orgânica a ser degradada. Dessa forma, esse estudo será realizado a fim de verificar o comportamento do processo com correntes mais ricas e mais pobres em relação a concentração de metano. A Tabela 4.1 apresenta a concentração molar da corrente de Biogás Bruto.

TABELA 4.1. Fração molar da corrente de biogás bruto.

| Componente | Fração molar |
|--------------------|--------------|
| Metano | 0,60 |
| Dióxido de carbono | 0,3797 |
| Ácido sulfídrico | 0,0004 |
| Oxigênio | 0,5 |
| Nitrogênio | 0,5 |

As frações molares de metano foram de 50% até 70 %; e de dióxido de carbono de 48,97% até 28,97 %, respectivamente. As frações molares de oxigênio, nitrogênio e ácido sulfídrico mantiveram-se fixas.

As variáveis de operação consideradas foram a fração molar de metano contida na corrente de produto primário ($y_{CH_4,PP}$), a perda de metano devido a solubilização na água (m_{CH_4}), a eficiência de remoção de CO_2 (m_{CO_2}), e a fração molar de CO_2 na corrente de Produto Primário ($y_{CO_2,PP}$).

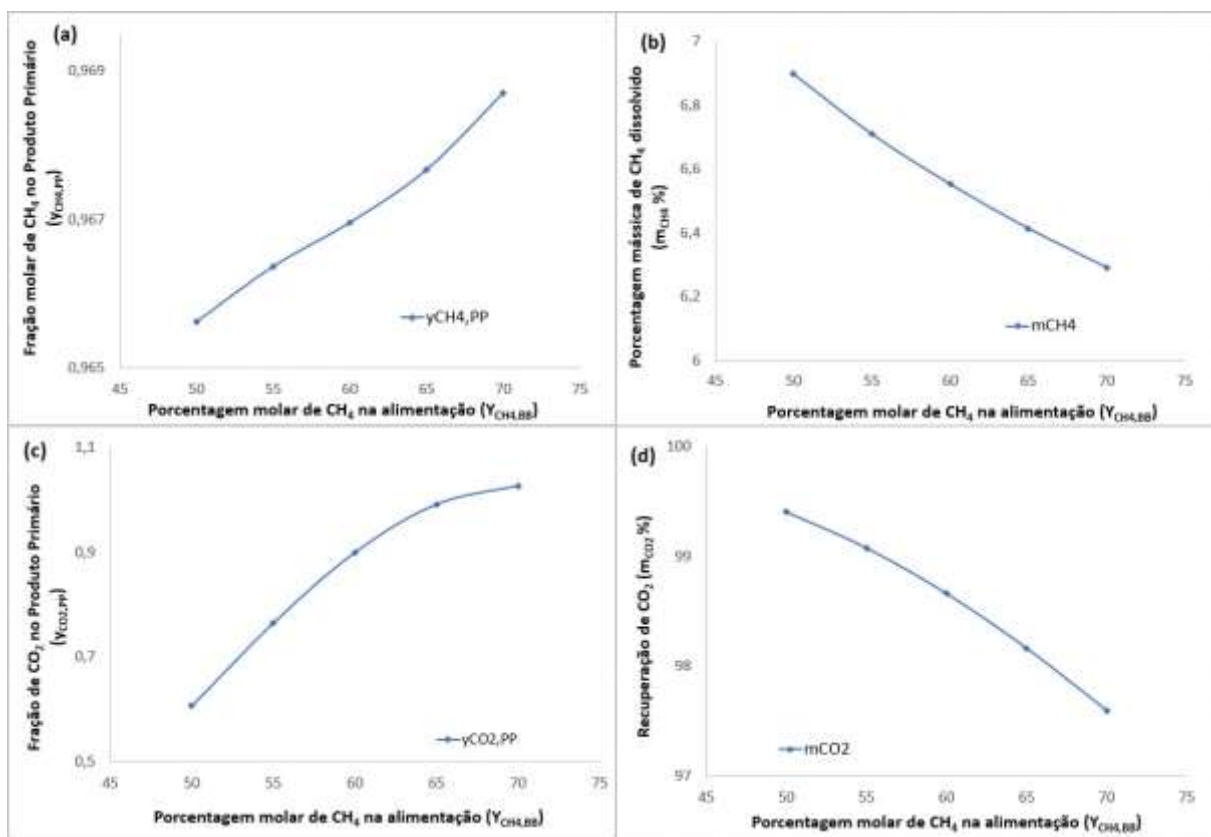


FIGURA 4.3. Influência da composição do biogás (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) $y_{CO_2,PP}$, (d) m_{CO_2} .

O comportamento das variáveis, Figura 4.3, demonstra que $y_{CH_4,PP}$ iniciou em 0,966 e finalizou em 0,969, já m_{CH_4} foi de 6,90% até 6,29%, $y_{CO_2,PP}$ aumentou de 0,606 para 1,026 e m_{CO_2} de 99,40% até 97,60%.

Verifica-se que $y_{CH_4,PP}$ aumenta, pois há mais CH_4 presente na corrente de alimentação para a mesma quantidade de água de processo. A m_{CH_4} diminui, uma vez

que há mais metano entrando para a mesma corrente de água. O valor de $y_{CO_2,PP}$ aumenta, uma vez que, com a elevação da fração molar de CH_4 no Biogás Bruto, aumentam-se o número de mols totais do gás, saturando a água de processo utilizada para absorção do biogás e assim aumentando a presença de CO_2 no Produto Primário. Consequentemente, m_{CO_2} diminui, pois menos CO_2 foi absorvido na água de processo.

4.4 Pressão interna da coluna absorvedora

A lei de Henry informa que quando a pressão é elevada em um determinado sistema, aumenta também a solubilidade de um dado composto gasoso. A $P_{top,scrubber}$ sofreu alteração de 5 a 20 bar, a fim de comprovar esse comportamento.

As variáveis para estudo foram a fração molar de metano contida na corrente de produto primário ($y_{CH_4,PP}$), a perda de metano devido a solubilização na água (m_{CH_4}), a eficiência de remoção de CO_2 (m_{CO_2}), a fração molar de CO_2 na corrente de Produto Primário ($y_{CO_2,PP}$) e a remoção total de H_2S (m_{H_2S}).

As variáveis observadas na Figura 4.4 sofreram as seguintes alterações: $y_{CH_4,PP}$ partiu de 0,773 e finalizou em 0,9757; já m_{CH_4} foi de 2,69% até 15,72%; $y_{CO_2,PP}$ reduziu de 0,2055 para 0,0001; m_{CO_2} variou de 60,26% para 100%; e m_{H_2S} de 92,63% a 100%.

Observa-se que $y_{CH_4,PP}$ aumenta, enquanto $y_{CO_2,PP}$ diminui, com elevação da pressão. O CO_2 solubiliza-se mais facilmente que o CH_4 , por isso a fração molar do dióxido de carbono é próxima da nulidade no Produto Primário em pressões superiores a 12 bar. A m_{CH_4} apresenta elevação, porém com variação menor se comparado ao CO_2 . Consequentemente, mais CO_2 será removido do processo, conforme demonstra m_{CO_2} . O ácido sulfídrico é praticamente todo removido a partir de 9 bar, uma vez que a solubilização desse gás em água é muito maior se comparado aos outros gases.

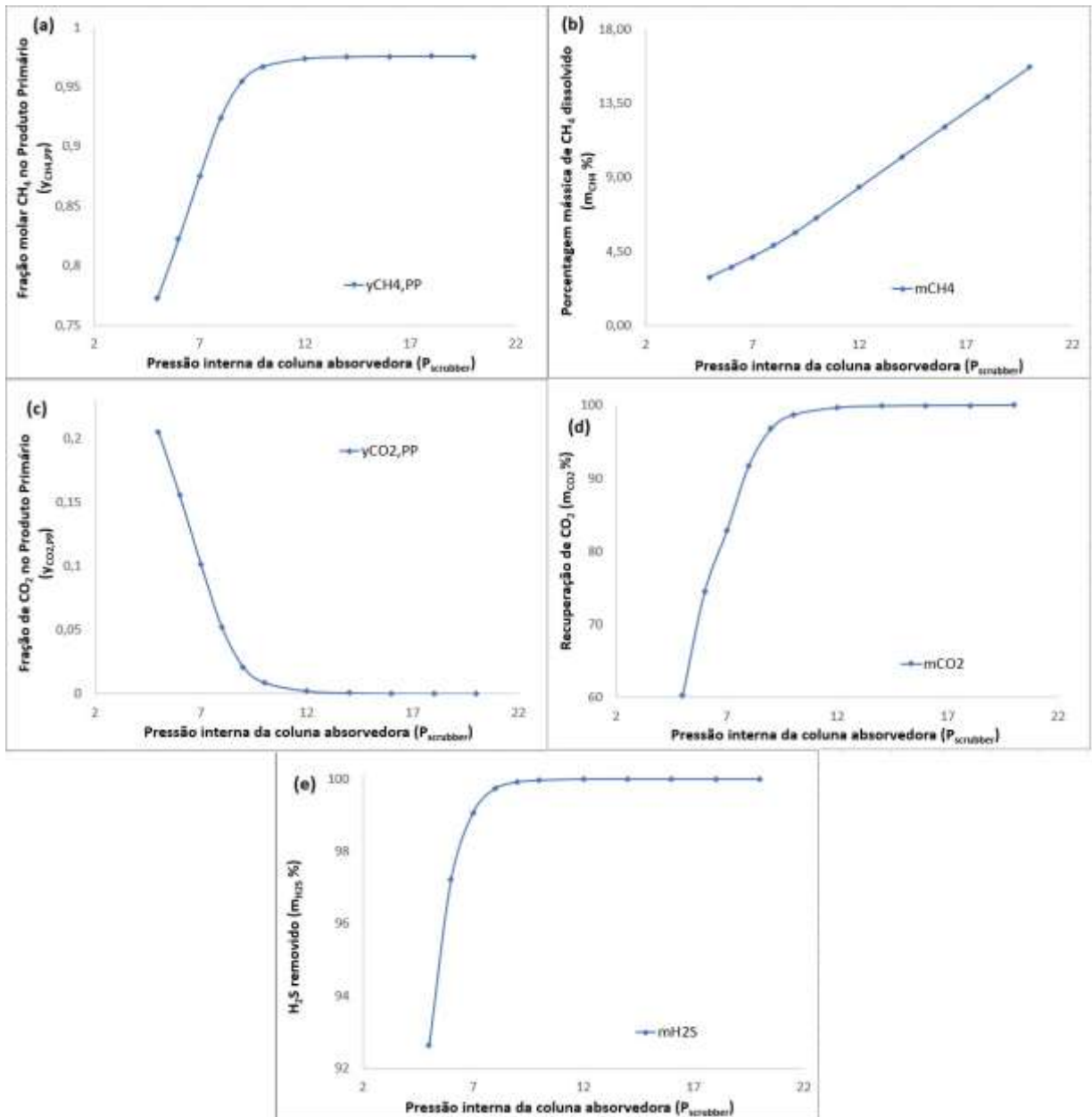


FIGURA 4.4. Influência da variação da pressão interna da coluna absorvedora para (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) m_{CO_2} , (d) $y_{CO_2,PP}$, (e) m_{H_2S} .

4.5 Temperatura de entrada na coluna absorvedora

A Lei de Henry demonstra que quando se aumenta a temperatura para um dado sistema, a solubilidade dos gases na água irá diminuir. A temperatura dos trocadores de calor anteriores à coluna de absorção, T_{cooler_2} , e da coluna de dessorção, T_{cooler_4} , sofreram alterações de 5 a 35 °C, a fim de garantir temperaturas semelhantes na entrada da coluna de absorção.

A fração molar de metano contida na corrente de produto primário ($y_{CH_4,PP}$), a perda de metano devido a solubilização na água (m_{CH_4}), a eficiência de remoção de CO₂ (m_{CO_2}), a fração molar de CO₂ na corrente de Produto Primário ($y_{CO_2,PP}$) e a remoção total de H₂S (m_{H_2S}) foram as variáveis selecionadas para análise.

A alteração das temperaturas, conforme Figura 4.5, propiciou as seguintes modificações: $y_{CH_4,PP}$ foi de 0,975 para 0,917; já m_{CH_4} foi de 10,13% até 5,181%; $y_{CO_2,PP}$ aumentou de 0,0395 para 5,8893; m_{CO_2} variou de 99,94% para 90,62% ; e m_{H_2S} de 100% a 99,82%.

A presença de metano na corrente de produto diminui, como pode ser visto por $y_{CH_4,PP}$, devido ao aumento de dióxido carbono, $y_{CO_2,PP}$, uma vez que, com a elevação da temperatura, a solubilidade dos gases diminui, que pode ser confirmado ao analisarmos a diminuição de m_{CH_4} e de m_{CO_2} . A remoção de H₂S, m_{H_2S} , também diminui pelo mesmo motivo. Quando a temperatura de uma solução aumenta, aumentam-se as energias cinéticas das moléculas e, devido ao maior grau de agitação, o gás dissolvido se desprende mais facilmente do líquido, produzindo os resultados expostos na Figura 4.5.

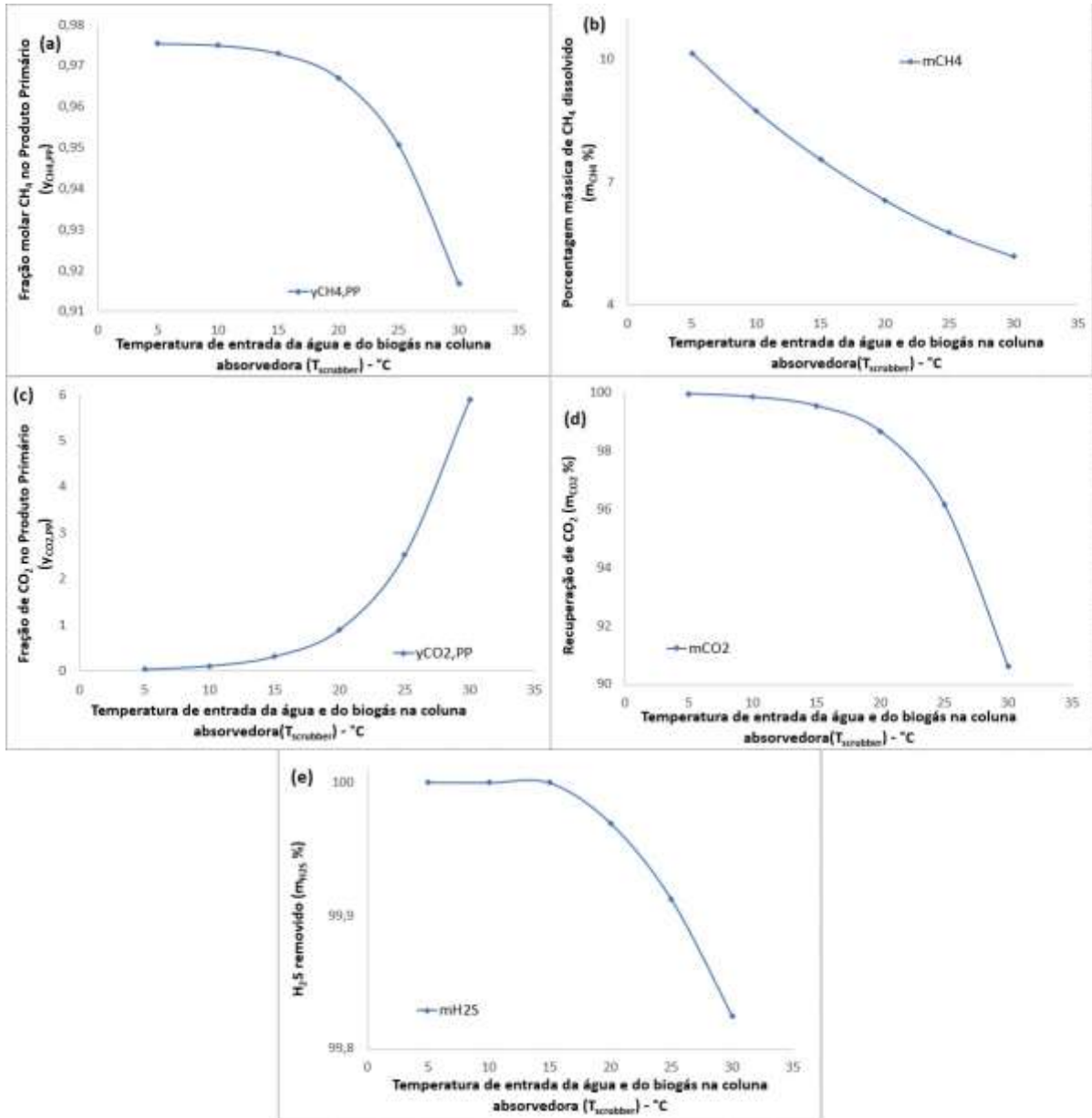


FIGURA 4.5. Influência da variação de temperatura na entrada da coluna de absorção para (a) $y_{CH_4,PP}$, (b) m_{CH_4} , (c) m_{CO_2} , (d) $y_{CO_2,PP}$, (e) m_{H_2S} .

Capítulo 5

Conclusões e Trabalhos Futuros

5.1 Conclusões

O presente trabalho teve o objetivo de demonstrar o modo como as características das variáveis de operação mais relevantes alteram-se quando parâmetros de processo e de projeto sofrem significativas modificações e explicitar o motivo desse comportamento. A utilização de ferramentas de simulação de processos, como o iiSE, permitem que sejam obtidos resultados de forma rápida e clara, facilitando a compressão do comportamento do processo desejado. Espera-se que as informações aqui obtidas auxiliem na criação de novos projetos de plantas de beneficiamento de biogás.

Os resultados obtidos mediante a simulação do processo estão demonstrados na Figura 5.1.

Para trabalhos acadêmicos posteriores, aconselha-se: estudar a inter-relação entre a alteração de mais de um dos parâmetros de processo já examinados aqui e apresentar qual será o comportamento apresentado; realizar simulações da estrutura interna da coluna absorvedora a fim de compreender melhor o comportamento entre a transferência mássica durante a absorção; efetuar simulações utilizando o mesmo processo, alterando o tipo de solvente e sua vazão, verificando o comportamento apresentado; considerar outros componentes na mistura do biogás, repetindo o estudo análogo ao realizado neste trabalho;

| - | $Y_{CH_4,PP}$ | m_{CH_4} | $Y_{CO_2,PP}$ | m_{CO_2} | m_{H_2S} |
|--|---------------|------------|---------------|------------|------------|
| ↑ Número de estágios | ↑ | ↓ | ↓ | ↑ | ↑ |
| ↑ Vazão total de água de processo | ↑* | ↑ | ↓ | ↑ | - |
| ↑ Fração molar de CH_4 no Biogás Bruto | ↑ | ↓ | ↑ | ↓ | - |
| ↑ Pressão interna da coluna de absorção | ↑ | ↑ | ↓ | ↑ | ↑ |
| ↑ Temperatura de entrada da coluna de absorção | ↓ | ↓ | ↑ | ↓ | ↓ |

FIGURA 5.1. Resultados obtidos no estudo do processo.

Referências Bibliográficas

- ABATZOGLOU, N.; ELDRAIN, Y. A.; EL-MAGHLANY, W. M.; ATTIA, A. A review of biogas purification processes. *Society of CHEMICAL Industry and John Wiley & Sons, Ltd*, Quebec, Canada, v. 1, n. 3, p. 42-71, jul 2008.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. *RANP 8 - 2015: Resolução ANP Nº 8*. 2015.
- ANDRIANI, D.; WRESTA, A.; ATMAJA, T. D.; SAEPUDIN, A. A review on optimization production and upgrading biogas through CO₂ removal using various techniques. *Applied BioCHEMISTRY and Biotechnology*, New York, EUA, v. 172, n. 4, p. 1909-1928, dec 2013.
- BASU, S.; KHAN, A. L.; CANO-ODENA, A.; LIU, C.; VANKELECOM, I. F. J. Membrane-based technologies for biogas separations. *CHEMICAL Society Reviews*, Leuven, Bélgica, v. 39, n. 2, p. 750-768, out 2010.
- BAUER, F.; HULTEBERG, C.; PERSSON, T.; TAMM, D. Description of the available upgrading technologies. In: *Biogas upgrading-Review of COMMERCIAL technologies*. 1. ed. Malmö, Suécia: Svenskt Gastekniskt CenterAB, 2013. cap. 2, p. 16-49.
- BOND, T. et. al; TEMPLETON, M. R. History and future of domestic biogas plants in the developing world. *Energy for Sustainable DEVELOPMENT*, Londres, v. 15, n. 4, p. 347-354, set 2011.
- BRAKEL, J. van. Introduction. In: *The Ignis Fatuus of Biogas*. 1. ed. Delft, The Netherlands: Delft University Press, 1980. cap. 1, p. 1-10.
- BUDZIANOWSKI, W. M.; BOIVIN, S. A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Wrocław, Polônia, v. 54, p. 1148-1171, out 2016.
- BURGESS, M. P.;GERMANN, R. P. Physical properties of hydrogen sulfide-water mixtures. *AIChE Journal*, Aiken, EUA, v. 15, n. 2, p. 272-275, mar 1969.
- CARROLL, J. J.; SLUPSKY, J. D.; MATHER, A. E. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure. *Journal of Physical and CHEMICAL Reference Data*, Edmonton, Canadá, v. 20, n. 6, p. 1201-1209, mar 1991.

- CHAPOY, A.; MOHAMMADI, A. H.; RICHON, D.; TOHIDI, B. Gas solubility measurement and modeling for methane-water and methane-ethane-n-butane-water systems at low temperature conditions. *Fluid Phase Equilibria*, Fontainebleau, França, v. 220, n. 1, p. 111-119, may 2004.
- CHAPOY, A.; MOHAMMADI, A. H.; TOHIDI, B.; RICHON, D. Gas solubility measurement and modeling for the nitrogen + water system from 274.18 K to 363.02 K. *Journal of CHEMICAL and Engineering Data*, Scotland, Inglaterra, v. 49, n. 4, p. 1110-1115, apr 2004.
- CHASNYK, O.; SOŁOWSKI, G.; SHKARUPA, O. Historical, technical and economic aspects of biogas development: Case of Poland and Ukraine. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Sumy, Ukraine, v. 52, p. 227-239, jul 2015.
- COZMA, P.; WUKOVITS, W.; MĂMĂLIGĂ, I.; FRIEDL, A.; GAVRILESCU, M. Modeling and simulation of high pressure water scrubbing technology applied for biogas upgrading. *Clean Technologies and Environmental Policy*, Berlim, Alemanha, v. 17, n. 2, p. 373-391, may 2014. ISSN 1618-954X.
- DUAN, Z.; SUN, R.; LIU, R.; ZHU, C. Accurate thermodynamic model for the calculation of H₂S solubility in pure water and brines. *Energy and Fuels*, Bloomington, EUA, v. 21, n. 4, p. 2056-2065, apr 2007.
- FERNANDES, Á. J. *Variáveis Microbiológicas e Físico-Químicas em Biodigestores Anaeróbios Escala Piloto Alimentados com Dejetos de Bovinos Leiteiros e Suínos*. 66 p. Tese (Mestrado em Programa de Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia do Leite e Derivado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2016.
- FRARE, L. M.; GIMENES, M. L.; PEREIRA, N. C. Processo para remoção de ácido sulfídrico de biogás. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, Medianeira, Brasil, v. 14, n. 2, p. 167-172, mar 2009.
- FRIEHE, J.; WEILAND, P.; SCHATTAUER, A. Fundamentos da Fermentação Anaeróbia. In: *Guia Prático do Biogás - Geração e Utilização*. 5. ed. Brasília: Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR), 2010. v.5, cap. 2, p.20-30.
- GENG, M.; DUAN, Z. Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Elsevier Ltd, Beijing, China, v. 74, n. 19, p. 5631-5640, jul 2010.
- GHOSH, P.; DUAN, Z. Prediction of Vapor-Liquid Equilibria Using Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Equations of State. *CHEMICAL Engineering & Technology*, Weinheim, Alemanha, v. 22, n. 5, p. 379-399, 1999.
- HE, P. J. Anaerobic digestion: An intriguing long history in China. *Waste MANAGEMENT*, Shangai, v. 30, n. 4, p. 549-550, jan 2010.
- HENRY, W. Experiments on the Quantity of Gases Absorbed by Water, at Different Temperatures, and under Different Pressures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, v. 93, p. 29-274, dec 1803.

- HORSTMANN, S.; JABŁONIEC, A.; KRAFCZYK, J.; FISCHER, K.; GMEHLING, J. PSRK group contribution equation of state: Comprehensive revision and extension IV, including critical constants and α -function parameters for 1000 components. *Fluid Phase Equilibria*, Oldenburg, Alemanha, v. 227, n. 2, p. 157–164, 2005.
- International Energy Agency. Annex - Fuel Characteristics. In: *Energy Statistics Manual*. 1. ed. Paris, França: OECD/IEA, 2004. cap. 8.
- KORETSKY, M. D. *Engineering and CHEMICAL THERMODYNAMICS*. 2. ed. Corvalis, EUA: [s.n.], 2012.
- LIDE, D. R. Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures and Pressures. In: *Handbook of CHEMISTRY and Physics*. 84. ed. Boca Raton, EUA: CRC Press, 2003. cap. 8-90, p. 1286.
- LOBATO, L. C. D. S. *Aproveitamento Energético De Biogás Gerado EM Reatores Uasb Tratando Esgoto DOMÉSTICO*. 184 p. Tese (Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.
- MAO, S.; DUAN, Z.; ZHANG, D.; SHI, L.; CHEN, Y.; LI, J. Thermodynamic modeling of binary CH₄-H₂O fluid inclusions. *GEOCHIMICA et COSMOCHIMICA Acta*, Elsevier Ltd, Beijing, China, v. 75, n. 20, p. 5892–5902, jul 2011.
- NOYOLA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J. M.; LÓPEZ-HERNÁNDEZ, J. E. Treatment of biogas produced in anaerobic reactors for domestic wastewater: Odor control and energy/resource recovery. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, Coyoacán, México, v. 5, n. 1, p. 93–114, out 2006.
- PERSSON, M. et. al. *Biogas Upgrading to Vehicle Fuel Standards and Grid Injection*. Malmö, Suécia: IEA Bioenergy, 2006. 19 p.
- PETERSSON, A.; JONSSON, O.; WELLINGER, A. *Biogas upgrading technologies-DEVELOPMENTS and innovations*. Malmö, Suécia, 2009. 20 p.
- SANDER, R. Compilation of Henry's law constants (version 4.0) for water as solvent. *ATMOSPHERIC CHEMISTRY and Physics*, Mainz, Alemanha, v. 15, n. 8, p. 4399–4981, apr 2015.
- SILVEIRA, B.; CHERNICHARO, C.; CABRAL, C.; SUIDEDOS, C. *Guia Técnico de Aproveitamento de Biogás EM Estações de Tratamento de Esgoto*. 1^a. ed. Brasília: Ministério das Cidades e Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit GmbH (GIZ), 2015.
- SMITH, N. O.; KELEMEN, S.; NAGY, B. Solubility of natural gases in aqueous salt solutions-II Nitrogen in aqueous NaCl, CaCl, Na₂SO₄ and MgSO, at room temperatures and at pressures below 1000 psia. *GEOCHIMICA et COSMOCHIMICA Acta*, New York, EUA, v. 26, n. 9, p. 921–926, dec 1962.

STARR, K.; GABARRELL, X.; VILLALBA, G.; TALENS, L.; LOMBARDI, L. Life cycle assessment of biogas upgrading technologies. *Waste MANAGEMENT*, Elsevier Ltd, Barcelona, Espanha, v. 32, n. 5, p. 991-999, jan 2012.

VRTech Industrial Technologies. *iiSE - Industrial Integrated SIMULATION ENVIRONMENT: User Guide*. 1. ed. Porto Alegre: VRTech Tecnologias Industriais Ltda, 2011. v. 1.

YOUSEF, A. M.; ELDRAINY, Y. A.; EL-MAGHLANY, W. M.; ATTIA, A. Upgrading biogas by a low-temperature CO₂ removal technique. *Alexandria Engineering Journal*, Alexandria, Egito, v. 55, n. 2, p. 1143-1150, mar 2016.