

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

NADIA MARIA DO VALLE RAMOS

ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR
DA REFORMA CATALÍTICA DO BIOGÁS

CURITIBA

2023

NADIA MARIA DO VALLE RAMOS

ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR
DA REFORMA CATALÍTICA DO BIOGÁS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial obrigatório à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza
Coorientador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior

CURITIBA

2023

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Ramos, Nadia Maria do Valle

Análise e otimização da produção de gás de síntese a partir da reforma catalítica do biogás / Nadia Maria do Valle Ramos. – Curitiba, 2023.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Marcos Lúcio Corazza

Coorientador: Luiz Fernando de Lima Luz Júnior

1. Biocombustíveis. 2. Biogás. 3. Gás de síntese. 4. Biogás – Reforma Catalítica. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Luz Júnior, Luiz Fernando de Lima. V. Título.

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **NADIA MARIA DO VALLE RAMOS** intitulada: **ANÁLISE E OTIMIZAÇÃO DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DA REFORMA CATALÍTICA DO BIOGÁS**, sob orientação do Prof. Dr. MARCOS LÚCIO CORAZZA, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestra está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Setembro de 2023.

Assinatura Eletrônica

26/09/2023 18:53:24.0

MARCOS LÚCIO CORAZZA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

27/09/2023 18:22:18.0

ADRIAN BONILLA PETRICIOLET

Avaliador Externo (TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO / INSTITUTO TECNOLÓGICO DE AGUASCALIENTES)

Assinatura Eletrônica

26/09/2023 18:01:10.0

ALEXANDRE FERREIRA SANTOS

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

*“Ouse, arrisque, não desista
jamais e saiba valorizar quem te ama,
esses sim merecem seu respeito.*

Quanto ao resto, bom, ninguém nunca precisou de restos para ser feliz.”

CLARICE LISPECTOR

AGRADECIMENTOS

É fácil começar dizendo que esta tese e este trabalho não teriam sido desenvolvidos sem o apoio de várias pessoas que estiveram ao meu lado durante esses dois anos de projeto. Antes de pessoas, porém, menciono aqui um agradecimento a Deus, que cuidou de mim e iluminou o meu caminho e minha vida.

Inicialmente, gostaria de agradecer aos meus professores orientadores, Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza e Prof. Dr. Luiz Fernando de Lima Luz Júnior, por toda a competência, dedicação e paciência no ensino e na mentoria que me forneceram ao longo desse período. Obrigada por acreditarem em mim e por depositarem toda a confiança que colocaram no meu trabalho. Vocês são exemplos de pessoas e de profissionais que quero levar comigo para a vida. Não poderia deixar de mencionar, também, o Prof. Dr. Adrian Bonilla-Petriciolet, pelos ensinamentos e apoio no desenvolvimento deste trabalho. Por fim, retribuo aqui o meu carinho e gratidão a todos os professores que participaram dessa caminhada.

Agradeço à Universidade Federal do Paraná (UFPR), ao Departamento de Engenharia Química (DEQ), ao Programa de Pós-graduação de Engenharia Química (PPGEQ) e ao Laboratório de Catálise e Termodinâmica Aplicada (LACTA) pela acolhida e auxílio durante o trabalho. Agradeço também o Instituto Tecnológico de Aguascalientes, que forneceu suporte e conhecimento para algumas etapas pontuais deste projeto. Ainda, gratulo o apoio financeiro do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015.

Também, gostaria de agradecer meus colegas e amigos, que serviram de apoio em momentos de descontração, mas também em momentos difíceis. Especialmente, agradeço a doutoranda Me. Giuliana Varela Garcia Lesak, pelos momentos divididos e pelo trabalho conjunto desenvolvido em projetos dentro e fora do mestrado. Reconheço aqui, também, o auxílio do aluno de doutorado do Instituto Tecnológico de Aguascalientes, Octavio Del Mazo Alvarado, no desenvolvimento de algumas etapas deste projeto.

Finalmente, não poderia deixar de agradecer à minha família, por ser o meu porto seguro em momentos de dúvida, por me encorajarem a ser a minha melhor versão todos os dias, por me cobrarem na medida certa e por me aceitarem como eu

sou. Isso tudo não teria sido feito sem o apoio de vocês. Agradeço especialmente ao meu parceiro em todos os momentos, Victor Brisk, por nunca desistir de mim, por me amar, por me respeitar e por compartilhar a vida ao meu lado.

Por fim, agradeço a todos que estiveram comigo ao longo dessa caminhada, e também aos que já se foram e agora estão ao lado de Deus, cuidando e abençoando os meus passos assim como Ele.

RESUMO

Os combustíveis têm um papel fundamental no cenário ambiental global. A busca por meios alternativos e sustentáveis para sua produção vem ganhando espaço no mercado mundial, visando a mitigação do efeito estufa. A conversão de biogás em gás de síntese via reforma catalítica, para sua posterior aplicação em síntese Fischer-Tropsch, é um dos processos mais estudados para a produção de biocombustíveis líquidos. Apesar disso, essa macro etapa ainda possui desvantagens econômicas e ambientais. Neste trabalho, estudou-se a viabilidade técnica de uma planta de produção de gás de síntese a partir do biogás, e então aplicou-se uma otimização multiobjetivo com foco em lucro e impacto ambiental. Inicialmente, foram analisadas duas etapas do processo geral: 1) upgrading do biogás via separação por membranas e lavagem com água pressurizada; 2) processo de reforma catalítica via reforma a seco (DR) ou bi-reforma (BR). Os processos foram avaliados do ponto de vista termodinâmico usando o software Aspen Plus V12.1®. Três propriedades foram selecionadas para realizar a avaliação de todo o sistema: conversão de CH_4 , conversão de CO_2 e razão molar H_2/CO . Os resultados preliminares mostraram que a lavagem da água pressurizada é superior para realizar o upgrading do biogás. Além disso, para a reforma catalítica, todas as simulações realizadas para ambos os processos mostraram resultados promissores para a conversão do biogás em *syngas*. No entanto, o processo BR com menor razão molar de vapor de água, temperatura elevada e pressão de 0,1 MPa mostrou a combinação de resultados mais promissora para a síntese de FT, de forma a considerar fatores ambientais e produtivos. A partir da escolha de lavagem com água e bi-reforma como opções superiores para o objetivo deste trabalho, diferentes cenários de processo foram estudados. A escolha do melhor deles foi baseada em parâmetros como a fração molar de H_2S na corrente final do biogás limpo (após o upgrading), a fração mássica de H_2O da corrente do produto, fatores energéticos da operação no reator de reforma, conversão dos reagentes, vazão de gás de síntese produzida, dentre outros. O melhor cenário foi, então, aperfeiçoado através de uma otimização multiobjetivo, visando a maximização do lucro operacional e a minimização da rede emissora de CO_2 . O primeiro deles foi calculado com base nos custos de venda do produto, aquisição de matéria-prima e gastos com utilidades, enquanto o impacto ambiental foi medido com base no CO_2 equivalente emitido das correntes de entrada e saída do processo. A curva de Pareto obtida mostrou que não é possível encontrar um único cenário que represente a otimização como um todo, ou seja, uma das funções objetivo sempre será prejudicada quando houver melhora na outra FO. Ainda, ela também mostrou que o processo possui algumas ressalvas, como elevados teores de água na corrente de *syngas* e altos gastos energéticos do processo como um todo. Logo, são necessárias melhorias como a implementação de um sistema de remoção de água do produto e a análise do processo incluindo a etapa de síntese FT, já que o balanço energético da reforma catalítica pode ser equilibrado e integrado a ela.

Palavras-chave: Biocombustíveis, Biogás, Syngas, Processo de Reforma Catalítica, Otimização.

ABSTRACT

Fuels play a fundamental role in the global environmental landscape. The search for alternative and sustainable means of their production is gaining traction in the world market, aiming to mitigate the greenhouse effect. The conversion of biogas into synthesis gas through catalytic reforming, for subsequent application in Fischer-Tropsch synthesis, is one of the most studied processes to produce liquid biofuels. However, this macro step still has economic and environmental disadvantages. In this study, the technical feasibility of a synthesis gas production plant from biogas was investigated, followed by a multi-objective optimization focusing on profit and environmental impact. Initially, two stages of the overall process were analyzed: 1) biogas upgrading through membrane separation and pressurized water scrubbing; 2) catalytic reforming process via dry reforming (DR) or bi-reforming (BR). The processes were thermodynamically evaluated using Aspen Plus V12.1® software. Three properties were selected for assessing the entire system: CH₄ conversion, CO₂ conversion, and H₂/CO molar ratio. Preliminary results showed that pressurized water scrubbing is superior for biogas upgrading. Furthermore, for catalytic reforming, all simulations conducted for both processes showed promising results for biogas conversion into syngas. However, the BR process with lower molar ratio of water steam, high temperature, and 0.1 MPa pressure exhibited the most promising combination of results for FT synthesis, considering environmental and productive factors. After selecting water scrubbing and bi-reforming as the preferred options for the purpose of this study, different process scenarios were examined. The choice of the best scenario was based on parameters such as the molar fraction of H₂S in the clean biogas stream (after upgrading), the mass fraction of H₂O in the product stream, energy factors in the reformer reactor operation, reactant conversion, synthesis gas production rate, among others. The best scenario was then improved through a multi-objective optimization, aiming to maximize operational profit and minimize the CO₂ emission network. The former was calculated based on product sales costs, raw material procurement, and utility expenses, while the environmental impact was measured based on the equivalent CO₂ emitted from the input and output streams of the process. The Pareto curve obtained showed that it is not possible to find a single scenario that represents the optimization, meaning that one of the objective functions will always be compromised when the other improves. It also revealed some drawbacks of the process, such as high water content in the syngas stream and high energy consumption throughout the process. Therefore, improvements are needed, such as the implementation of a water removal system from the product and an analysis of the process, including the FT synthesis step, as the energy balance of catalytic reforming can be balanced and integrated into it.

Key words: Biofuels, Biogas, Syngas, Catalytic Reforming Process, Optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Plantas de Biogás em operação no Brasil (2021).	15
Figura 2 - Aplicações para o gás de síntese.	16
Figura 3 - Etapas gerais da rota Fischer-Tropsch.	20
Figura 4 - Tecnologias de <i>upgrading</i> do biogás.	21
Figura 5 - Esquema representativo da <i>Water Scrubbing</i> .	22
Figura 6 - Esquema representativo da separação por membranas em um estágio.	23
Figura 7 - a) Tamanho relativo (membranas vítreas) e; b) condensabilidade (ponto de ebulição) (membranas emborrachadas) dos principais componentes do gás natural.	24
Figura 8 - Processos de <i>upgrading</i> do <i>syncrude</i> .	30
Figura 9 - Frente de Pareto simplificada em situações de minimização de duas funções objetivo.	34
Figura 10 - Frente de Pareto para diferentes cenários de MOO. a) min FO1 e min FO2; b) min FO1 e max FO2; c) max FO1 e min FO2; d) max FO1 e max FO2.	34
Figura 11 - Fases consecutivas do método DE.	36
Figura 12 - Diagrama de blocos da <i>Water Scrubbing</i> .	41
Figura 13 - Efeito da pressão na conversão de CH ₄ (DR).	49
Figura 14 - Efeito da pressão na conversão de CO ₂ (DR).	49
Figura 15 - Efeito da pressão na razão H ₂ /CO (DR).	50
Figura 16 - Efeito da composição na conversão de CH ₄ (DR).	52
Figura 17 - Efeito da composição na conversão de CO ₂ (DR).	52
Figura 18 - Efeito da composição na razão H ₂ /CO (DR).	53
Figura 19 - Efeito da pressão na conversão de CH ₄ (BR).	54
Figura 20 - Efeito da pressão na conversão de CO ₂ (BR).	55
Figura 21 - Efeito da pressão na razão H ₂ /CO (BR).	55
Figura 22 - Efeito da composição de a) CO ₂ e b) H ₂ O na conversão de CH ₄ (BR).	57
Figura 23 - Efeito da composição de a) CO ₂ e b) H ₂ O na conversão de CO ₂ (BR).	57
Figura 24 - Efeito da composição de a) CO ₂ e b) H ₂ O na razão H ₂ /CO (BR).	58
Figura 25 - Proposta de análise: Cenário 01.	61
Figura 26 - Proposta de análise: Cenário 02.	62
Figura 27 - Proposta de análise: Cenário 03.	63

Figura 28 - Validação da cinética.	73
Figura 29 - Validação da pressão.....	74
Figura 30 - Mecanismo de integração entre Aspen Plus e Microsoft Excel.....	75
Figura 31 - Frente ótima de Pareto para o cenário 03.....	85
Figura 32 - Proposta de Cenário 03 modificado.	88

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do biogás a partir de diferentes materiais orgânicos.	13
Tabela 2 - Fontes de matéria-prima para a conversão direta de <i>syngas</i> e seus processos de conversão.	17
Tabela 3 - Processos de conversão aprovados pela ASTM para a produção de biocombustíveis.	19
Tabela 4 - Reações principais das reformas catalíticas.	25
Tabela 5 - Comparação entre catalisadores de Ferro e Cobalto.	29
Tabela 6 - Reações de equilíbrio apresentadas na simulação do sistema de <i>Water scrubbing</i>	39
Tabela 7 - Composição molar do biogás utilizada na <i>Water Scrubbing</i>	41
Tabela 8 - Resultados de simulação para <i>water scrubbing</i> e resultados teóricos para separação por membrana.	42
Tabela 9 - Cenários analisados para a reforma a seco (DR).	47
Tabela 10 - Cenários analisados para a bi-reforma (BR).	47
Tabela 11 - Reações principais da reforma a seco.	48
Tabela 12 - Reações principais da bi-reforma.	48
Tabela 13 - Composição das correntes de alimentação.	60
Tabela 14 - Resultados dos cenários analisados.	64
Tabela 15 - Expressões cinéticas da bi-reforma.	72
Tabela 16 - Variáveis manipuladas (inputs).	80
Tabela 17 - Variáveis de saída (outputs).	81
Tabela 18 - Restrições e variáveis analisadas.	83
Tabela 19 - Parâmetros da otimização via método DE.	84
Tabela 20 - Variáveis manipuladas para as soluções escolhidas.	90
Tabela 21 - Comparação entre a solução 01 para o cenário 03 original e modificado.	90
Tabela 22 - Comparação entre a solução 02 para o cenário 03 original e modificado.	90
Tabela 23 - Comparação entre a solução 03 para o cenário 03 original e modificado.	90
Tabela 24 - Preço do <i>syngas</i> produzido para viabilizar o processo.	92

LISTA DE SIGLAS

ABSORV	Coluna Absorvedora
ANP	Agência Nacional do Petróleo
APEA	Aspen Process Economic Analyzer
AR	Autothermal Reforming (reforma autotérmica)
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATJ	Alcohol-to-jet
B-01	Bomba 01
BR	Bi Reforming (bi reforma)
CAPEX	Despesas de Capital
CHJ	Catalytic Hydrothermolysis
CP-01	Compressor 01
CtL	Coal to liquids
DE	Differential Evolutionary (evolução diferencial)
DME	Dimetil éter
DR	Dry Reforming (reforma a seco)
ESA	Electric Swing Adsorption
ETE	Estação de tratamento de esgoto
FLASH	Tanque Flash
FO	Função Objetivo
FO1	Função Objetivo 01
FO2	Função Objetivo 02
FT	Fischer Tropsch
GEEs	Gases do Efeito Estufa
GIZ	Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GWP	Potencial de Aquecimento Global
HC	Hydroprocessing of esters and fatty acids using microalgae
HEFA	Hydroprocessed esters and fatty acids
HP	High pressure
HTFT	High Temperature Fischer-Tropsch
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson

LTFT	Low Temperature Fischer-Tropsch
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações
MOO	Otimização multiobjetivo
NPSH _D	Altura líquida de sucção disponível
NPSH _R	Altura líquida de sucção requerida
NRTL	Nonrandom, two-liquid model
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentável
ONU	Organização das Nações Unidas
OPEX	Custo Operacional
PO	Partial Oxidation (oxidação parcial)
ProQR	Combustíveis Alternativos sem Impactos Climáticos
PSA	Pressure Swing Adsorption
QAV	Querosene de Aviação
R-01	Reator 01
RWGS	Reverse Water Gas Shift
SIP	Hydroprocessed synthetic isoparaffins
SPK	Synthetic paraffinic kerosene
SPK/A	Synthetic paraffinic kerosene containing aromatics
SR	Steam Reforming (reforma a vapor)
STRIP	Coluna Stripping
TC-01/TC-02	Trocador de Calor 01/Trocador de Calor 02
TR	Tri Reforming (tri reforma)
TSA	Temperature Swing Adsorption
U-1/U-2	Utilidade 1/Utilidade 2
VBA	Virtual Basic for Applications
WGS	Water Gas Shift

LISTA DE SÍMBOLOS

%	Por cento
°C	Grau Celsius
Al ₂ O ₃	Óxido de Alumina
CH ₄	Gás metano
C _i	Concentração do componente i
CO	Monóxido de carbono
Co	Cobalto
CO ₂	Gás carbônico
CO _{2e}	Gás carbônico equivalente
e	exponencial
E _a	Energia de Ativação
Fe	Ferro
h	Hora
H ₂	Gás hidrogênio
H ₂ O	Água
H ₂ S	Sulfeto de hidrogênio
K	Kelvin
kg	Quilo Grama
K _i	Constante de equilíbrio da reação i
kJ	Quilojoule
kmol	Quilomol
kPa	Quilopascal
k\$	Quilodólar
kWh	Quilowatt-hora
Ln	Logaritmo neperiano
m ³	Metro cúbico
MJ	Mega Joule
mL/L	Mililitro por litro
MPa	Mega Pascal
MW	Mega Watt
N ₂	Gás nitrogênio

NH ₃	Amônia
Ni	Níquel
Nm ³	Normal metro cúbico
O ₂	Gás oxigênio
P	Pressão
P _c	Pressão crítica
P _i	Pressão parcial
ppm	Partes por milhão
R	Constante universal dos gases
rpm	Rotação por minuto
Ru	Rutênio
S	Entropia
s	Segundo
T	Temperatura
T _c	Temperatura crítica
u _i	Potencial químico do componente i
V	Volume
V _m	Volume molar
v _i	Coeficiente estequiométrico do componente i
ΔH _{298 K}	Variação da entalpia a 298 K
ω	Fator acêntrico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
1.1 OBJETIVOS	11
1.2 ESTRUTURAÇÃO DA TESE	11
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 BIOGÁS.....	13
2.2 GÁS DE SÍNTESE	16
2.3 ROTA FISCHER-TROPSCH	18
2.3.1 <i>Upgrading</i> do Biogás	21
2.3.2 Reforma Catalítica.....	24
2.3.3 <i>Upgrading</i> do Gás de Síntese	27
2.3.4 Síntese Fischer-Tropsch	27
2.3.5 <i>Upgrading</i> do syncrude	29
2.4 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO	31
2.4.1 Otimização Multiobjetivo (MOO).....	33
2.4.2 Método de Evolução Diferencial (DE)	35
3 ANÁLISE TERMODINÂMICA	38
3.1 <i>UPGRADING</i> DO BIOGÁS.....	38
3.1.1 Metodologia.....	38
3.1.2 Resultados e Discussões	42
3.2 REFORMA CATALÍTICA.....	44
3.2.1 Metodologia.....	44
3.2.2 Resultados e Discussões para Reforma a Seco (DR).....	48
3.2.3 Resultados e Discussões para a Bi-Reforma (BR).....	54
3.2.4 Conclusões parciais	59
4 ESTUDO DE ROTAS	60
4.1 ROTAS ANALISADAS	60
4.1.1 Cenário 01	61
4.1.2 Cenário 02.....	62
4.1.3 Cenário 03.....	63
4.2 ESCOLHA DA ROTA FINAL	64
4.3 ESPECIFICAÇÕES DE PROJETO	67
4.3.1 Bomba (B-01).....	68

4.3.2 Compressor (CP-01)	68
4.3.3 Trocador de Calor (TC-01)	69
4.3.4 Trocador de Calor (TC-02)	69
4.3.5 Coluna Absorvedora (ABSORV)	70
4.3.6 Coluna <i>Stripping</i> (STRIP)	70
4.3.7 Reator (R-01)	71
5 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS	75
5.1 FUNÇÃO OBJETIVO 01: LUCRO	76
5.1.1 Receita	77
5.1.2 Matéria-prima	77
5.1.3 Utilidades	78
5.2 FUNÇÃO OBJETIVO 02: IMPACTO AMBIENTAL	78
5.2.1 Vazão Gerada	79
5.2.2 Vazão Alimentada	79
5.3 FUNÇÃO MULTIOBJETIVO	79
5.3.1 Variáveis manipuladas (inputs)	80
5.3.2 Variáveis de saída (outputs)	81
5.3.3 Restrições e Análises	82
5.3.4 Funções de penalização	83
5.3.5 Parâmetros DE	84
5.4 RESULTADOS - CENÁRIO 03	84
5.5 POSSÍVEIS APERFEIÇOAMENTOS	88
6 CONCLUSÕES	94
6.1 PRÓXIMOS PASSOS E TRABALHOS FUTUROS	97
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

1 INTRODUÇÃO

No ano de 2015, 193 líderes mundiais participaram do Acordo de Paris, encontro que estabeleceu 17 acordos globais denominados Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS). Essas metas, estipuladas pela Organização das Nações Unidas (ONU), devem ser realizadas até o ano de 2030 e possuem diversos objetivos, dentre os quais estão o uso de energia limpa e acessível (ODS 07) e a ação contra a mudança global do clima (ODS 13).

Visando atender a ambos os ODS mencionados, relacionados ao aumento do uso de fontes de energia mais sustentáveis, o Brasil possui duas metas de redução das emissões de gases de efeito estufa (GEEs): até 2025, essas emissões devem cair 37 %, estendendo esse valor para 43 % até 2030. Para tanto, o país busca, por exemplo, investir em fontes alternativas de energia, utilizar tecnologias mais limpas no setor industrial, ampliar e aprimorar o setor de transportes e reduzir o desmatamento.

Uma das rotas mais discutidas para reduzir a emissão dos GEEs, bem como amenizar o aquecimento global e evitar a erradicação dos recursos fósseis, é a utilização de combustíveis renováveis, aqueles originados de fontes alternativas não poluentes. Dentre eles, é possível destacar o biodiesel e o etanol, amplamente empregados no setor de transportes, além do biogás, responsável pela geração de energia limpa. Dados da Agência Nacional de Petróleo (ANP) mostram que em 2019, o Brasil exportou mais de 13 milhões de m³ de combustíveis e importou cerca de 34 milhões de m³ no mesmo ano, o que comprova a demanda brasileira desses produtos [1].

Ao mesmo tempo, nota-se um aumento nas discussões a respeito do uso do biogás não só para geração de energia limpa, mas também na sua conversão em outros compostos da indústria, como o gás de síntese (ou *syngas*). Essa outra mistura de gases pode ser usada na produção de diferentes insumos (como o gás hidrogênio, o metanol ou o etanol), além de ser um intermediário na produção de combustíveis sintéticos renováveis, como o biodiesel e o bioquerosene de aviação, ambos de grande importância para o setor de transportes.

A síntese de Fischer-Tropsch (FT) é uma das rotas mais estudadas para a produção de combustíveis sintéticos renováveis. Ela pode ser realizada utilizando biogás, CO₂, biomassa lignocelulósica ou oleaginosas como matéria-prima, sendo

capaz de produzir cadeias de hidrocarbonetos com diferentes tamanhos (leves, intermediários e pesados). Apesar dos pontos positivos que essa tecnologia possui, alguns obstáculos ainda são encontrados. Dentre eles, pode-se destacar os impactos econômico e ambiental (do ponto de vista industrial) causados pela primeira etapa do processo FT, que abrange o *upgrading* e a reforma catalítica do biogás em gás de síntese.

1.1 OBJETIVOS

O trabalho proposto tem como objetivo principal analisar a viabilidade técnica de uma planta de produção de gás de síntese, a partir do *upgrading* e da reforma catalítica do biogás, e otimizá-la de forma a maximizar lucro e minimizar impacto ambiental.

Ainda, os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar o comportamento termodinâmico de diferentes processos de *upgrading* e reforma catalítica do biogás, através de modelagem e simulação;
- Definir e propor uma planta de produção de gás de síntese a partir do biogás, com base nas análises termodinâmicas previamente realizadas;
- Otimizar a planta de produção de gás de síntese a partir do biogás, a fim de maximizar o lucro e minimizar o impacto ambiental do processo.

1.2 ESTRUTURAÇÃO DA TESE

Este trabalho foi organizado de forma a facilitar o entendimento do leitor. Dessa forma, a divisão dos capítulos foi feita seguindo a descrição abaixo:

Capítulo 2: Fundamentação Teórica

Neste capítulo, são abordados os principais aspectos teóricos que fundamentam este trabalho. Para facilitar a leitura, ele foi subdividido em quatro subtópicos, tratando do biogás (2.1), do gás de síntese (2.2), da rota Fischer-Tropsch (2.3) e dos métodos de otimização (2.4).

Capítulo 3: Análise Termodinâmica

O foco deste capítulo é aprofundar o primeiro objetivo específico proposto, que consiste em avaliar o comportamento termodinâmico de diferentes processos de *upgrading* e reforma catalítica do biogás, por meio de modelagem e simulação. Para melhor abordagem, o capítulo foi dividido em duas partes: a análise do *upgrading* do biogás (tópico 3.1) e a análise da reforma catalítica (tópico 3.2).

Capítulo 4: Estudo de Rotas

Este capítulo está direcionado à realização do objetivo específico 2, que é definir e propor uma planta de produção de gás de síntese a partir do biogás, com base nas análises realizadas anteriormente. Para uma apresentação mais coerente, o capítulo foi subdividido em três partes: a descrição das rotas analisadas (4.1), a justificativa da escolha da rota final (4.2) e a exposição detalhada da metodologia e parâmetros técnicos da rota final escolhida (4.3).

Capítulo 5: Otimização de Processos

O último capítulo abrange a proposta do objetivo específico 3, cujo foco é otimizar a planta de produção de gás de síntese a partir do biogás, a fim de maximizar o lucro e minimizar o impacto ambiental do processo. Ele foi dividido em cinco subtópicos, de forma a contextualizar o leitor sobre: a descrição das funções objetivos FO1 e FO2 (5.1 e 5.2), a abordagem da otimização multiobjetivo (5.3), os resultados e discussões obtidos para a rota final (5.4), e possíveis aperfeiçoamentos para a rota final (5.5).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOGÁS

Cada vez mais, a indústria tem buscado formas alternativas para geração de energia, visando a minimização dos impactos ambientais causados por ela. Dentro desse cenário, o biogás, um biocombustível obtido de processos biológicos, aparece como uma solução potencial a ser analisada.

O biogás é uma mistura gasosa composta majoritariamente por gás metano (CH_4) e gás carbônico (CO_2), mas que também pode conter traços de gás nitrogênio (N_2), gás oxigênio (O_2), vapor de água (H_2O), gás hidrogênio (H_2), amônia (NH_3) e sulfeto de hidrogênio (H_2S). É produzido em reatores biológicos, denominados biodigestores, a partir da digestão anaeróbia (ausência de oxigênio) de diferentes materiais orgânicos. A proporção de sua composição química final varia de acordo com a matéria-prima utilizada, a temperatura e o pH mantidos no biodigestor e a taxa de carregamento orgânico (quantidade de material orgânico inserido por unidade de volume do reator) [2], [3]. A Tabela 1 indica a composição do biogás a depender do material orgânico utilizado para sua geração.

Tabela 1 - Composição do biogás a partir de diferentes materiais orgânicos.

Fonte de Biogás	CH_4 (%)	CO_2 (%)	N_2 (%)	O_2 (%)	H_2S (%)	Outros
Gases gerados de resíduos agrícolas e aterros	45-75	25-55	0-25	0,01-5	Traços	Traços de NH_3 .
Materiais orgânicos diversos	50-75	25-45	2	Traços	< 1	H_2O : 2-7% (20-40°C); H_2 : < 1%; Traços de NH_3 , siloxanas, halogenetos.
Resíduos gerais da digestão anaeróbia fermentativa	50-70	25-50	-	-	-	-
Resíduos orgânicos urbanos	40-70	30-60	-	-	-	-
Resíduos sólidos de aterros	45-60	40-55	-	-	-	-

Resíduos sólidos municipais	55-70	30-45	-	-	-	Traços de outros gases.
Gases de Aterro Sanitário	25-60	7-60	-	0,6-3	-	H ₂ O: 3-20%; Traços de outros gases.
Biomassa	55-70	27-44	-	-	< 3	H ₂ : < 1%; Traços de siloxanas, NH ₃ e halogenados.

Fonte: Adaptado de [2].

A presença do gás metano na composição do biogás garante uma elevada capacidade de geração de energia, através da queima desse biocombustível. Segundo Angelidaki et. al. (2018) [3], para um biogás com teor de CH₄ de 60-65 %, o poder calorífico é de 20-25 MJ/m³-biogás. Logo, altas quantidades de CO₂ e N₂ reduzem a proporção de CH₄ presente na mistura, afetando negativamente essa propriedade. Além disso, os compostos NH₃ e H₂S são tóxicos e corrosivos, prejudicando equipamentos e a geração de calor e energia. Devido a isso, existem tratamentos responsáveis pela limpeza do biogás e retirada dos compostos citados, antes de sua utilização em determinados processos industriais. Essa etapa é denominada *upgrading* do biogás e será discutida no subtópico 2.3.1 deste trabalho [3].

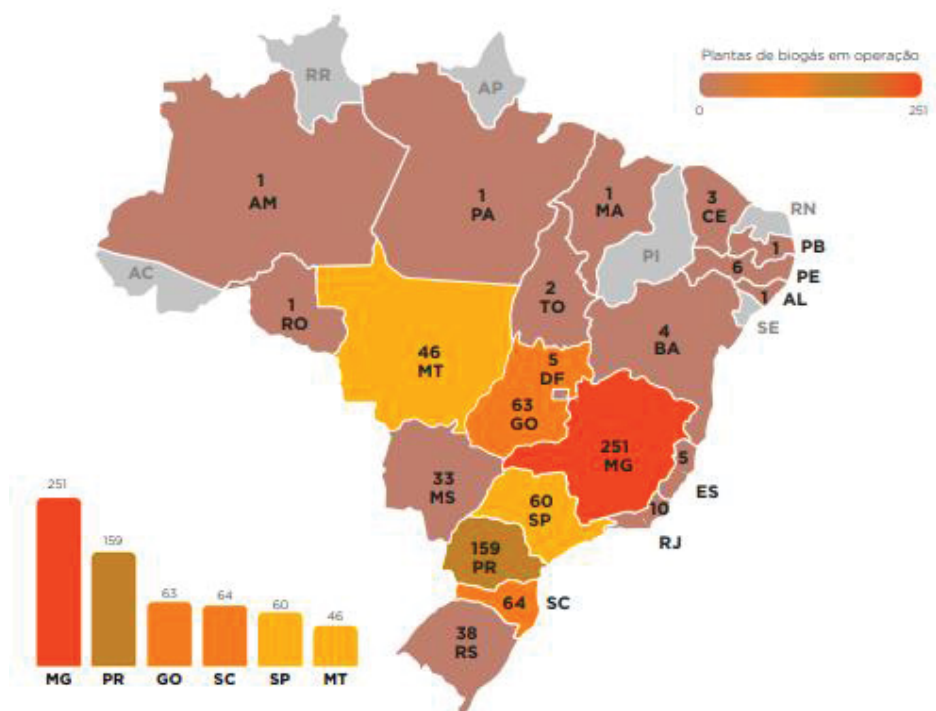
Mundialmente falando, sete países concentram 73,8 % da capacidade instalada de geração de energia elétrica a partir do biogás. O Brasil se encontra na sétima posição, com capacidade avaliada em 417 MW no ano de 2021. Esse valor corresponde a 2,1 % da capacidade mundial. Além disso, os três países com maiores potenciais de produção de eletricidade utilizando biogás são a Alemanha (7.459 MW), os Estados Unidos (2.291 MW) e o Reino Unido (1.858 MW) [4].

Focando exclusivamente no Brasil, em 2021, havia 755 plantas de biogás em operação no país, encarregadas pelos 2,3 bilhões Nm³ de biogás produzidos no ano. O setor de saneamento (aterros sanitários, ETE's e usinas de tratamento de resíduos orgânicos) foi responsável por 74 % desse volume total, seguido pelo setor industrial (16 %) e o setor agropecuário (10 %) [5].

De acordo com a Figura 1, os estados com maior número de plantas de biogás em operação no Brasil são: Minas Gerais, Paraná, Goiás, Santa Catarina, São Paulo e Mato Grosso. Apesar disso, a maior produção de biogás está concentrada nos

estados de São Paulo, Rio de Janeiro e Paraná. Apenas o primeiro é responsável por produzir 34 % do biogás do país, totalizando 798 milhões de m³/ano [5].

Figura 1 - Plantas de Biogás em operação no Brasil (2021).



Fonte: CIBiogás, 2021 [5].

Segundo a CIBiogás (2021) [5], o uso do biogás no Brasil possui três finalidades: geração de energia elétrica, energia térmica e produção de biometano. Cerca de 87 % das plantas de biogás do país são destinadas apenas para produção de eletricidade, e são capazes de abastecer mais de 1 milhão de residências brasileiras. Além disso, 11 % das instalações geradoras de biogás produzem energia térmica, totalizando mais de 4 milhões de botijões de gás. Finalmente, apenas 10 plantas, ou 1 %, são destinadas para a produção de biometano e geram o equivalente a 378 mil litros de diesel por dia.

A produção de biogás cresce cada vez mais, baseada em estímulos econômicos, climáticos e ambientais. No entanto, existem alguns obstáculos relacionados a ela, como a logística de suprimento das matérias-primas e a localização dos biodigestores. A instalação de uma planta para geração de biogás, o gerenciamento eficiente e o planejamento logístico de suprimento adequado são pontos fundamentais para que o custo do processo seja reduzido e torne-o viável [2].

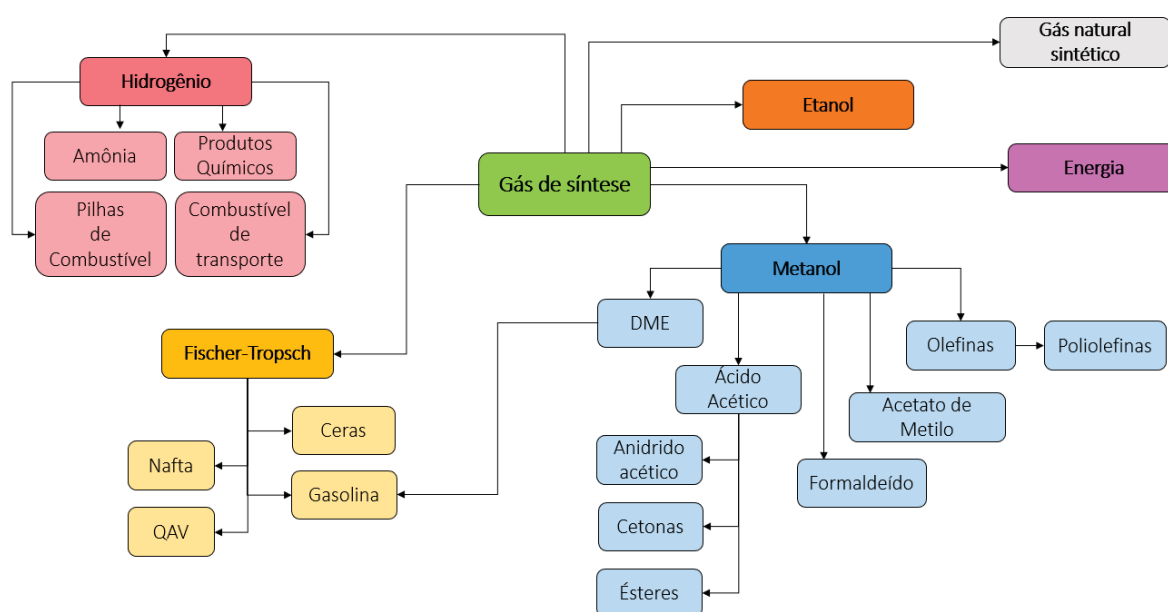
2.2 GÁS DE SÍNTESE

Recentes estudos mostram o gás de síntese como uma matéria-prima alternativa para produção de combustíveis, químicos gerais, gás hidrogênio e para a geração de energia. Como consequência, essa abordagem possibilita a neutralização das emissões dos gases de efeito estufa [6].

Também conhecido como *syngas*, o gás de síntese é uma mistura gasosa composta majoritariamente por gás hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), podendo conter componentes indesejados, como CO_2 , H_2O e CH_4 [7].

Uma das grandes vantagens do *syngas* é a sua vasta aplicação em diferentes campos da indústria, conforme apresentado na Figura 2. Ele pode servir de insumo direto para a produção de metanol, etanol, hidrogênio ou gás natural obtido sinteticamente. A partir desses compostos, outros também podem ser obtidos, como ácido acético, DME e a amônia. O gás de síntese também atua como substituto ao gás natural, possuindo um alto poder calorífico e sendo capaz de gerar vapor e energia. E, finalmente, ele pode ser usado como intermediário na produção de combustíveis sintéticos, pela rota Fischer-Tropsch [7], [8].

Figura 2 - Aplicações para o gás de síntese.



Fonte: Adaptado de [8].

Existem diferentes rotas para produzir o gás de síntese, classificadas em produção direta ou indireta. Na primeira delas, ocorre a geração simultânea de ambos os componentes do *syngas* pela conversão da matéria-prima. Dentro dessa classe estão a gaseificação de biomassa, a reforma do metano ou do biogás e a gaseificação/reforma do glicerol. Enquanto isso, na produção indireta, o H₂ e o CO são produzidos separadamente e misturados em um processo final. A geração do gás hidrogênio é feita pela eletrólise da água, enquanto que o CO é obtido pela conversão do CO₂, este podendo ser capturado do ar ou de fontes concentradas provenientes da indústria [7].

O gás de síntese pode ser produzido a partir de diferentes fontes de carbono. Essas matérias-primas podem ser de origem fóssil (carvão, gás natural, petróleo ou coque do petróleo) ou de biomassa lignocelulósica (resíduos orgânicos, agro resíduos, oleaginosas), e a sua escolha interfere diretamente na composição final do gás de síntese produzido [6], [9].

No Brasil, várias matérias-primas podem ser listadas como fonte para a produção direta do *syngas*, conforme apresentado na Tabela 2. Segundo estudo realizado pelo ProQR – Combustíveis Alternativos sem Impactos Climáticos, em parceria com o Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI) e a Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) [7], foi investigado o potencial de diferentes segmentos da indústria brasileira para a produção de gás de síntese, visando sua aplicação na síntese Fischer-Tropsch. Foram analisadas as indústrias de soja, biodiesel, cana-de-açúcar, etanol, milho, arroz, aço, cimento e papel e celulose. Todas elas possuem resíduos ou subprodutos com capacidade, não só para gerar o *syngas*, mas também para produzir compostos com alto valor agregado, como os combustíveis sintéticos. A ideia desse reaproveitamento abrange conceitos importantes, como o de biorrefinarias integradas, que trazem benefícios econômicos e ambientais para a indústria [7].

Tabela 2 - Fontes de matéria-prima para a conversão direta de *syngas* e seus processos de conversão.

Matéria-Prima	Processo de conversão
<i>Combustíveis fósseis</i>	
Carvão, coque de petróleo, petróleo	Gaseificação
Gás natural	Reforma do gás natural

Biomassa vegetal	Gaseificação de lignocelulose
<i>Agroindústria</i>	
Resíduos agrícolas e animais	Gaseificação de biomassa
Bioetanol	Gaseificação do bagaço
Biodiesel	Gaseificação/reforma do glicerol
Biogás	Reforma do metano
Resíduos florestais	Gaseificação de biomassa
<i>Resíduos urbanos</i>	
Resíduos sólidos urbanos	Gaseificação
Tratamento de águas residuais	Reforma do metano
Indústria de papel e celulose	Gaseificação de cascas e licor negro

Fonte: Adaptado de [7].

Com base nos dados de geração de resíduos das indústrias citadas, usando 2018 como ano de referência, foi averiguado que a região Centro-Oeste do Brasil tem o maior potencial de produção de gás de síntese (35 % do total), seguida do Sudeste e do Sul, com 26 % e 23 %, respectivamente. Devido à baixa presença dos setores abordados nas regiões Norte e Nordeste, ambas não mostraram bom potencial na produção de *syngas*. Além disso, a gaseificação de resíduos agrícolas das indústrias de soja, milho e cana-de-açúcar possui o maior potencial para gerar gás de síntese, com produções anuais projetadas respectivamente de 299 milhões, 158 milhões e 146 milhões de toneladas [7].

O mercado mundial de gás de síntese foi de mais de 48 bilhões de dólares em 2021, sendo que 30,8 % da receita desse mercado foi de responsabilidade da América do Norte, com projeção de 5,9 % de crescimento até 2030. Em relação as tecnologias de produção, a previsão para esse mesmo ano é o alto crescimento da reforma a vapor e da gaseificação da biomassa para a produção do *syngas* [10].

2.3 ROTA FISCHER-TROPSCH

É de conhecimento geral que o mundo vem buscando alternativas para o problema do aquecimento global e suas consequências em diferentes setores da sociedade. Uma vez que os combustíveis renováveis são aliados no combate desses impactos, a American Society for Testing and Materials (ASTM) estabeleceu diferentes rotas que visam a produção desses combustíveis, dispostas na Tabela 3.

Tabela 3 - Processos de conversão aprovados pela ASTM para a produção de biocombustíveis.

Norma ASTM	Processo de conversão	Sigla	Principais insumos	Razão volumétrica máxima*
ASTM D7566 Anexo 1	Querosene parafínico hidroprocessado oriundo de síntese Fischer-Tropsch	FT-SPK	Carvão, gás natural, biomassa	50%
ASTM D7566 Anexo 2	Querosene parafínico hidroprocessado a partir de ésteres e ácidos graxos	HEFA-SPK	Bio-óleos, gordura animal, óleos reciclados	50%
ASTM D7566 Anexo 3	Isoparafinas sintéticas hidroprocessadas a partir da fermentação de açúcares	SIP	Biomassa usada para produção de açúcar	10%
ASTM D7566 Anexo 4	Querosene FT contendo derivados da alquilação de aromáticos leves de fontes não petrolíferas	FT-SPK/A	Carvão, gás natural, biomassa	50%
ASTM D7566 Anexo 5	Querosene parafínico sintetizado a partir de álcoois (ATJ, <i>alcohol-to-jet</i>)	ATJ-SPK	Biomassa da produção de etanol ou isobutanol	50%
ASTM D7566 Anexo 6	Querosene derivado de hidrotermólise catalítica	CHJ	Óleos vegetais (soja, pinhão-manso, tungue, camelina e carinata)	50%
ASTM D7566 Anexo 7	Querosene parafínico sintetizado a partir do hidroprocessamento de ésteres e ácidos graxos	HC-HEFA-SPK	Óleo de microalgas	10%
ASTM D1655 Anexo A1	Coprocessamento de ésteres e ácidos graxos em refinarias de petróleo	HEFA coprocessado	Gorduras, óleos e graxas coprocessados com petróleo	5%
ASTM D1655 Anexo A1	Coprocessamento de hidrocarbonetos Fischer-Tropsch em refinarias de petróleo	FT coprocessado	Produtos FT coprocessados com petróleo	5%

*Razão volumétrica máxima autorizada pela ASTM para misturas entre o biocombustível produzido pela rota em questão e o combustível de origem fóssil.

Fonte: Adaptado de [11].

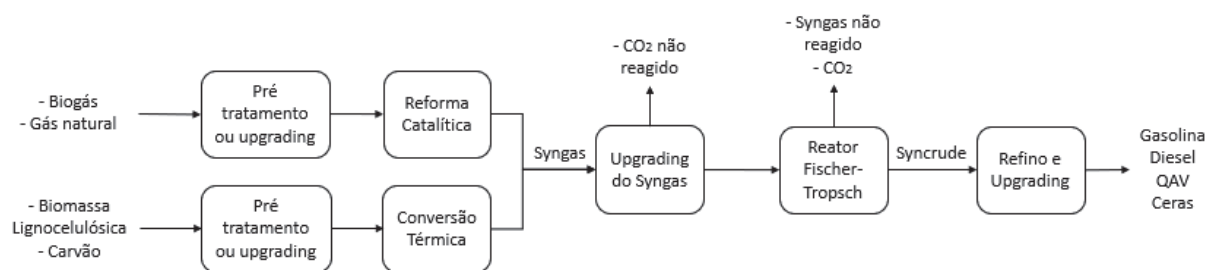
A síntese de Fischer-Tropsch (FT) é uma tecnologia que permite a obtenção de combustíveis de alta qualidade com caráter renovável, a partir de matérias-primas alternativas, como biomassa lignocelulósica, oleaginosas e biogás. A reação catalítica utiliza como reagente o gás de síntese (uma mistura de CO e H₂), e produz cadeias de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos e propriedades [12].

Essa rota tecnológica foi descoberta no ano de 1923, momento em que o mundo sofria os danos causados pela Primeira Guerra Mundial e, especificamente a Alemanha, sofria diversos embargos econômicos sancionados por países rivais. Devido a carência de recursos fósseis, o país passou a investigar meios alternativos para substituir o petróleo e produzir combustíveis. A partir daí, foi descoberto o processo de produção de hidrocarbonetos líquidos utilizando carvão (*coal to liquids*, CtL), pelos químicos Franz Fischer e Hans Tropsch [13].

No final da Segunda Guerra Mundial, com a nova derrota alemã e as descobertas de novas reservas de petróleo, o que tornou o produto abrangente e barato, a tecnologia CtL perdeu espaço no mercado, ficando concentrada exclusivamente na África do Sul até a década de 1970. Nesse período, devido à crise do petróleo, a tecnologia FT retornou ao cenário mundial e fixou-se como uma rota alternativa para produção de combustíveis líquidos, capaz de utilizar matérias-primas alternativas e amenizar os efeitos ambientais causados pelas fontes fósseis [13].

De forma geral, a rota para a produção de hidrocarbonetos por meio da síntese FT é definida por três etapas principais, conforme representado na Figura 3.

Figura 3 - Etapas gerais da rota Fischer-Tropsch.



Fonte: Adaptado de [13].

Inicialmente, as matérias-primas selecionadas são submetidas a um processo de conversão em gás de síntese (*syngas*), cuja caracterização é feita com base na alimentação utilizada. É importante destacar que, a depender dessa matéria-prima,

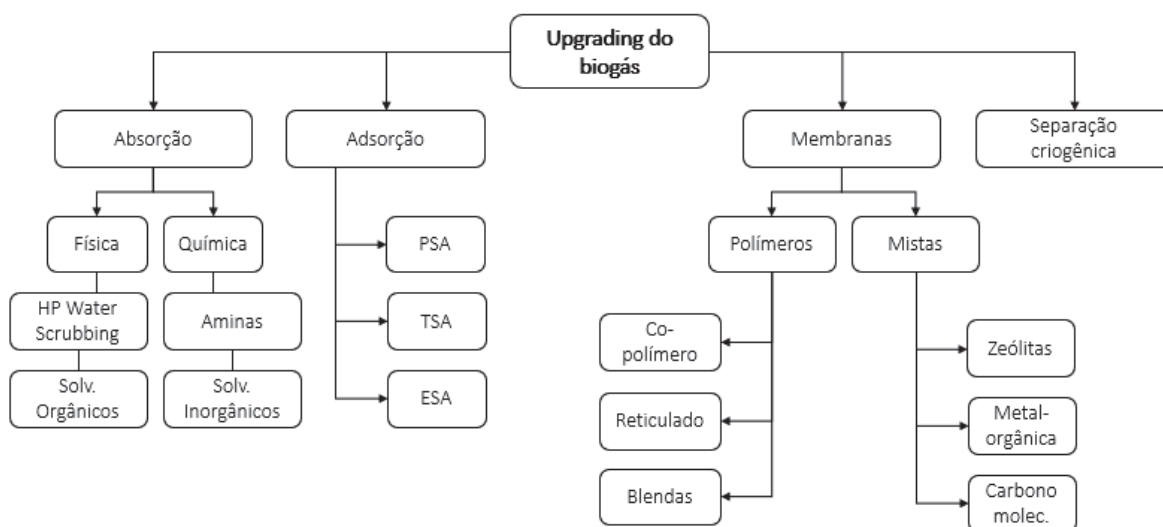
são necessários pré-tratamentos que possam adaptar suas condições e propriedades para o reator de conversão térmica. O *syngas* obtido é então direcionado ao reator de síntese FT, no qual o *syncrude*, uma mistura de hidrocarbonetos de distintos tamanhos de cadeia, será o produto principal. Esse, então, deve ser destinado a um processo de refino e fracionamento (*upgrading*), que o converterá aos combustíveis sintéticos desejados.

2.3.1 *Upgrading* do Biogás

Dependendo do biogás utilizado como matéria-prima para a síntese FT, é necessário o emprego de uma etapa anterior a reforma catalítica, denominada *upgrading* do biogás. Ela será responsável pela limpeza do biogás e retirada de compostos como NH_3 , H_2S e até mesmo, em alguns casos, o CO_2 , antes de sua utilização em determinados processos industriais [3].

De maneira geral, existem diferentes tecnologias para realização da purificação do biogás, de caráter físico, químico ou biológico. Dentre elas, é possível destacar os processos de absorção física (lavagem com água ou utilizando solventes orgânicos), absorção química (soluções de aminas), adsorção (PSA e TSA), separação por membranas e separação criogênica, conforme mostra a Figura 4 [3]. Os processos aprofundados neste trabalho foram descritos nas seções a seguir.

Figura 4 - Tecnologias de *upgrading* do biogás.



Fonte: Adaptado de [14].

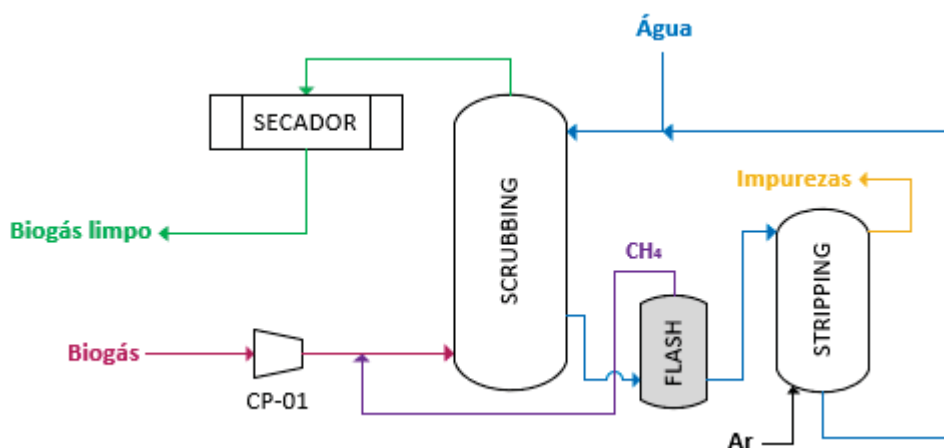
2.3.1.1 Water Scrubbing

A lavagem com água, mais conhecida como *water scrubbing*, é um processo que pode ser classificado como uma absorção física. Ele é baseado na diferença de solubilidade que uma mistura de gases contém quando é dissolvida em uma solução responsável por essa lavagem, que nesse caso, é a própria água. É o processo mais empregado na indústria para o *upgrading* do biogás, com 41 % da presença do mercado mundial [15].

Sua grande vantagem é a capacidade de dissolver o H_2S e o CO_2 em um único processo, uma vez que a solubilidade do CO_2 em água é 26 vezes maior que a do CH_4 (901 mL/L de H_2O a 20 °C), e a do H_2S é ainda maior que a do CO_2 (2830 mL/L de H_2O a 20 °C) [16]. Dessa forma, ambos podem ser retirados do biogás, mantendo ainda a presença do gás metano na mistura [17].

O sistema de *water scrubbing* é composto por duas etapas principais e uma etapa optativa, conforme apresentado na Figura 5. Inicialmente, o biogás é alimentado no fundo de uma coluna de absorção, já pressurizado e levemente aquecido (9 a 12 bar, 30 a 50 °C), enquanto a água é fornecida pelo topo do equipamento, caracterizando um fluxo contracorrente. Usualmente, empregam-se colunas de recheio, visando aumentar a transferência de massa entre gases e água [17]–[19].

Figura 5 - Esquema representativo da *Water Scrubbing*.



Fonte: Adaptado de [15].

Com a retirada das impurezas, especialmente do H_2S , são geradas duas correntes: no topo, o biogás segue para uma etapa de secagem. Enquanto isso, a água contendo os gases dissolvidos (corrente de fundo) é direcionada para uma

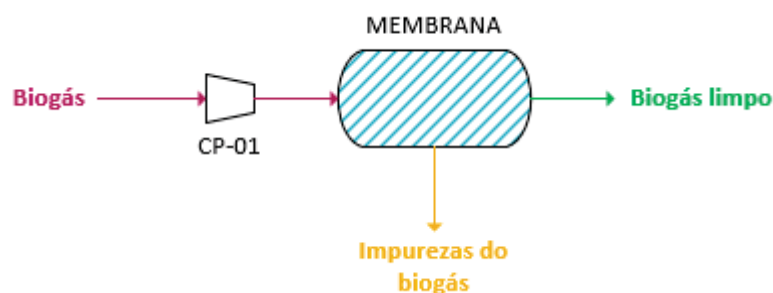
segunda coluna, responsável por regenerá-la, dessorvendo os gases contidos nela por descompressão, e reutilizá-la no processo. A dessorção é realizada utilizando ar e agrega valor no sistema, uma vez que a demanda de água é próxima de 200 m³/h para cada 1000 Nm³/h de biogás alimentado [3].

É possível também adicionar um tanque flash entre as duas colunas, que visa a retirada do CH₄ que pode ter sido adsorvido na coluna inicial. Dessa forma, os poucos traços de metano contidos nessas corrente podem ser recuperados e reciclados para o biogás purificado [3].

2.3.1.2 Separação por Membranas

A separação por membranas (Figura 6) é um processo alternativo à absorção ou adsorção convencionais, visando a purificação do biogás. Esse é baseado na permeabilidade seletiva que a membrana utilizada possui com relação aos componentes da mistura. Dependendo do objetivo principal do processo, esse pode ser performed pelo método seco (gás-gás, operando a altas pressões, 20 a 40 bar) ou pelo método molhado (gás-líquido, operando a baixas pressões, 1 atm) [17].

Figura 6 - Esquema representativo da separação por membranas em um estágio.



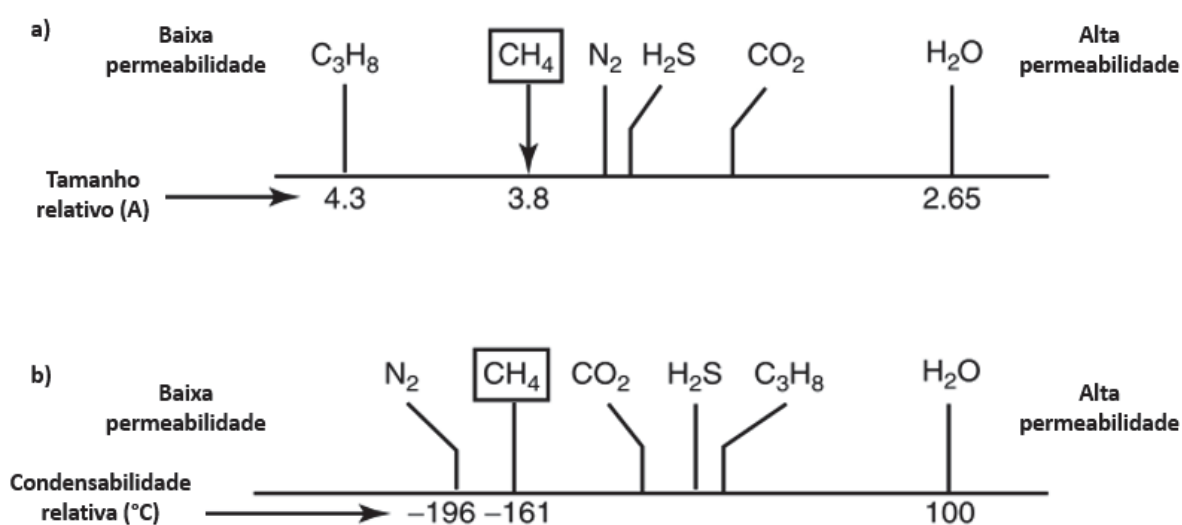
Fonte: Adaptado de [3].

Membranas poliméricas são as mais utilizadas no processo de *upgrading* do biogás. Nelas, o coeficiente de difusão e a solubilidade do CO₂ são maiores se comparadas a do CH₄. Isso faz com que o primeiro seja permeado para o lado de menor pressão - podendo carregar indesejavelmente cerca de 10 a 15 % de CH₄ - enquanto que o metano permanece no lado de maior pressão da membrana [3], [15].

Além disso, tanto membranas poliméricas vítreas como membranas poliméricas emborrachadas são capazes de performar o *upgrading* do biogás. No

entanto, na prática, as primeiras são melhores na permeação do CO_2 , utilizando o tamanho da partícula como critério de seletividade. Membranas emborrachadas se baseiam na seletividade por sorção e, portanto, permeiam melhor o H_2S , que é maior e mais condensável (maior temperatura crítica) em comparação ao CO_2 . O mecanismo de permeação pode ser descrito na Figura 7a para membranas vítreas e Figura 7b para membranas emborrachadas [20].

Figura 7 - a) Tamanho relativo (membranas vítreas) e; b) condensabilidade (ponto de ebulição) (membranas emborrachadas) dos principais componentes do gás natural.



Fonte: Adaptado de [20].

Em casos práticos, é recomendado a retirada prévia do H_2S presente no biogás, de forma a evitar a corrosão. Além disso, sistemas compostos por um único estágio apresentam rendimentos menores de CH_4 se comparados a dois ou três estágios de membranas. Outra grande desvantagem desse mecanismo é o alto custo e a fragilidade do sistema (tempo de vida útil entre 5 e 10 anos) [3].

2.3.2 Reforma Catalítica

Um dos processos críticos para a produção de biocombustíveis é a reforma catalítica, cujo objetivo é a conversão de biogás ou gás natural em *syngas* (gás de síntese). Para isso, esse processo pode ser realizado através de seis rotas diferentes: a reforma a seco, reforma a vapor, bi-reforma, oxidação parcial, reforma autotérmica

e tri-reforma. As reações principais, bem como suas respectivas entalpias, estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 - Reações principais das reformas catalíticas.

Reforma	Reação Principal	Entalpia (kJ/mol)	Nº	Ref.
A seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	+ 247	(1)	[21]
A vapor	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	+ 206	(2)	[13]
Bi-reforma	$3 CH_4 + 2 H_2O + CO_2 \leftrightarrow 4 CO + 8 H_2$	+ 659	(3)	[22]
Oxidação parcial	$CH_4 + 1/2 O_2 \leftrightarrow CO + 2 H_2$	- 36	(4)	[13]
Autotérmica	$3 CH_4 + H_2O + O_2 \leftrightarrow 3 CO + 7 H_2$	+ 170	(5)	[13]
Tri-reforma	$2 CH_4 + H_2O + 1/2 O_2 + CO_2 \leftrightarrow 4 CO + 7 H_2$	+ 417	(6)	[23]

Fonte: A Autora, 2022.

A reforma a seco (ou *Dry Reforming*, DR) é uma reação que ocorre com a utilização do CO₂ como agente reformador do gás metano, gerando CO e H₂. A reação principal, que apresenta caráter endotérmico, é dada pela Equação (1), ocorrendo em temperaturas de 850 a 1000 °C e pressões próximas à atmosférica [2], [18]. A catálise da reação é operada com metais nobres ou níquel, suportados em alumina, e com ela, são obtidas razões de H₂/CO entre 0,7 e 1. Uma das grandes vantagens da reforma a seco é o uso do CO₂ como reagente, fato esse que mitiga as emissões desse gás e contribui positivamente para a redução do efeito estufa. No entanto, o maior desafio desse processo é a considerável formação de coque, que desativa o catalisador e limita a ocorrência da reação [21].

Já a reforma a vapor (*Steam Reforming*, SR) é uma reação que ocorre entre o CH₄ e vapor de água, conforme apresentado na Equação (2). Assim como a reforma a seco, seu caráter também é endotérmico, operando em temperaturas maiores de 800 °C e pressões de 15 a 30 bar [13]. Porém, a relação H₂/CO fornecida fica próxima de 3, considerada elevada para uma posterior síntese FT [18]. O catalisador utilizado é a base de níquel, sendo que determinados promotores (como metais alcalinos ou alcalinos terrosos) podem ser adicionados para ajudar a retirar o coque formado da superfície catalítica. Apesar de ser um processo de reforma consolidado no mercado, segundo Ramos (2011) [13], o consumo médio de vapor de H₂O é de 10 a 12

toneladas para cada tonelada de H_2 produzido, o que eleva o custo de operação (superaquecimento e pressurização do vapor).

No momento em que a reforma a seco e a reforma a vapor são combinadas entre si, obtém-se a denominada bi-reforma (*Bi-Reforming*, BR), um processo que utiliza o CO_2 e o vapor de H_2O reagindo com o CH_4 , visando a produção de *syngas* (Equação (3)). É o processo com maior endotermicidade, ocorrendo em temperaturas de 800 a 850 °C e pressões de 1 a 7 bar [2]. É capaz de fornecer proporções H_2/CO entre 1,1 e 2,7, utilizando o catalisador a base de níquel e suportado em Al_2O_3 . Devido a adição do vapor como reagente da reação principal, a formação de coque em comparação com a reforma a seco pode ser negligenciada. Apesar desse ponto positivo, segundo dados da literatura, a conversão do biogás utilizado como reagente em gás de síntese é mais baixa [22].

A oxidação parcial (*Partial Oxidation*, PO) é um tipo de reforma catalítica baseada na reação apenas do gás metano com o oxigênio, conforme Equação (4). Dessa forma, o CO_2 presente no biogás deve ser retirado através das tecnologias mencionadas no item 2.3.1. Essa reforma possui caráter exotérmico, operando a temperaturas próximas de 1400 °C e pressão de 1 bar. Além disso, a razão H_2/CO produzida é próxima de 2 e a reação pode ocorrer de forma não catalítica. O principal problema desse processo é a elevada demanda de gás oxigênio puro, que aumenta os custos operacionais. Para casos performados na presença de catalisador, há o risco de sua oxidação e da formação de pontos quentes em sua superfície [24].

Uma possibilidade de reforma catalítica é a combinação da reforma a vapor com a oxidação parcial, denominada reforma autotérmica (*Autothermal Reforming*, AR), conforme mostra a Equação (5). Operando a temperaturas de 900 a 1100 °C e pressões de 20 a 40 bar, esse processo, também endotérmico e catalisado com Ni/Al_2O_3 , tem capacidade de geração de uma razão H_2/CO entre 2 e 2,5. É visto com grande interesse industrial, uma vez que esse processo pode se autorregular, devido a compensação energética provocada pelas reações de reforma (endotérmicas) e de oxidação parcial (exotérmica). Entretanto, o CO_2 não é utilizado como reagente na reação principal e as condições operacionais as quais o processo é submetido são severas [13], [25].

Finalmente, é possível combinar os processos de reforma a seco, reforma a vapor e oxidação parcial em uma única reforma, denominada tri-reforma, ou *Tri-Reforming* (TR) (Equação (6)). Suas características operacionais são semelhantes a

outras reformas: possui caráter endotérmico, opera em temperaturas de 700 a 950 °C e pressões atmosféricas e pode ser catalisada com Ni/Al₂O₃. O principal problema desse processo é a probabilidade de oxidação do catalisador, devido a elevada temperatura de operação combinada com a presença do oxigênio como reagente [2], [26].

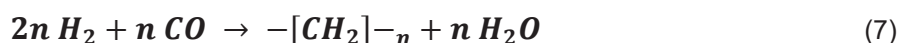
2.3.3 *Upgrading* do Gás de Síntese

Apesar dos diferentes meios para realização da reforma catalítica do biogás em gás de síntese, e dos bons resultados de conversão já reportados na literatura, esse parâmetro não atinge 100 %, especialmente quando se trata do CO₂. Isso significa que a corrente destinada para o reator FT contém traços desse gás, além de outros compostos formados por reações paralelas que ocorrem na reforma. Eles podem criar um ambiente venenoso para os catalisadores utilizados na síntese FT, causando sua desativação [27].

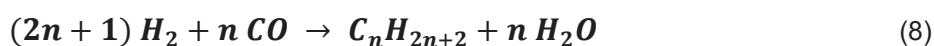
Dessa forma, alguns processos comentados no subtópico 2.3.1 (Figura 4) também podem ser aplicados para a purificação do *syngas*, como a absorção química (solventes de base amina) e a separação por membranas.

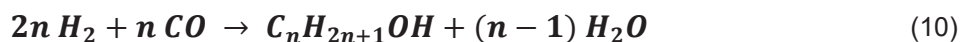
2.3.4 Síntese Fischer-Tropsch

Quimicamente, a síntese FT é uma reação de polimerização, de caráter exotérmico, em que o CO e H₂, componentes do gás de síntese, adsorvem na superfície do catalisador utilizado, ocorrendo sua dissociação e posterior formação de monômeros CH₂ e água. Conforme descrito na Equação (7), esses monômeros se ligam e formam cadeias de hidrocarbonetos, até se desorverem do catalisador [12].



O produto obtido da FT, também denominado *syncrude*, é um conjunto de cadeias de hidrocarbonetos, podendo conter alcanos (parafinas), alcenos (olefinas) e álcoois, cujas reações de formação estão descritas de acordo com as equações (8), (9) e (10).





O gás metano, o GLP, a gasolina, a nafta, o óleo diesel, o querosene de aviação e as ceras são produtos que podem ser obtidos a partir dessa rota, compondo a mistura final do *syncrude*. A seletividade desses produtos, bem como das reações mencionadas anteriormente, irão depender de diversos fatores, como temperatura, pressão, razão de H₂/CO alimentada, catalisador e tipo de reator utilizado [13].

Usualmente, a síntese FT ocorre em temperaturas na faixa de 200 a 380 °C. Condições mais brandas (200 a 250 °C) caracterizam a *Low Temperature Fischer-Tropsch – LTFT*, na qual a taxa de dessorção dos produtos e a velocidade da reação são limitadas e acabam por produzir cadeias mais longas de carbono. Em temperaturas mais elevadas, de 300 a 380 °C, ocorre a *High Temperature Fischer-Tropsch – HTFT*. Nela, a estrutura do catalisador pode ser comprometida, o que favorece a dessorção das cadeias formadas (mais curtas) e a deposição de coque (carbono sólido) na superfície catalítica, causando sua desativação [28].

Enquanto isso, a pressão aplicada nos reatores FT varia de 10 a 40 bar [13]. Seu aumento favorece o processo de adsorção e por consequência, auxilia na formação de cadeias longas de hidrocarbonetos, além de aumentar a taxa de conversão. No entanto, pressões muito elevadas podem causar a desativação do catalisador pela formação de coque [28]. Outro fator importante para a seletividade da síntese FT é a razão dos reagentes alimentados H₂/CO. O valor ideal e mais recomendado para esse parâmetro é próximo de 2 [13]. O aumento dessa proporção aumenta a conversão dos reagentes em produtos de cadeias menores, como o próprio gás metano [29].

A síntese de hidrocarbonetos pela rota FT também sofre mudanças de acordo com a catálise empregada na reação. Para isso, são utilizados catalisadores à base de Ferro, Cobalto, Níquel ou Rutênio, com bases de zeólitas ou alumina. O Ru, apesar de mostrar maior atividade, possui maior custo acoplado, o que inviabiliza sua aplicação em escala industrial. O Ni também apresenta excelente atividade catalítica, mas seu emprego gera altas concentrações de metano. Dessa forma, Fe e Co mostram maior viabilidade comercial para a síntese FT, sendo que a comparação de aplicação de ambos é apresentada na Tabela 5 [12].

Tabela 5 - Comparação entre catalisadores de Ferro e Cobalto.

Ferro	Cobalto
Operação a 200 – 350 °C;	Operação a 190 – 240 °C;
Síntese LTFT ou HTFT;	Síntese LTFT;
Razão H ₂ /CO do <i>syngas</i> de 0,5 – 2,5;	Razão H ₂ /CO do <i>syngas</i> de 2,0 – 2,3;
Promotores: metais alcalinos;	Promotores: metais nobres ou óxidos;
Menor durabilidade (6 meses);	Maior durabilidade (5 anos);
Mais barato;	Mais caro;

Fonte: Adaptado de [12].

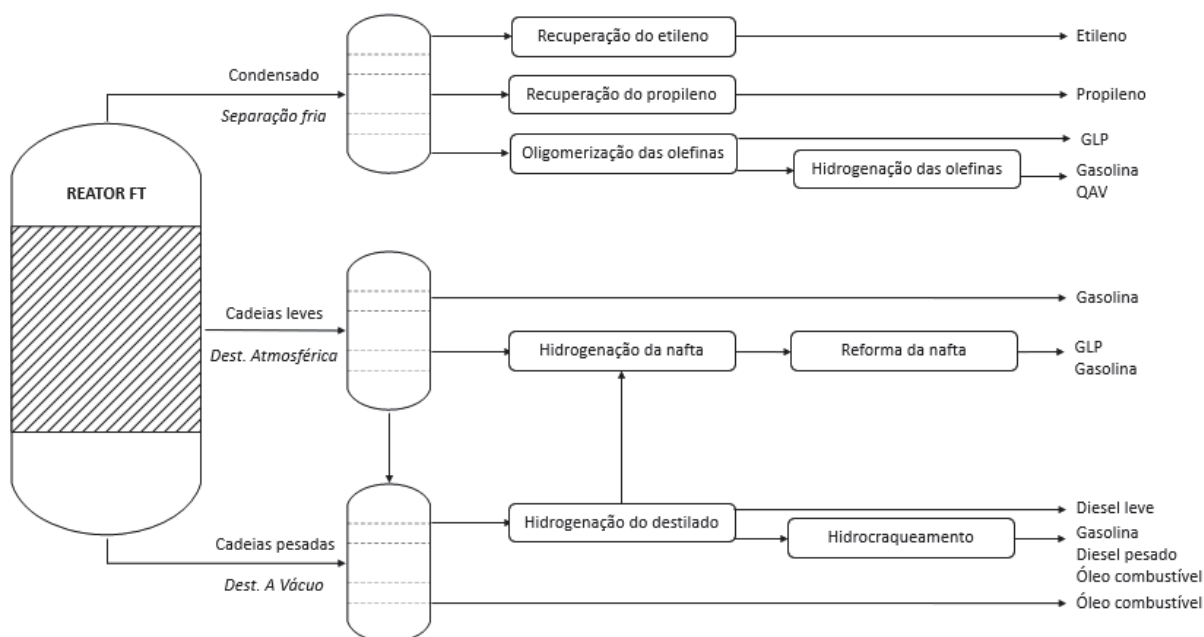
Finalmente, o último fator que interfere na seletividade da reação de Fischer-Tropsch é o reator utilizado. Existem dois tipos principais de reatores que podem ser empregados para a realização dessa síntese do tipo LTFT: o multitubular de leito fixo e o de leito de lama. Em compensação, outros dois tipos são mais utilizados para a síntese HTFT: o de leito fluidizado e o de leito fluidizado circulante [28].

2.3.5 *Upgrading* do *syncrude*

Existem duas correntes geradas no reator de Fischer-Tropsch, ambas compostas por diferentes produtos. Uma delas, na qual estão presentes os reagentes não convertidos (H₂ e CO), CO₂ e hidrocarbonetos leves, é retirada pelo topo desse equipamento, conforme já apresentado na Figura 3. Devido ao elevado poder calorífico dessa mistura, essa corrente pode ter dois destinos principais: um deles é a geração de energias térmica e/ou elétrica, através da alimentação desses gases como combustível de caldeiras a vapor; a segunda alternativa seria a recuperação do gás de síntese não reagido, de forma a reciclá-lo novamente para o reator de reforma e aumentar a produção do *syngas* [13].

A corrente de fundo é conhecida como *syncrude*, composta por água e uma mistura complexa de hidrocarbonetos. A purificação dos produtos presentes nessa corrente é conhecida como *upgrading*, um conjunto de processos que visa a separação e o aperfeiçoamento das diferentes partes da mistura (Figura 8).

Figura 8 - Processos de *upgrading* do *syncrude*.



Fonte: Adaptado de [12].

A primeira etapa a ser realizada nesse *upgrading* é a separação da água e dos compostos que nela estão dissolvidos do *syncrude* obtido, através de operações como destilação flash ou colunas *stripping*. A corrente de topo gerada nessa operação segue para uma próxima destilação convencional: a água em si pode ser tratada, visando seu reuso no próprio sistema de produção de hidrocarbonetos, enquanto que os oxigenados que estavam solubilizados nela são destinados para seus devidos fins [13].

Com a retirada da água e dos compostos oxigenados, a corrente restante do *syncrude* pode ser separada e submetida a diferentes técnicas de melhoramento. A corrente composta por hidrocarbonetos leves (etileno, propileno, buteno) pode ser destinada a um processo de oligomerização, visando a formação do gás liquefeito de petróleo (GLP), e de hidrogenação, obtendo a gasolina e o querosene. Os óleos leves são constituídos por olefinas, usualmente submetidas a processos de hidrogenação para a obtenção de gasolina e opcionalmente querosene. Finalmente, os óleos pesados constituem a principal mistura para a geração de óleo diesel. Eles podem passar por etapas de isomerização ou de hidrocrackeamento, a depender do produto final desejado [12].

De forma geral, vale mencionar que a oligomerização é uma reação que transforma alcenos ou olefinas ($< C_4$, como etileno, propileno e buteno), em cadeias de maior tamanho e massa molar. Já o hidrocraqueamento é aplicado para a fração mais pesada ($> C_{19}$, como ceras) do *syncrude*, promovendo a quebra desses produtos em cadeias mais curtas, visando a obtenção de diesel ou querosene de aviação. Além disso, a isomerização e a hidroisomerização são processos utilizados para aumentar o grau de ramificação em cadeias de hidrocarbonetos, transformando-os em seus respectivos isômeros e favorecendo o ponto de congelamento do combustível. E finalmente, a alquilação é um processo empregado para aumentar a octanagem de alguns produtos obtidos a partir do *syncrude*, através da adição de grupos alquila nas cadeias de hidrocarbonetos [27].

2.4 MÉTODOS DE OTIMIZAÇÃO

De forma geral, processos químicos procuram converter diferentes matérias-primas em produtos e bens de consumo. A formulação desses processos, no entanto, deve considerar não apenas a conversão desses materiais em produtos de alta qualidade, mas também a rota pela qual essa transformação irá ocorrer, prevalecendo o lucro, menores quantidades de energia requeridas e baixo impacto ambiental. Por esse motivo, a otimização surge como uma alternativa para selecionar a melhor rota dentro de várias possibilidades disponíveis para a realização de determinado processo [30].

Muitas vezes, problemas de otimização possuem um elevado número de soluções possíveis para resolvê-lo, o que aumenta sua complexidade. Nesses casos, eles podem ser representados por modelos matemáticos, em que uma função objetivo (FO) – que possui um número de variáveis de decisão sujeitas ou não a certas restrições – será maximizada ou minimizada, de forma a encontrar a melhor decisão e analisar a efetividade do sistema em diferentes condições operacionais. As restrições, nas quais as variáveis de decisão podem estar sujeitas, definem a região viável de operação do processo, e podem ser manipuladas de forma a auxiliar na minimização ou maximização da FO [31]. Com base nisso, um problema de otimização pode ser elaborado seguindo a formulação abaixo (11).

$$\begin{aligned}
&\text{optimize } Z = z(\bar{x}) \\
&\text{subject to:} \\
&h(\bar{x}) = 0 \\
&g(\bar{x}) \leq 0
\end{aligned} \tag{11}$$

Nesse caso, $z(\bar{x})$ é a função objetivo a ser maximizada ou minimizada, expressa em termos do vetor de variáveis de decisão $\bar{x}$, $h(\bar{x})$ é uma restrição de igualdade e $g(\bar{x})$ uma restrição de desigualdade.

Na resolução de problemas de otimização, pode ser encontrado apenas um ponto de operação ótimo, ou seja, um mínimo ou um máximo da função objetivo. Em muitos casos, porém, é comum a FO possuir um ponto ótimo global e vários outros ótimos locais. Isso significa que o mínimo/máximo global é a melhor resposta para o problema, já que tem o menor/maior valor para a função matemática e, portanto, deve ser prioridade na resolução do problema de otimização. Pontos ótimos locais podem indicar o direcionamento da condição ótima, especialmente em uma determinada vizinhança, mas eles não garantem a melhor resposta para a FO [32].

Para encontrar a solução ótima global de uma FO, muitos métodos para otimizações mais complexas vêm sendo estudados, e podem ser divididos em duas classes principais: os métodos determinísticos e os métodos estocásticos. A otimização determinística é baseada em programação matemática e utiliza propriedades analíticas (como a convexidade ou concavidade da FO e suas restrições) para encontrar o ponto ótimo do problema. No entanto, os chutes iniciais e a suposição de continuidade da função objetivo podem ser problemas na resolução da otimização [31], [32].

Por outro lado, os métodos estocásticos são baseados na busca aleatória de soluções para o problema. Para isso, diferentes respostas para o problema são testadas e comparadas, utilizando como base as variáveis de decisão e a FO. Nesses casos, é necessário estabelecer critérios de convergência e análise, de forma a evitar soluções ruins e delimitar um intervalo de busca. Além disso, chutes iniciais ruins apenas exigem mais iterações para atingir o ponto ótimo global da função [31]. Outras vantagens da otimização estocástica são: a robustez para problemas não lineares; a convergência mais rápida quando há poucas variáveis de decisão; e a facilidade de escapar de ótimos locais [32].

2.4.1 Otimização Multiobjetivo (MOO)

De uma forma geral, a função objetivo é uma forma de quantificar a solução de um problema. A simples necessidade de maximizar ou minimizar essa FO representa a otimização de um problema sem restrições associadas a ele. Ainda, quando essas restrições estão presentes, a otimização fica apenas limitada dentro de um espaço de soluções. No entanto, problemas de engenharia mais complexos podem requerer a otimização de duas ou mais funções objetivos sujeitas ao mesmo conjunto de restrições e variáveis manipuladas [33]. Nesse caso, a análise é denominada otimização multiobjetivo (MOO), elaborada de acordo com a Equação (12).

$$\begin{aligned}
 &\text{optimize } \bar{Z} = (Z_1, Z_2, \dots, Z_k) \\
 &\text{subject to:} \\
 &h(\bar{x}) = 0 \\
 &g(\bar{x}) \leq 0
 \end{aligned} \tag{12}$$

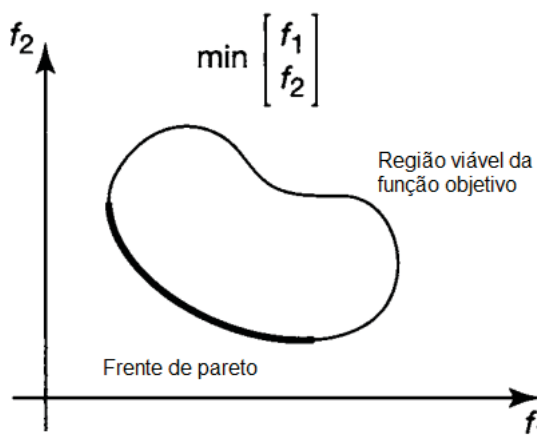
Em que k é a quantidade de objetivos a serem otimizados simultaneamente, $\bar{Z}$ é o vetor das funções objetivo, $Z_1(\bar{x})$ e $Z_2(\bar{x})$ são as funções objetivo individuais a serem maximizada ou minimizada, $\bar{x}$ é o vetor de variáveis de decisão, $h(\bar{x})$ é uma restrição de igualdade e $g(\bar{x})$ uma restrição de desigualdade. A diferença apresentada entre as equações (11) e (12) é a presença de mais funções objetivos, o que faz com que a solução do problema englobe todas elas e as respectivas restrições do sistema, aumentando sua complexidade de resolução [33].

A resolução de problemas multiobjetivos envolve a busca por um vetor $\bar{x}$ que possua as melhores soluções para todas as FO's especificadas. Quando há objetivos conflitantes entre essas funções, não é viável encontrar uma única solução capaz de otimizar todos eles, já que no momento em que um objetivo for otimizado, outros sofrerão impactos negativos. Por isso, um conjunto de soluções que modele as diferentes perturbações existentes nas FO's deve ser encontrado. Essas soluções são chamadas de soluções ótimas de Pareto ou frente de Pareto, e são apresentadas conforme mostra a Figura 9 [34].

Em geral, o problema MOO pode envolver diferentes cenários de análise entre as funções objetivos. Para cada um deles, a frente de Pareto é projetada de uma forma. Pode-se desejar a minimização ou maximização de todas as FO's ou a

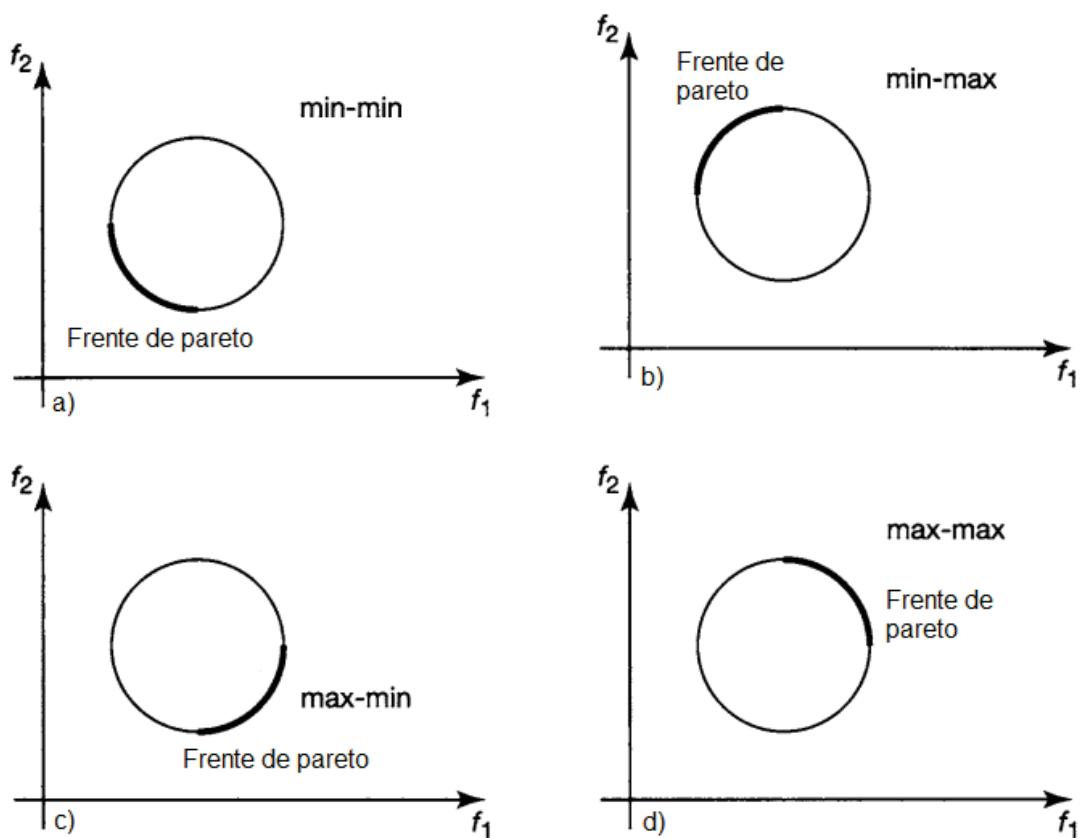
minimização de algumas e maximização de outras. Esses cenários de análise e otimização estão descritos na Figura 10 [34].

Figura 9 - Frente de Pareto simplificada em situações de minimização de duas funções objetivo.



Fonte: Adaptado de [34].

Figura 10 - Frente de Pareto para diferentes cenários de MOO. a) min FO1 e min FO2; b) min FO1 e max FO2; c) max FO1 e min FO2; d) max FO1 e max FO2.



Fonte: Adaptado de [34].

A frente de Pareto, nomeada em homenagem ao economista e sociologista Vilfredo Pareto, descreve as diferentes soluções ideais obtidas para uma otimização multiobjetivo. Essas soluções ótimas fornecem compensações quantitativas entre os objetivos especificados. No geral, uma boa frente de Pareto apresenta duas características: as soluções são distribuídas uniformemente e abrangem uma ampla gama de valores das FO's [31], [33], [34].

Existem diferentes métodos e algoritmos usados para encontrar a frente de Pareto de problemas complexos multiobjetivos. A convergência desses métodos clássicos depende da forma e da continuidade da frente ótima de Pareto. Métodos estocásticos, com busca aleatória, são menos sensíveis às características das FO's, variáveis de decisão e restrições [31].

2.4.2 Método de Evolução Diferencial (DE)

Determinados problemas de otimização requerem algoritmos de busca meta-heurísticos. Eles são capazes de resolver problemas com elevada complexidade sem se adaptarem exclusivamente a eles, possuindo portanto um caráter mais genérico [35].

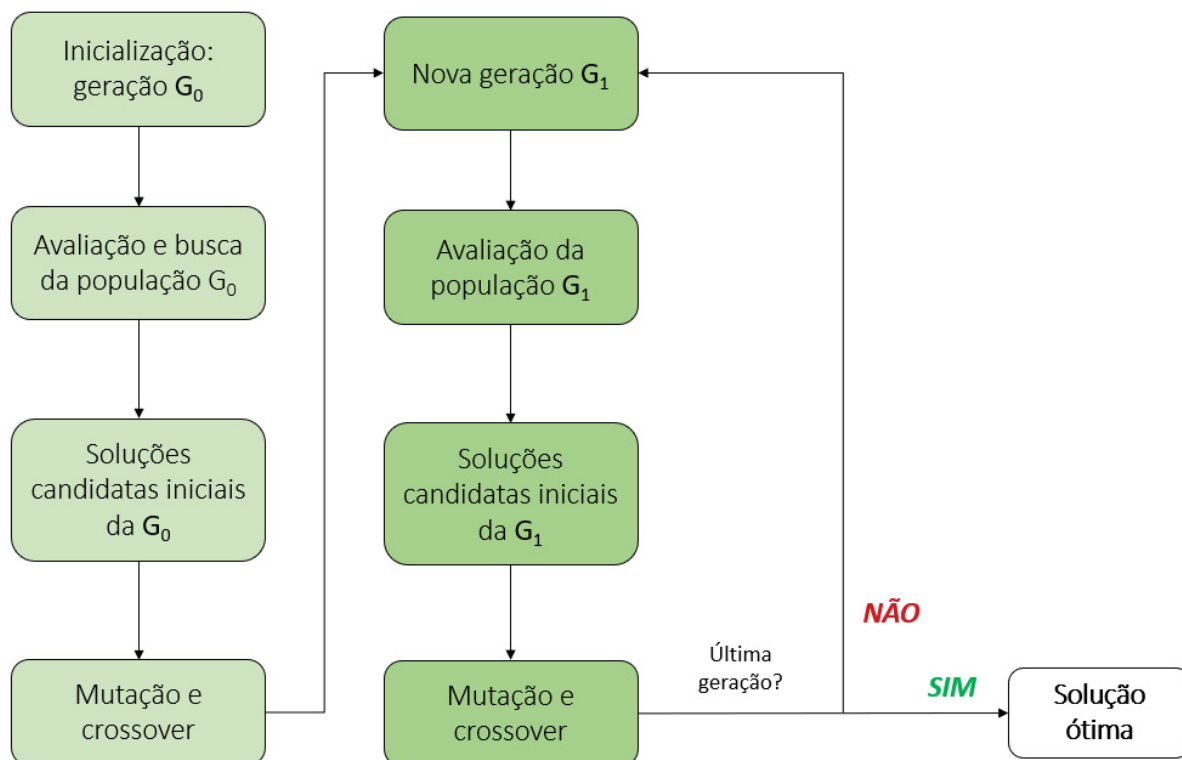
Com o objetivo de minimizar funções contínuas não diferenciáveis e não lineares, em 1995, Storn e Price propuseram o método de Evolução Diferencial (ou *differential evolutionary*, DE, em inglês). Este tem ganhado cada vez mais espaço para resolução de problemas complexos de otimização nas áreas de ciência e engenharia, sendo considerado um dos algoritmos mais populares para tal [33], [35].

O método DE pertence à classe de métodos estocásticos evolucionários e, assim como eles, analisa uma população de possíveis soluções, aplicando mutações e cruzamentos, direcionando a busca para a solução ótima. Seu bom desempenho depende do vetor gerado e da escolha das variáveis de controle e, além disso, sua grande vantagem é que são necessários apenas três parâmetros de controle a serem ajustados: mutação, permuta e seleção [35], [36].

De forma geral, o método consiste em quatro fases, conforme indica a Figura 11. Inicialmente, o espaço do sistema é estudado e ocorre uma busca da solução ótima global para o problema MOO. Para isso, são geradas soluções candidatas iniciais de forma aleatória (denominadas 'pais'), com base nos limites superior e inferior definidos para cada uma das variáveis manipuladas do problema [36]. O vetor

de soluções inicial possui o tamanho da população definido pelo usuário e deve abranger todo o espaço disponível dos parâmetros a serem manipulados.

Figura 11 - Fases consecutivas do método DE.



Fonte: Adaptado de [31].

Após isso, o otimizador gerará novos vetores de solução. Para isso, a diferença entre dois vetores iniciais aleatórios será somada a um terceiro vetor. Essa operação é denominada mutação. Ainda, as soluções já obtidas inicialmente ou as que sofreram mutações cruzam seus componentes de forma probabilística para produzir novos vetores. Esses possuirão atributos presentes nos dois tipos de antigas candidatas e são denominadas ‘filhos’, compondo assim a fase do crossover [36], [37].

Finalmente, caso o novo vetor de soluções, gerado após a mutação e crossover, seja melhor do que o vetor inicial aleatório, ocorrerá uma substituição para a próxima geração da otimização. Nesta etapa de seleção, portanto, o método DE avaliará quais soluções permanecerão na próxima iteração, considerando ‘pais’ e ‘filhos’. É importante mencionar que o tamanho da população definido no início do método se mantém constante entre as iterações. Dessa forma, os candidatos com os melhores resultados são mantidos para a iteração seguinte do algoritmo. As iterações

são feitas até que a quantidade de gerações propostas para a MOO seja finalizada [35]–[37].

Para realizar as operações de mutação e crossover, são utilizados fatores de probabilidade para cada uma delas. Para a mutação, esse valor varia entre 0 e 2, enquanto para o crossover a variação é entre 0 e 1. Ambos os parâmetros são definidos pelo usuário. Além disso, uma vez que é esperado que a geração seguinte obtenha valores mais otimizados em relação a sua anterior, usa-se o vetor de soluções da última geração para elaborar a frente ótima de Pareto [37].

3 ANÁLISE TERMODINÂMICA

Com o intuito de atender ao objetivo específico 01 do trabalho apresentado (avaliar o comportamento termodinâmico de diferentes processos de *upgrading* e reforma catalítica do biogás, através de modelagem e simulação), foram escolhidos dois processos de *upgrading* e dois processos de reforma catalítica do biogás. Esses sistemas foram analisados e comparados tecnicamente, para determinação do melhor processo de produção do gás de síntese.

Para a realização da análise de ambas as etapas abordadas, foi utilizado o software Aspen Plus V12.1®. Esse software utiliza parâmetros de processo, como balanços de massa e energia, equilíbrio de fases, comportamento termodinâmico e equações cinéticas, para prever e prever o comportamento de determinados processos, analisando propriedades das correntes, condições de operação e dimensionamento de equipamentos. Para que essa previsão e posterior resolução sejam feitas da maneira correta, é necessário definir um método termodinâmico. Esse será responsável por adaptar as condições do processo em um modelo matemático e fornecer os resultados e análises de forma precisa.

3.1 UPGRADING DO BIOGÁS

3.1.1 Metodologia

Conforme apresentado no tópico 2.3.1 e na Figura 4, existem diferentes processos tecnológicos capazes de performar a remoção de impurezas presentes no biogás. Apesar disso, visto que o foco principal é o H_2S , foram escolhidas apenas duas tecnologias de *upgrading*: a *water scrubbing* e a separação por membranas.

Segundo Niester et. al. (2013) [17] e Ashraf et. al. (2015) [18], as absorvedoras químicas requerem a retirada prévia de compostos sulfonados presentes no biogás, por serem contaminantes. Além disso, de acordo com Angelidaki et. al. (2018) [3], apesar dos solventes químicos serem capazes de realizar a retirada do H_2S , essa coluna possui uma seletividade elevada com relação ao CO_2 . E, uma vez que o objetivo central da etapa de reforma catalítica é utilizar esse gás como um dos reagentes principais, a absorção química não foi escolhida para ser simulada nessa etapa.

Processos de adsorção, como o PSA ou TSA, separam os diferentes gases do biogás com base em características moleculares e afinidade do material adsorvente. Angelidaki et. al. (2018) [3] e Awe et. al. (2017) [15] também recomendam uma retirada prévia do H_2S . O adsorvente é capaz de reter seletivamente o CO_2 , N_2 , O_2 , H_2O e o H_2S presentes no biogás. Uma vez que esse encontra-se saturado, ele deve ser regenerado e todos esses componentes serão dessorvidos. No entanto, a adsorção do H_2S é normalmente irreversível, o que torna essa regeneração impossível e, portanto, a reposição de adsorvente torna-se continuamente necessária.

Finalmente, o processo de separação criogênica também requer pré purificação em relação ao H_2S . Ele possui custos mais elevados por conta das condições operacionais extremas necessárias para liquefazer o CH_4 e separar os outros gases. Além disso, as grandes perdas de CH_4 e outros problemas práticos limitam a aplicação comercial desse processo [3], [15].

De forma a iniciar a análise técnica e termodinâmica dos processos de *upgrading* escolhidos, inicialmente foi proposto um sistema de *upgrading* do biogás utilizando o método de absorção física de água pressurizada, ou *water scrubbing* (tópico 2.3.1.1). Essa simulação foi baseada na modelagem realizada por Ashraf et. al. (2015) [18], em que foi selecionado o modelo termodinâmico NRTL eletrolítico com a equação de estado de Redlich-Kwong, apropriado para aplicações com solventes aquosos e mistos e, portanto, sendo capaz de adequar todas as reações químicas que ocorrem nessa etapa (Tabela 6).

Tabela 6 - Reações de equilíbrio apresentadas na simulação do sistema de *Water scrubbing*.

Tipo da reação	Reação química
Reação de equilíbrio	$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4^+ + OH^-$
Reação de equilíbrio	$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-}$
Reação de equilíbrio	$H_2S \leftrightarrow H^+ + HS^-$
Reação de equilíbrio	$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$
Reação de equilíbrio	$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H^+ + HCO_3^-$
Reação de equilíbrio	$HCO_3^- \leftrightarrow H^+ + CO_3^{2-}$
Sal	$NH_4HS_{(s)} \leftrightarrow NH_4^+ + HS^-$

Fonte: Adaptado de [38].

As equações que definem o modelo termodinâmico de Redlich-Kwong estão dispostas abaixo.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a/T^{0,5}}{[V_m \cdot (V_m + b)]} \quad (13)$$

Sendo P a pressão do sistema, T a temperatura do sistema, R a constante universal dos gases, V_m o volume molar do sistema. Os parâmetros “a” e “b” podem ser definidos de acordo com as equações (14) a (17).

$$\sqrt{a} = \sum_i x_i \sqrt{a_i} \quad (14)$$

$$a_i = 0,42748025 \cdot \frac{R^2 T_{ci}^{2,5}}{P_{ci}} \quad (15)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (16)$$

$$b_i = 0,08664035 \cdot \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \quad (17)$$

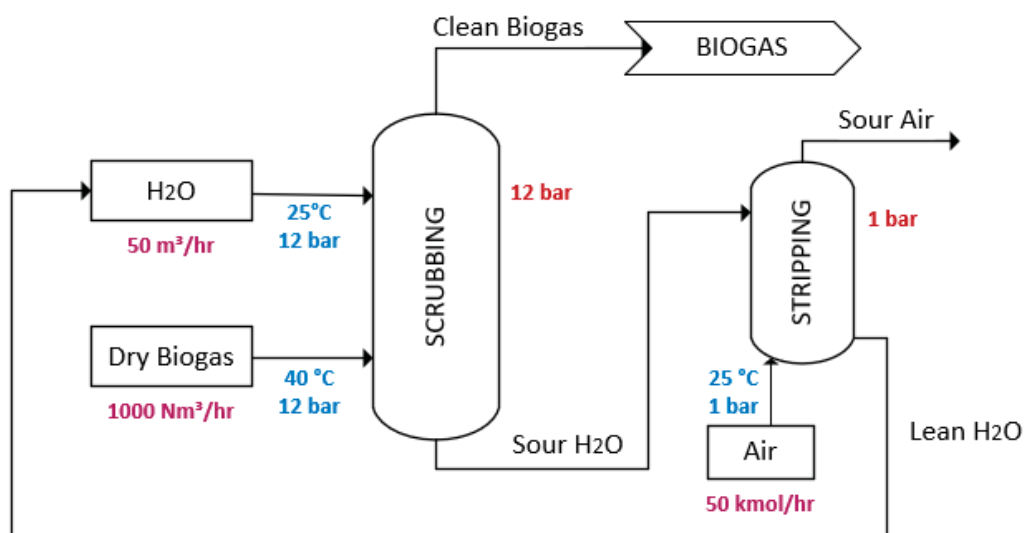
Sendo T_c a temperatura crítica, P_c a pressão crítica e x_i a fração de vapor do componente i.

Para esse método, também foi necessário calcular a solubilidade de gases supercríticos (ou incondensáveis) utilizando a lei de Henry. Nesse sistema, foram considerados componentes de Henry o CO_2 , o H_2S , a NH_3 , o N_2 , o CH_4 e o O_2 . O Aspen Physical Property System tem um grande número de constantes de Henry incorporadas para muitos solutos em solventes e todos esses parâmetros foram obtidos usando dados do banco de dados de Dortmund [38].

Conforme já descrito na Figura 5, a lavagem com água pressurizada é composta por dois equipamentos principais e um opcional: a coluna de absorção (responsável por remover as impurezas do biogás), um tanque flash (não essencial, mas pode ser adicionado para recuperar o CH_4 carregado de forma não intencional na primeira coluna) e uma coluna *stripping* (responsável por regenerar a água e reutilizá-la no processo).

Visando analisar a recuperação de CH_4 e CO_2 e a retirada de H_2S , foi realizada uma simulação desse sistema de *upgrading*, apresentada na Figura 12. Para a simulação, foi admitido o mesmo modelo termodinâmico usado por Ashraf et. al. (2015) [18] e as colunas absorvedora e *stripping* foram modeladas utilizando o bloco de colunas RadFrac do Aspen Plus. A descrição técnica das colunas foi feita nos tópicos 4.3.5 e 4.3.6. Além disso, para essa análise inicial, uma vez que o foco foi na viabilidade técnica do sistema, baseada na recuperação dos componentes da mistura e na retirada do H_2S , os equipamentos de pressurização e aquecimento foram desconsiderados.

Figura 12 - Diagrama de blocos da *Water Scrubbing*.



Fonte: A Autora, 2023.

O biogás (Dry Biogas) foi alimentado a uma vazão de 1.000 Nm^3/h , a uma temperatura de 40 °C e pressão de 12 bar. A composição de entrada também foi baseada no estudo de Ashraf et. al. (2015) [18], e pode ser encontrada na Tabela 7. A corrente de água (H_2O) foi estabelecida inicialmente como 50 m^3/h , 12 bar e 25 °C. Além disso, a corrente de ar (Air) foi definida como 50 kmol/h , 25 °C e 1 bar, com composição molar de 79 % N_2 e 21 % O_2 .

Tabela 7 - Composição molar do biogás utilizada na *Water Scrubbing*.

Componente	Fração molar
CH_4	0,6

CO ₂	0,38
N ₂	0,02
H ₂ S	2.000 ppm
NH ₃	100 ppm

Fonte: Adaptado de [18].

Enquanto isso, a tecnologia de membrana é uma alternativa competitiva e compacta para realizar a dessulfurização do biogás, conforme já descrito no tópico 2.3.1.2. O princípio desse mecanismo se baseia nas propriedades de permeabilidade seletiva das membranas, permitindo a separação dos componentes do biogás [3].

Makaruk et. al. [39] estudaram um sistema para purificar o biogás usando uma membrana de poliimida emborrachada de poli(amida-6-b-óxido de etileno), capaz de permear o H₂S. Sua seletividade para H₂S/CH₄ é de 54 e para CO₂/CH₄ é de 12 [39], [40].

Uma vez que o software Aspen Plus não permite a simulação de membranas de forma simples, necessitando de todas as características teóricas e processuais desse material, a membrana teórica proposta por Makaruk et. al. [39] foi usada para o *upgrading* do biogás e comparada com o sistema de lavagem de água proposto anteriormente neste trabalho.

3.1.2 Resultados e Discussões

A Tabela 8 mostra os resultados compilados dos dois sistemas propostos para o *upgrading* do biogás.

Tabela 8 - Resultados de simulação para *water scrubbing* e resultados teóricos para separação por membrana.

Processo	Perda de CO ₂	Recuperação de CH ₄	Fração final de H ₂ S	Referência
<i>Water Scrubbing</i>	41,52 %	98,24 %	8,9 ppm	Este trabalho
Sistema de membranas	-	70,00 %	< 3,3 ppm	[39]

Fonte: A Autora, 2023.

Para o processo de *water scrubbing*, os resultados indicam que é possível realizar quase 99,6 % da remoção de H_2S , assumindo um conteúdo inicial de 2.000 ppm e uma vazão de água de $50 \text{ m}^3/\text{h}$.

Embora a recuperação de CH_4 tenha sido superior a 98 %, as perdas de CO_2 foram muito significativas, considerando sua demanda para os dois processos de reforma catalítica (DR ou BR). Isso pode ser justificado pela eficácia da tecnologia de lavagem com água para remover também o CO_2 do biogás, uma vez que ele é mais solúvel em água do que o CH_4 [18].

Caso necessário, esse sistema de *water scrubbing* também é capaz de remover 100 % do CO_2 presente no biogás. Dados teóricos mostram que para garantir a retirada completa de CO_2 de $1.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de biogás, serão necessários cerca de $200 \text{ m}^3/\text{h}$ de água [3]. Para a simulação realizada, utilizando a ferramenta *Design Spec* do Aspen, obteve-se um valor de aproximadamente $120 \text{ m}^3/\text{h}$ para atingir uma remoção de 99,85 % de CO_2 . Finalmente, devido a presença da coluna *stripping*, foi possível garantir a regeneração total do solvente usado (H_2O), o que minimiza os impactos ambientais e econômicos.

Enquanto isso, o sistema de membrana proposto por Makaruk et. al. [39] também foi capaz de remover quase totalmente o conteúdo de H_2S . Da mesma forma, é possível garantir a remoção completa de CO_2 usando um segundo estágio equipado com uma membrana vítrea, que tem maior seletividade para CO_2 , alcançando 70 % de recuperação de CH_4 .

Considerando o conteúdo final de H_2S no biogás limpo, ambos os processos puderam atingir valores dentro do limite recomendado de menos de 10 ppm [14]. No entanto, analisando a recuperação de CH_4 , a possibilidade da realização de simulações com o software Aspen Plus e a vazão de biogás utilizada neste trabalho, a *water scrubbing* foi considerada superior à separação por membrana. Vale ressaltar, porém, que sistemas com membranas podem ser amplamente empregados nesse processo, trazendo alternativas aos métodos tradicionais da indústria.

Ainda, é necessário estudar as perspectivas econômica, energética e ambiental, buscando mais critérios para a tomada de decisão do melhor processo. Isso porque a perda de CO_2 e a recuperação do CH_4 são fatores decisivos dentro dessas perspectivas, e ambos não foram satisfatórios para os processos analisados.

3.2 REFORMA CATALÍTICA

3.2.1 Metodologia

Conforme comentado no tópico 2.3.2, existem seis rotas possíveis para a realização da reforma catalítica do biogás. No entanto, devido a fatores pontuais que impactariam na próxima etapa do processo, algumas dessas possibilidades foram descartadas e apenas a reforma a seco (DR) e a bi-reforma (BR) foram mantidas para a realização das simulações no Aspen Plus V12.1®.

Apesar da reforma a vapor (SR) ser um dos processos mais bem estabelecidos na indústria, o uso de elevadas quantidades de vapor de água superaquecido e pressurizado aumentam o custo e a energia necessários para sua realização. A razão fornecida de H_2/CO do *syngas* produzido gira em torno de 3-4, valor inviável para uma posterior síntese FT, e ainda, sua reação principal (Equação (2)) não utiliza o CO_2 como reagente. Assim, o tratamento inicial do biogás seria responsável pela retirada desse gás, juntamente com as outras impurezas, descartando-as na atmosfera. Como um dos objetivos gerais do trabalho visa o menor impacto ambiental possível, esse processo foi descartado.

A oxidação parcial (Reação (4)) também foi descartada das simulações. Da mesma forma que a SR, a PO não utiliza o CO_2 como reagente na reação principal, uma vez que o objetivo geral desse processo é a oxidação parcial do metano apenas. Vale comentar também que seria necessário o emprego do O_2 puro como reagente, o que eleva os gastos com matéria-prima e, para casos com catalisadores, há risco de oxidação desse componente. Essa mesma justificativa (uso do O_2) pode ser utilizada para explicar a retirada da tri-reforma (TR) na escolha dos processos a serem simulados.

Finalmente, uma vez que a SR e a PO foram descartadas, sua combinação, definida como a reforma autotérmica (AR) também não foi considerada no balanço final. As condições de operação, além de severas, podem causar a oxidação do catalisador de níquel, e da mesma forma, o CO_2 não é um reagente da reação principal, o que provoca seu descarte e respectivo impacto ambiental.

Para simular os dois processos de reforma catalítica previamente selecionados (DR e BR), foi proposto um modelo de equações de estado. Essas equações ajustam dados experimentais o mais precisamente possível, especialmente quando esses abordam componentes na fase vapor e para hidrocarbonetos no geral. Para ambos

os casos de reforma, a equação de Peng-Robinson foi selecionada, descrita abaixo (18). Ela é recomendada para processamento de gases, sistemas de refinarias e aplicações petroquímicas. Em misturas, ela é indicada para sistemas apolares, como gases leves e hidrocarbonetos.

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{[V_m \cdot (V_m + b) + b \cdot (V_m - b)]} \quad (18)$$

Sendo P a pressão do sistema, T a temperatura do sistema, R a constante universal dos gases, V_m o volume molar do sistema. Os parâmetros “a” e “b” podem ser definidos de acordo com as equações (19) a (22).

$$a = 0,45724 \cdot \frac{(RT_c)^2}{P_c} \cdot \alpha \quad (19)$$

$$\alpha = \left[1 + m \left(1 - \sqrt{T/T_c} \right) \right]^2 \quad (20)$$

$$m = 0,37464 + 1,54266\omega - 0,26992\omega^2 \quad (21)$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{RT_c}{P_c} \quad (22)$$

Sendo T_c a temperatura crítica, P_c a pressão crítica e ω o fator acêntrico das espécies.

Para os dois processos de reforma simulados no Aspen Plus, foi utilizado o reator do tipo *Rgibbs*. Esse equipamento é baseado em uma modelagem do equilíbrio de uma ou mais fases simultaneamente, através da minimização da energia livre de Gibbs, parâmetro que está diretamente relacionado com a entalpia e a entropia de um sistema. Além disso, o método de resolução utilizado no simulador foi o Sequencial Modular, no qual cada equipamento possui sub-rotinas, que contém as equações e programas responsáveis pela resolução do módulo.

Para um sistema com N componentes, a energia livre de Gibbs na sua forma diferencial pode ser descrita como

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N v_i du_i \quad (23)$$

Em que S é a entropia do sistema, T é a temperatura do sistema, V é o volume da mistura, P é a pressão do sistema, v_i é o coeficiente estequiométrico do componente i e u_i é o potencial químico do componente i. No estado de equilíbrio, a Equação (23) iguala-se a zero, caracterizando um sistema espontâneo [21].

A energia livre de Gibbs total de um sistema reacional pode ser calculada de forma isolada para determinadas condições de temperatura e pressão, através da comparação das energias no estado padrão das substâncias puras, conforme a equação abaixo.

$$G = \sum_{i=1}^N v_i u_i = \sum_{i=1}^N v_i u_i^0 + RT \ln K_i \quad (24)$$

Onde R é a constante universal dos gases, K_i é a constante de equilíbrio do componente i.

Uma vez definidos os processos de reforma, a modelagem termodinâmica e o equipamento a ser utilizado, foram estabelecidas três propriedades para avaliar o comportamento dos sistemas: a conversão de CH_4 (calculada pela Equação (25)), a conversão de CO_2 (calculada pela Equação (26)) e a razão molar H_2/CO .

$$CH_4 \text{ conversion } (\%) = 100\% \cdot \frac{CH_4 \text{ in} - CH_4 \text{ out}}{CH_4 \text{ in}} \quad (25)$$

$$CO_2 \text{ conversion } (\%) = 100\% \cdot \frac{CO_2 \text{ in} - CO_2 \text{ out}}{CO_2 \text{ in}} \quad (26)$$

O impacto gerado nessas três propriedades foi analisado com base em mudanças na temperatura, na pressão e na composição de alimentação do sistema. Foram propostos cenários de análise para ambas as reformas, conforme descrito nas Tabela 9 e Tabela 10.

Tabela 9 - Cenários analisados para a reforma a seco (DR).

Cenário	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Composição (CH ₄ :CO ₂)
01	400 - 1100	0.05, 0.1, 1.0, 5.0	3:2
02	400 - 1100	0.1	2:1, 3:2, 1:1

Fonte: A Autora, 2023.

Tabela 10 - Cenários analisados para a bi-reforma (BR).

Cenário	Temperatura (°C)	Pressão (MPa)	Composição (CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O)
01	400 - 1100	0.05, 0.1, 1.0, 5.0	3:2:2
02	400 - 1100	0.1	6:3:4, 3:2:2, 3:3:2
03	400 - 1100	0.1	3:2:1, 3:2:2, 3:2:3

Fonte: A Autora, 2023.

Para a reforma a seco (DR), inicialmente, foi fixada uma composição molar de entrada dos reagentes. Para avaliar o efeito da pressão no processo, essa propriedade foi variada dentro de um intervalo de temperaturas, utilizando o *Sensitivity Tool* do Aspen Plus. Após isso, a composição de entrada CH₄:CO₂ foi variada para as mesmas temperaturas, enquanto a pressão foi mantida constante. Dessa forma, o impacto da mudança na composição de entrada também foi medido.

De forma equivalente, para a bi-reforma, inicialmente foi fixada uma composição molar de entrada dos reagentes, considerando também a presença do vapor de água. A pressão foi variada dentro do mesmo intervalo de temperaturas definido para a DR, visando avaliar seu impacto no sistema. Após isso, a composição de alimentação foi alterada, mantendo a pressão constante.

É importante mencionar que para ambos os casos de reforma, as reações principais já apresentadas na Tabela 4 não ocorrem isoladamente. Isso significa que existem processos paralelos que podem favorecer ou prejudicar a reforma em si. Abaixo, estão destacadas as reações presentes no processo da reforma a seco (Tabela 11) e da bi-reforma (Tabela 12). Vale destacar que, devido a presença do vapor de água e à temperatura de operação acima de 800 °C, a formação de carbono sólido, ou coque, na BR pode ser negligenciada [22]. Portanto, as reações de decomposição do metano, Boudouard e carbono-água foram desprezadas.

Tabela 11 - Reações principais da reforma a seco.

Reação	Descrição	$\Delta H_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	Reforma a seco	+ 247
$CH_4 \rightarrow C_{(s)} + 2 H_2$	Decomposição do metano	+ 75
$2 CO \rightarrow C_{(s)} + CO_2$	Reação de Boudouard	-171
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	<i>Water Gas Shift</i> reversa	+ 41
$C + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2$	Reação Carbono-Água	+ 90

Fonte: Adaptado de [21].

Tabela 12 - Reações principais da bi-reforma.

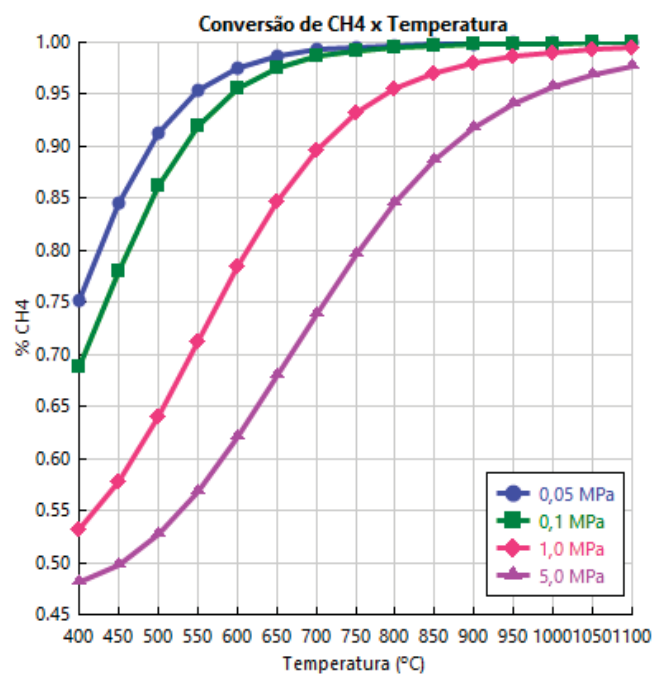
Reação	Descrição	$\Delta H_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)
$3 CH_4 + 2 H_2O + CO_2 \leftrightarrow 4 CO + 8 H_2$	Bi-reforma (soma)	+659
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	Reforma a seco	+ 247
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	Reforma a vapor	+ 206
$CH_4 + 2 H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4 H_2$	Metanação reversa	+165
$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	<i>Water Gas Shift</i> reversa	+ 41

Fonte: Adaptado de [22].

3.2.2 Resultados e Discussões para Reforma a Seco (DR)

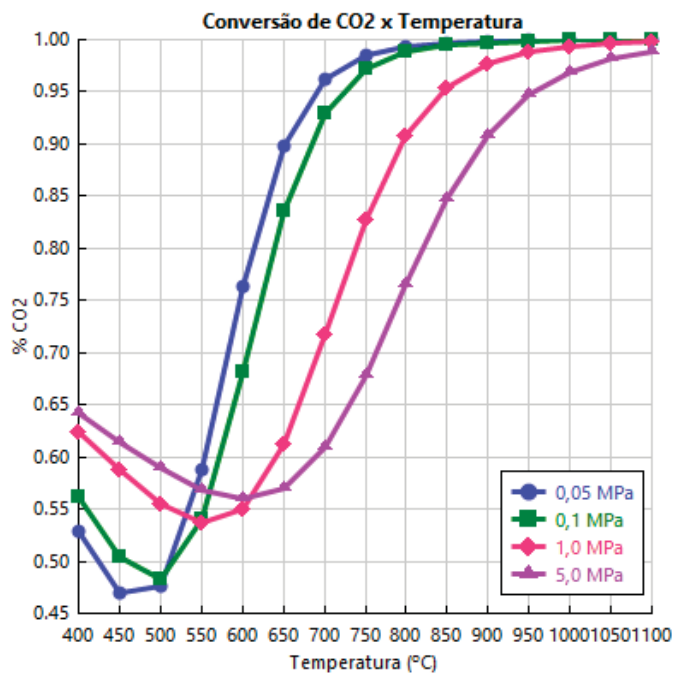
As primeiras simulações realizadas no Aspen Plus foram referentes a reforma a seco. O primeiro cenário analisado foi o efeito que a pressão exerce sobre o sistema. Para isso, a composição de entrada do biogás foi fixada em 3:2 molar, ou 60 % de CH_4 para 40 % de CO_2 , com vazão total de 1000 kmol/h. A temperatura de análise variou entre 400 °C e 1100 °C, com incrementos de 50 °C. Para a pressão, foram definidos quatro valores fixos: 0,05 MPa, 0,1 MPa, 1 MPa e 5 MPa. Os resultados foram obtidos pela ferramenta *Sensitivity* do simulador, e estão descritos respectivamente nas Figura 13, Figura 14 e Figura 15.

Figura 13 - Efeito da pressão na conversão de CH_4 (DR).

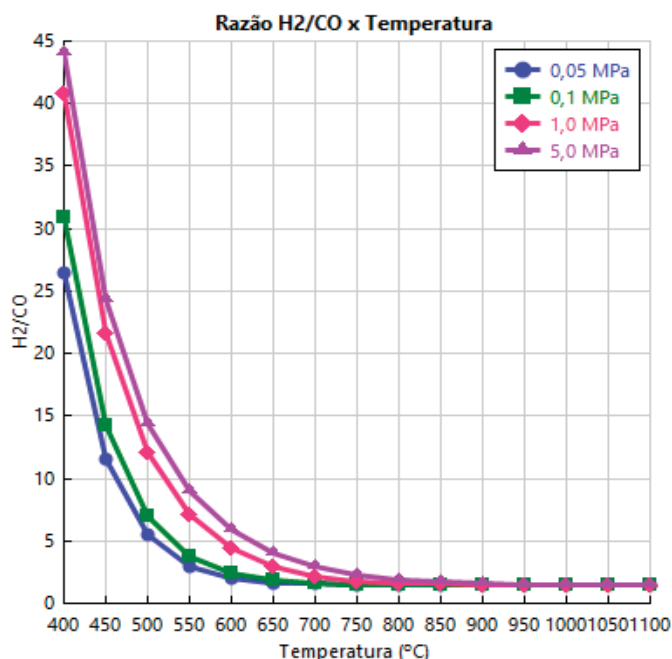


Fonte: A Autora, 2023.

Figura 14 - Efeito da pressão na conversão de CO_2 (DR).



Fonte: A Autora, 2023.

Figura 15 - Efeito da pressão na razão H_2/CO (DR).

Fonte: A Autora, 2023.

Inicialmente, é possível notar que ambas as conversões, tanto de CH_4 quanto de CO_2 , independente da pressão escolhida, aumentam com o aumento da temperatura. Esse fato é justificado pela endotermicidade da reação de reforma, que acaba sendo favorecida em maiores temperaturas, do ponto de vista termodinâmico.

Além disso, em temperaturas mais baixas de 400 °C a 700 °C, a pressão tem um impacto mais significativo nas duas conversões, por influenciar as reações de decomposição do metano e da reforma a seco, apresentadas na Tabela 11. Também foi observado que o aumento da pressão resulta em uma mudança no equilíbrio químico da reação principal da DR, favorecendo os reagentes e, portanto, reduzindo as conversões. Apesar dessas constatações, ambas as conversões podem atingir valores próximos a 100 % em temperaturas elevadas e pressões baixas.

É interessante perceber o comportamento de conversão do CO_2 , apresentado na Figura 14. As curvas mostram uma tendência diferente em temperaturas na faixa de 400 °C a 700 °C por apresentarem uma leve queda na conversão. Isso é justificado pela termodinâmica da reação principal da DR: em temperaturas abaixo de 643 °C, a reação inversa possui energia livre de Gibbs negativa, o que resulta em uma produção de CO_2 e redução de sua conversão. Particularmente para as curvas de 1 MPa e 5 MPa, a tendência inicial propõe que pressões mais elevadas forneceria melhores

conversões. Esse comportamento pode ser justificado por uma combinação de dois fatores que interferem na reação carbono-água. Inicialmente, ela torna-se espontânea em temperaturas acima de 630 °C. Abaixo disso, há uma mudança no equilíbrio para favorecer a reação inversa, e portanto, o consumo de CO₂ [21]. O segundo fator está associado ao princípio de Le Chatelier, uma vez que pressões elevadas deslocam o equilíbrio químico para o lado de menor volume. Consequentemente, essa reação tende para os reagentes, consumindo CO₂ e promovendo melhores conversões para tal.

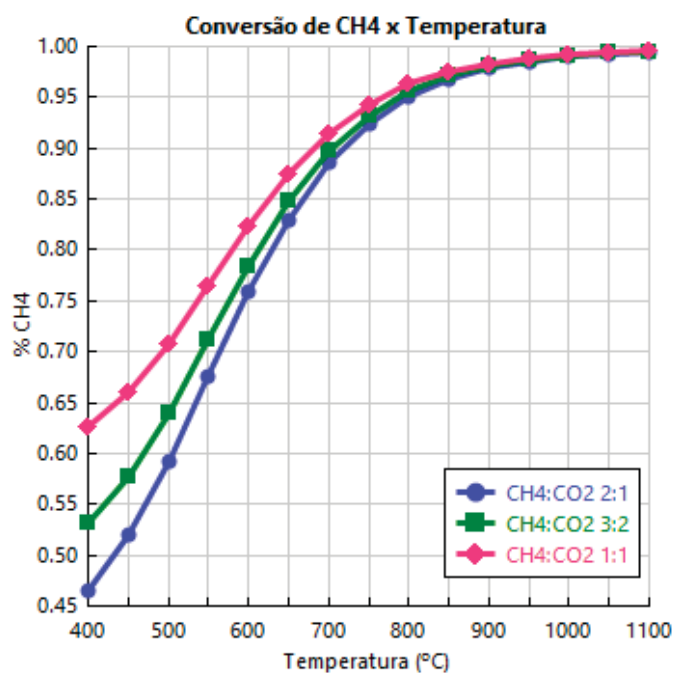
O gráfico apresentado na Figura 15 mostra o comportamento da razão H₂/CO, fator de extrema importância para a síntese de Fischer-Tropsch. A tendência natural é a redução dessa razão com o aumento da temperatura, novamente justificada pelo caráter endotérmico da reação principal da reforma, o que auxilia na conversão dos reagentes em gás de síntese.

Conforme mencionado, em temperaturas mais baixas as conversões de CH₄ e CO₂ são menores, principalmente devido a espontaneidade da reação principal da DR ser apenas acima de 643 °C. No entanto, em temperaturas mais baixas, a reação de Boudouard é favorecida (espontânea em $T < 703$ °C), o que aumenta o consumo de CO e a razão H₂/CO. Além disso, nessas mesmas condições, a reação WGS tem preferência (espontânea abaixo de 827 °C) e acaba por consumir CO e produzir H₂, o que também contribui com o aumento da H₂/CO [21].

Mesmo com os pontos mencionados, os resultados obtidos mostram uma razão H₂/CO final próxima de 1,5 para todas as pressões avaliadas e temperaturas acima de 850 °C. Esse valor é condizente com os dados encontrados na literatura para uma composição molar de biogás de 3:2 [21] e pode ser considerado adequado para a etapa de síntese FT, que exige uma razão H₂/CO próxima a 2.

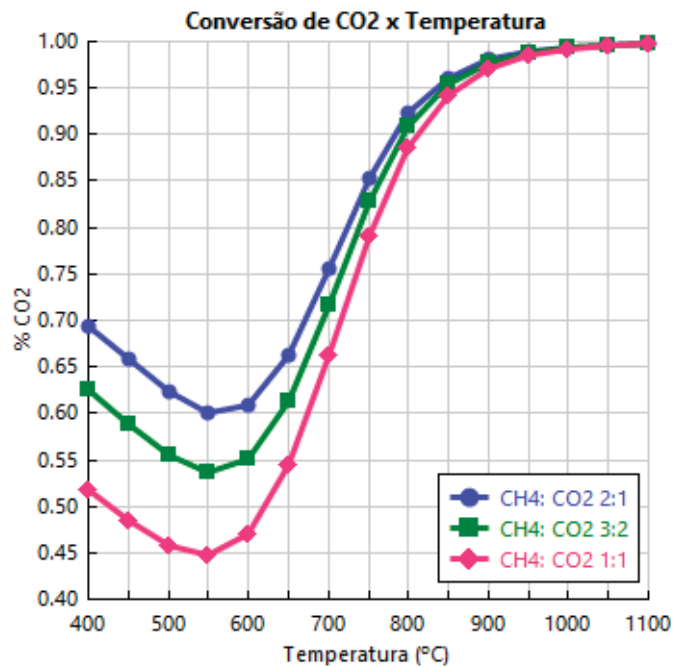
Após a análise do efeito que a pressão exerce na reforma a seco, um segundo estudo foi elaborado, com base no efeito que a mudança da composição de entrada possui na DR. Para realizá-lo, a pressão do sistema foi fixada em 0,1 MPa, ou 1 bar. A temperatura de análise foi variada de 400 °C a 1100 °C, com incrementos de 50 °C. Para a composição do biogás, foram definidas três variações considerando CH₄:CO₂ como 2:1 (600 kmol/h e 300 kmol/h), 3:2 (600 kmol/h e 400 kmol/h) e 1:1 (600 kmol/h e 600 kmol/h). Os resultados de conversão de CH₄, conversão de CO₂ e razão H₂/CO foram obtidos pela ferramenta *Sensitivity* do simulador, e estão descritos respectivamente nas Figura 16, Figura 17 e Figura 18.

Figura 16 - Efeito da composição na conversão de CH_4 (DR).

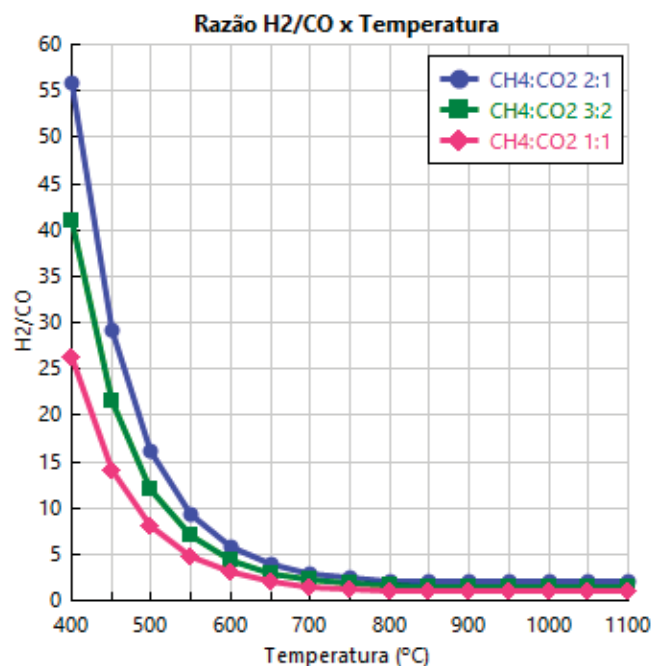


Fonte: A Autora, 2023.

Figura 17 - Efeito da composição na conversão de CO_2 (DR).



Fonte: A Autora, 2023.

Figura 18 - Efeito da composição na razão H_2/CO (DR).

Fonte: A Autora, 2023.

É possível notar que, quanto maior a proporção de metano em relação ao CO_2 (2:1, nas curvas azuis), menor é a conversão de CH_4 e maior é a conversão de CO_2 , para uma mesma temperatura. Seguindo a mesma lógica, na curva rosa, cuja proporção dos reagentes é de 1:1, a conversão de CH_4 é maior e a de CO_2 menor nas mesmas condições operacionais. Esses comportamentos podem ser explicados pela própria quantidade alimentada de cada componente que deve ser convertida em gás de síntese. Como o CO_2 é o reagente limitante da reação, sua proporção de entrada rege a conversão da mistura.

Da mesma forma para o efeito da pressão (Figura 14), a conversão de CO_2 com a variação da composição apresenta leve queda em temperaturas mais amenas. A justificativa para tal também pode ser dada como a espontaneidade da reação inversa da DR nessas condições (energia de Gibbs negativa abaixo de 643 °C), favorecendo a produção de CO_2 e reduzindo sua conversão.

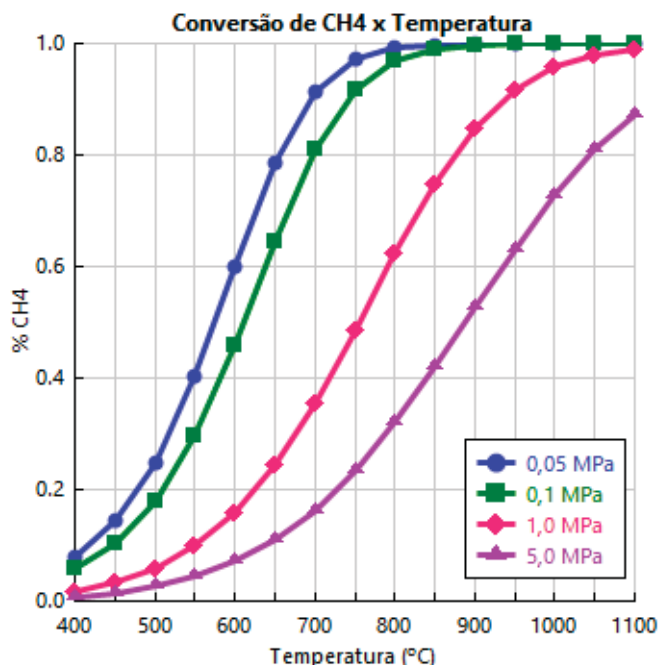
As curvas obtidas para a razão H_2/CO mostraram um comportamento semelhante ao relatado na Figura 15. No entanto, de forma geral, a mudança na composição de entrada não apresentou impacto nessa razão se comparada a variação da pressão. Em temperaturas mais baixas, essa razão cai de forma mais expressiva, até alcançar um equilíbrio acima de 800 °C. Além disso, maiores

proporções de $\text{CH}_4 \times \text{CO}_2$ fomentam maiores razões H_2/CO , já que o hidrogênio é originado da conversão do CH_4 e o CO é originado da conversão de CO_2 . Quando a alimentação é 1:1, a razão H_2/CO também é igual a 1.

3.2.3 Resultados e Discussões para a Bi-Reforma (BR)

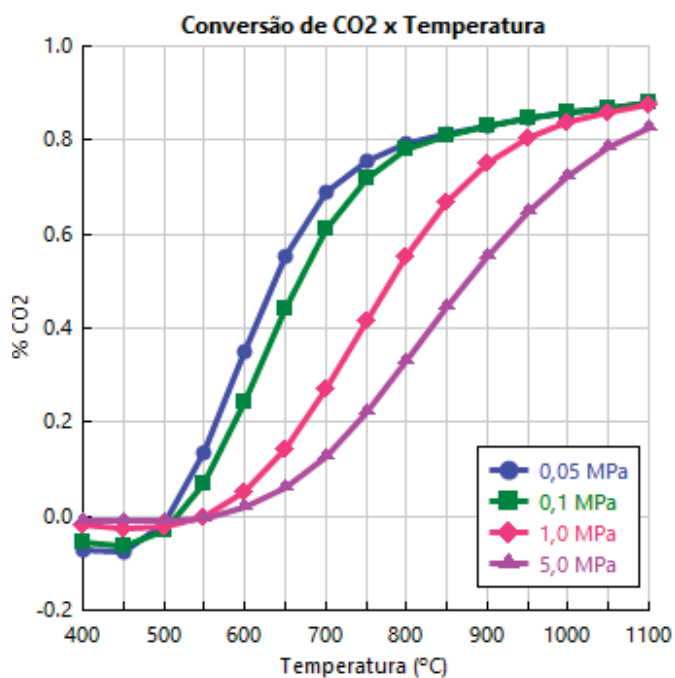
A bi-reforma também foi escolhida para ser simulada no software Aspen Plus, de forma semelhante a reforma a seco. Nesse caso, porém, foram propostos três cenários. O primeiro deles foi o efeito que a pressão exerce sobre o sistema. Para isso, a composição de entrada dos reagentes foi fixada em 3:2:2 molar, ou 600 kmol/h de CH_4 , 400 kmol/h de CO_2 e 400 kmol/h de H_2O , totalizando 1200 kmol/h. A temperatura de análise foi variada de 400 °C a 1100 °C, com incrementos de 50 °C. Para a pressão, foram definidos quatro valores fixos, iguais aos propostos para a DR: 0,05 MPa, 0,1 MPa, 1 MPa e 5 MPa. Os resultados de conversão de CH_4 , conversão de CO_2 e razão H_2/CO foram obtidos pela ferramenta *Sensitivity* do simulador, e estão descritos respectivamente nas Figura 19, Figura 20 e Figura 21.

Figura 19 - Efeito da pressão na conversão de CH_4 (BR).



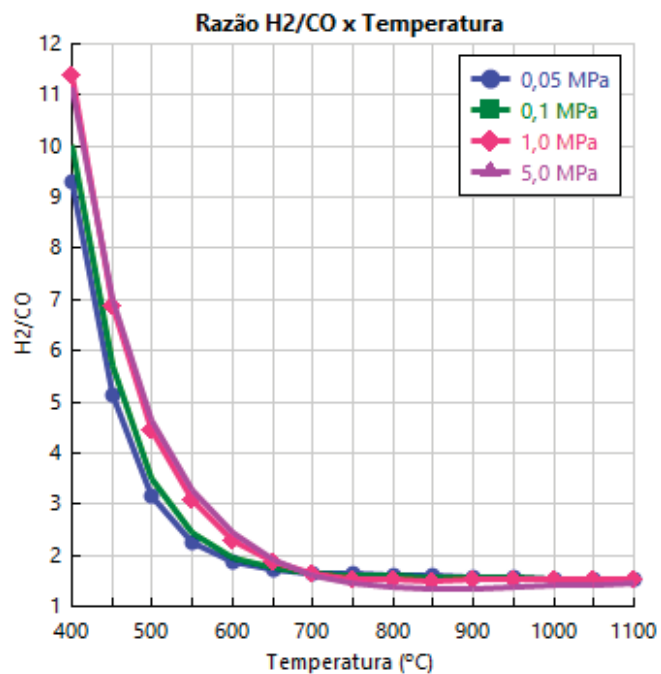
Fonte: A Autora, 2023.

Figura 20 - Efeito da pressão na conversão de CO₂ (BR).



Fonte: A Autora, 2023.

Figura 21 - Efeito da pressão na razão H₂/CO (BR).



Fonte: A Autora, 2023.

Analisando as conversões obtidas para CH₄ e CO₂, é possível afirmar que os resultados são semelhantes ao comportamento da reforma a seco. Ambas

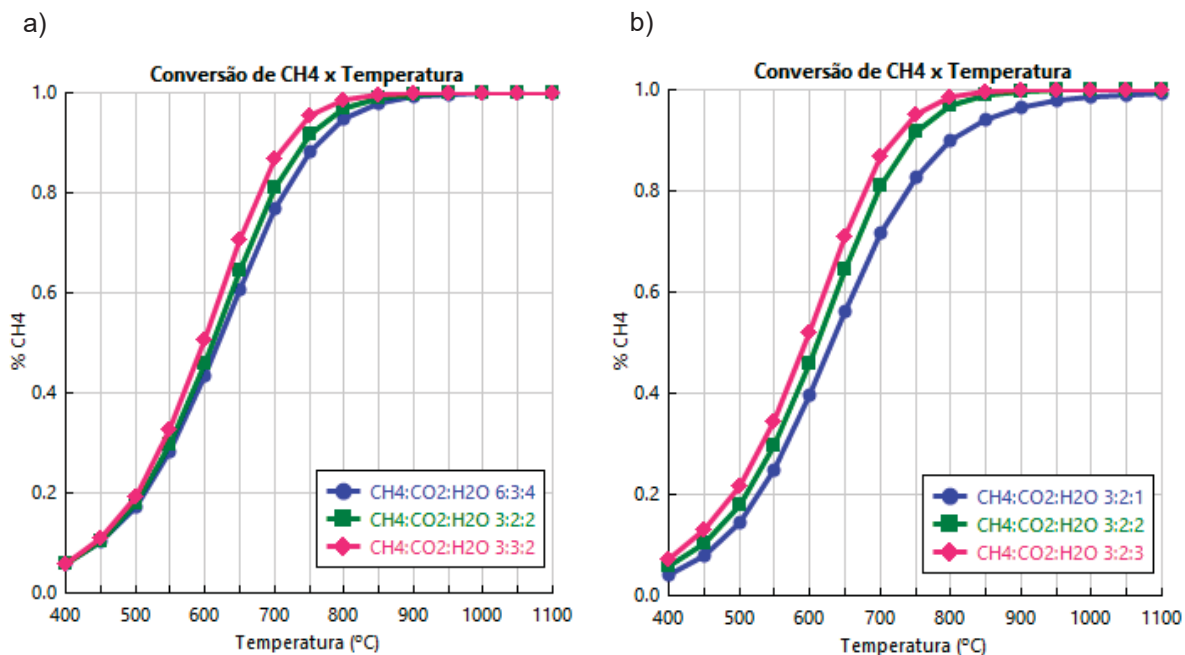
melhoraram com o aumento da temperatura, devido ao caráter extremamente endotérmico da BR. Apesar disso, para uma mesma condição de operação (600 °C e 5 MPa, por exemplo), na bi-reforma, a conversão de metano foi de aproximadamente 10 %, enquanto na DR (Figura 13, curva roxa), foi de 62 %. Isso pode ser justificado pela presença do vapor de água, que acaba se tornando um dos reagentes limitantes da reação principal [2], reduzindo a conversão do CH₄. Mesmo assim, o metano pode ser totalmente consumido, atingindo valores próximos a 100 %.

Olhando mais atentamente para o CO₂, conforme mostra a Figura 20, sua conversão não atinge 100 % para nenhuma das pressões propostas, informação coerente com a literatura abordada. A presença de vapor desloca o equilíbrio químico da reação WGS para os produtos, no sentido da reação direta. Isso promove um aumento na quantidade de hidrogênio e CO₂, reduzindo a sua conversão [22].

Esse mesmo conceito também justifica a conversão nula e negativa desse componente em temperaturas baixas de 400 a 550 °C. Nessas condições, a reação direta de WGS é favorecida (espontânea abaixo de 827 °C), produzindo mais H₂ e aumentando as razões H₂/CO para todos os cenários de pressão. Aumentando a temperatura, o sistema tende a seguir a ordem inversa e acaba aumentando a produção de CO, o que reduz esse mesmo parâmetro de análise [22].

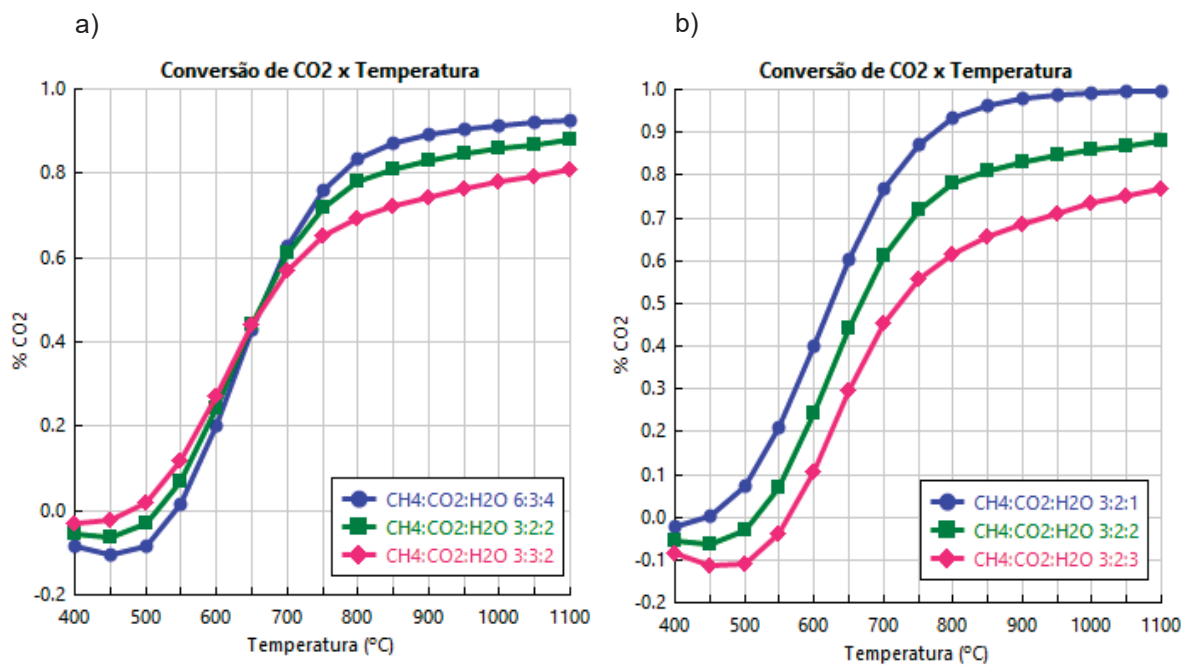
Finalmente, tendo os resultados do efeito da pressão na bi-reforma, foi possível variar a composição de entrada das matérias-primas e manter a pressão constante de 0,1 MPa. No primeiro caso, a proporção de CH₄:H₂O foi mantida a mesma (600 kmol/h e 400 kmol/h), e apenas a quantidade de CO₂ foi alterada (300 kmol/h, 400 kmol/h e 600 kmol/h). Após isso, a proporção de CH₄:CO₂ foi fixada em 600 kmol/h e 400 kmol/h, respectivamente, enquanto a entrada de vapor foi variada (200 kmol/h, 400 kmol/h e 600 kmol/h). Os dados foram obtidos utilizando a ferramenta *Sensitivity* do simulador Aspen Plus, e estão apresentados nas Figura 22, Figura 23 e Figura 24 para ambos os cenários.

Figura 22 - Efeito da composição de a) CO_2 e b) H_2O na conversão de CH_4 (BR).



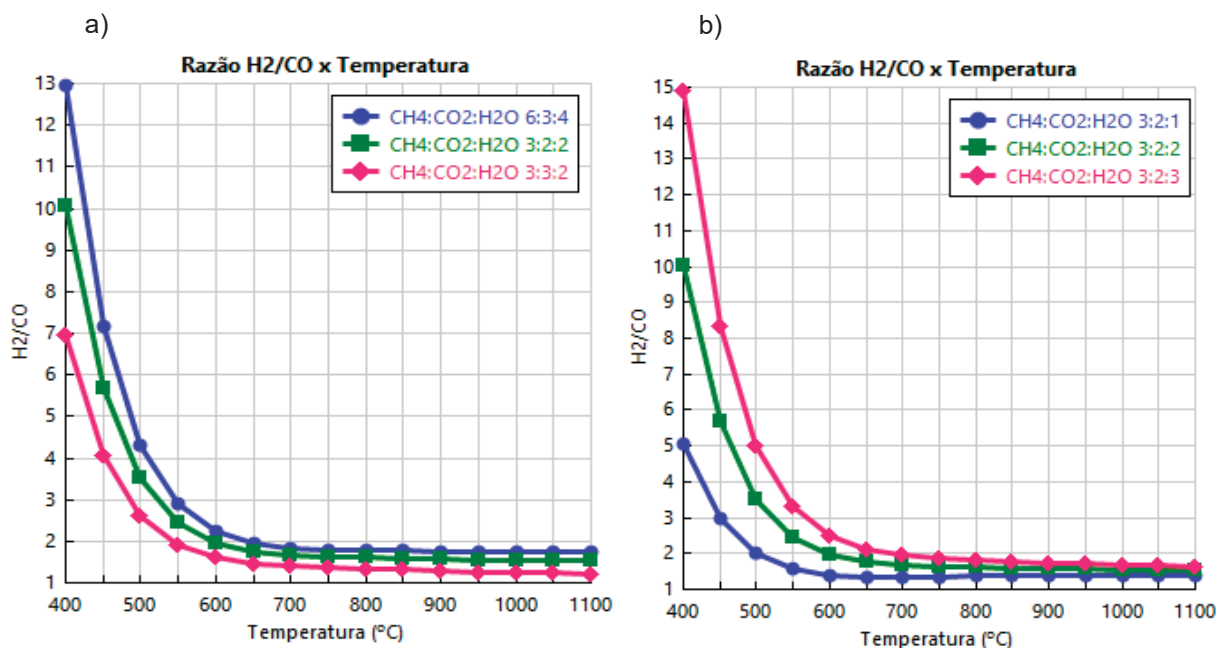
Fonte: A Autora, 2023.

Figura 23 - Efeito da composição de a) CO_2 e b) H_2O na conversão de CO_2 (BR).



Fonte: A Autora, 2023.

Figura 24 - Efeito da composição de a) CO_2 e b) H_2O na razão H_2/CO (BR).



Fonte: A Autora, 2023.

Para a conversão de CH_4 , apresentada na Figura 22, os resultados foram similares aos já apresentados anteriormente para a DR e o efeito da pressão na BR, sendo que todos eles podem alcançar valores próximos a 100 % em temperaturas elevadas. É possível notar também que maiores proporções de vapor de água valorizam a conversão de CH_4 , devido a termodinâmica da reação principal da bi-reforma (Tabela 12).

De forma oposta, conforme reportado em literatura, um dos maiores gargalos da BR, quando comparado a outras reformas como a DR, é a conversão mais baixa dos reagentes, especialmente do CO_2 . Usualmente, esse parâmetro fica próximo de 80 % a 90 % (como apresentado na Figura 20 e na Figura 23a), e quanto menor a proporção de CO_2 na alimentação, melhor a conversão obtida, uma vez que esse composto é o reagente limitante da reação principal [22].

No entanto, para as curvas reportadas na Figura 23b, em que apenas a proporção de vapor foi alterada, foi possível notar que menores quantidades de H_2O garantiram maiores conversões de CO_2 , chegando a valores próximos de 100 % em temperaturas elevadas. Esse é um efeito da reação WGS, vinculada ao princípio de Le Chatelier. Menores composições de um determinado composto transferem o equilíbrio químico da reação de forma a produzir esse mesmo composto, que nesse

caso, é a água. Consequentemente, a WGS reversa é deslocada para o lado dos produtos, consumindo CO_2 e promovendo melhores conversões. Em situações contrárias (maior quantidade de água), o equilíbrio tende para o lado dos reagentes, de forma a produzir CO_2 .

Por fim, a razão H_2/CO mostrou um comportamento semelhante em todos os casos. Em temperaturas mais baixas, como já dito anteriormente, a reação direta da WGS é favorecida, o que justifica maiores relações H_2/CO para qualquer pressão. Aumentando a temperatura, as reações gerais da reforma são favorecidas, devido a endotermicidade do sistema, o que provoca a queda dos valores desse parâmetro.

3.2.4 Conclusões parciais

Analisando os cenários e resultados apresentados para ambas as reformas, é possível concluir que altas temperaturas e baixas pressões favorecem os três parâmetros estudados, ou seja, as conversões são elevadas, atingindo valores próximos a 100 %, e a razão H_2/CO é adequada para uma síntese FT.

Em condições de alta pressão e baixa temperatura (por exemplo, 5 MPa e 600 °C), as conversões de CH_4 e CO_2 encontradas são menores na BR (7,08 % e 1,75 %, respectivamente) do que na DR (62,06 % e 56,00 %, respectivamente). Isso sugere que a presença de vapor teve um impacto negativo em ambas as conversões.

Analisando especialmente a conversão de CO_2 na BR, valores mais altos foram encontrados quando a alimentação de vapor estava em proporções menores (Figura 23b). Nesse caso, a RWGS é deslocada para o lado dos produtos, consumindo CO_2 e promovendo melhores conversões. Em situações contrárias (maior quantidade de água), o equilíbrio tende para o lado dos reagentes, de forma a produzir CO_2 .

Considerando o impacto ambiental, a bi-reforma é um processo melhor, pois pode alcançar resultados semelhantes aos obtidos na reforma a seco, mas sem formação de coque. Melhores resultados foram alcançados no cenário 03, em temperaturas acima de 900 °C, pressões próximas à atmosférica e composição $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ de 3:2:1.

4 ESTUDO DE ROTAS

4.1 ROTAS ANALISADAS

Com base nas possibilidades de processos e resultados apresentados nos tópicos 3.1 e 3.2, entre as opções de *upgrading* do biogás, a *water scrubbing* foi definida como a operação unitária mais viável a ser otimizada. Isso porque esse processo obteve melhores resultados combinados em relação a remoção de H_2S e recuperação do CH_4 . Além disso, a *water scrubbing* pode ser simulada dentro do software Aspen Plus, diferente das membranas, que possuem embasamento apenas teórico. Já com relação às duas opções analisadas de reforma catalítica, foi escolhido o processo de bi-reforma. A reforma a seco, apesar de mais empregada na indústria, possui um impacto ambiental relativamente maior. A formação de coque provocada por ela é negligenciada na bi-reforma, devido a presença do vapor de água. Ademais, a DR fornece baixas razões H_2/CO , o que acaba limitando a sua implementação em uma rota Fischer-Tropsch, por exemplo.

Dessa forma, com o objetivo de atender parcialmente ao objetivo específico 02 do trabalho (definir e propor uma planta de produção de gás de síntese a partir do biogás, com base nas análises termodinâmicas previamente realizadas), algumas combinações entre a *water scrubbing* e a bi-reforma foram feitas e analisadas, para que a rota final do processo fosse definida. A composição das correntes de alimentação foi mantida a mesma para todos os cenários estudados (Tabela 13).

Tabela 13 - Composição das correntes de alimentação.

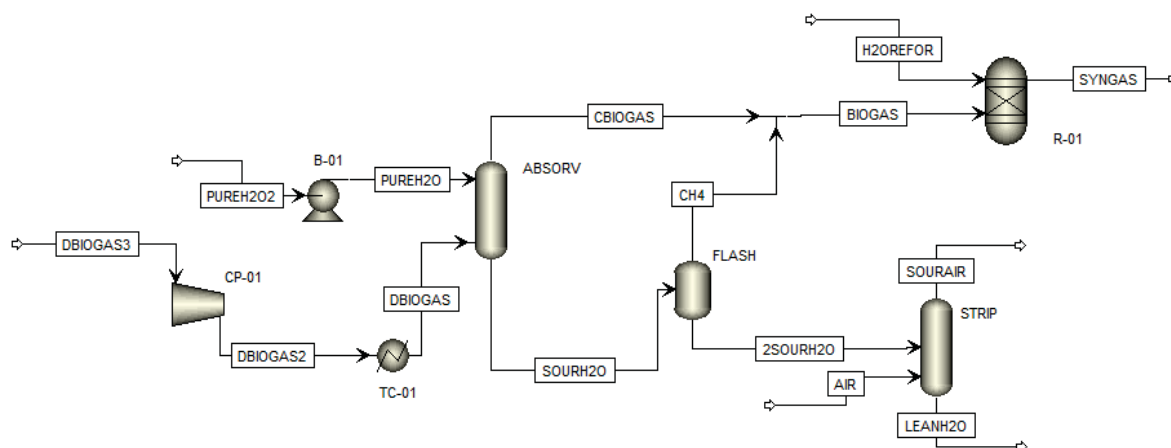
Variável	DBIOGAS3	PUREH2O2	AIR	H2OREFOR
Temperatura (°C)	25	25	25	25
Pressão (bar)	1	1	1	1
Vazão	1000 Nm ³ /h	50 m ³ /h	50 kmol/h	0,5 m ³ /h
Fração molar CH ₄	0,598	-	-	-
Fração molar CO ₂	0,379	-	-	-
Fração molar H ₂ O	-	1	-	1
Fração molar N ₂	0,019	-	0,790	-
Fração molar O ₂	-	-	0,210	-
Fração molar H ₂ S	0,002	-	-	-

Fonte: A Autora, 2023.

4.1.1 Cenário 01

O primeiro cenário proposto está apresentado no fluxograma abaixo (Figura 25). A combinação foi feita utilizando a *water scrubbing* com o tanque flash e um reator de equilíbrio de bi-reforma.

Figura 25 - Proposta de análise: Cenário 01.



Fonte: A Autora, 2023.

O processo 01 consiste na alimentação do biogás (DBIOGAS3) em um equipamento de compressão (CP-01), responsável por aumentar sua pressão, seguido de um trocador de calor (TC-01), responsável por resfriar o gás que sofreu aumento de temperatura pela compressão anterior. Então, a corrente DBIOGAS, já nas condições operacionais corretas, pode ser alimentada no fundo da coluna de absorção de *water scrubbing* (ABSORV). Paralela à essa alimentação, água pura também é alimentada contracorrente no topo dessa coluna, após passar por uma bomba (B-01) para compressão até 12 bar (PUREH2O).

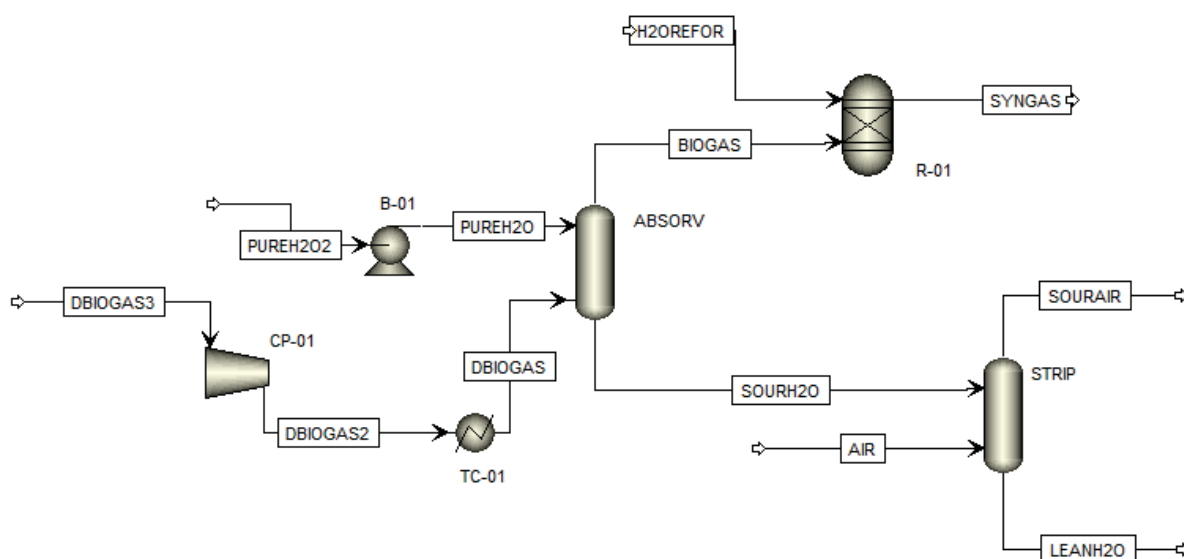
Após a lavagem com água pressurizada, são obtidas duas correntes. A corrente de fundo contém água e impurezas (SOURH2O), e segue para um tanque flash (FLASH), responsável por recuperar uma parte do CH₄ que possa ter sido carregado junto com a água. O metano recuperado nessa etapa é unido com a corrente de topo da coluna, que contém biogás limpo (C BIOGAS). Essa nova corrente (BIOGAS) segue para o reator de equilíbrio de bi-reforma (R-01) e junto com ela, também é alimentada uma corrente de água (H2OREFOR). Desse reator, obtém-se a corrente de gás de síntese, que segue então para a próxima macro etapa do processo (SYNGAS).

Enquanto isso, pelo fundo do tanque FLASH ainda é obtida uma corrente com água e impurezas (SOURH₂O₂), que será alimentada em uma coluna *stripping*, a fim de ser regenerada (STRIP). Esse processo é feito juntamente com a alimentação de ar (AIR). Desse equipamento, são obtidas duas correntes: a de topo (SOURAIR) contém ar e as impurezas do processo e deve ser destinada corretamente para tratamento; e a de fundo, que contém a água regenerada (LEANH₂O) e pode retornar para o processo como reciclo.

4.1.2 Cenário 02

O segundo cenário proposto está apresentado no fluxograma abaixo (Figura 26). A combinação foi feita utilizando a *water scrubbing* sem o tanque flash e um reator de equilíbrio de bi-reforma. Os cenários 01 e 02 apresentam como diferença apenas a presença do tanque flash (FLASH) para recuperação do CH₄ perdido na coluna ABSORV.

Figura 26 - Proposta de análise: Cenário 02.



Fonte: A Autora, 2023.

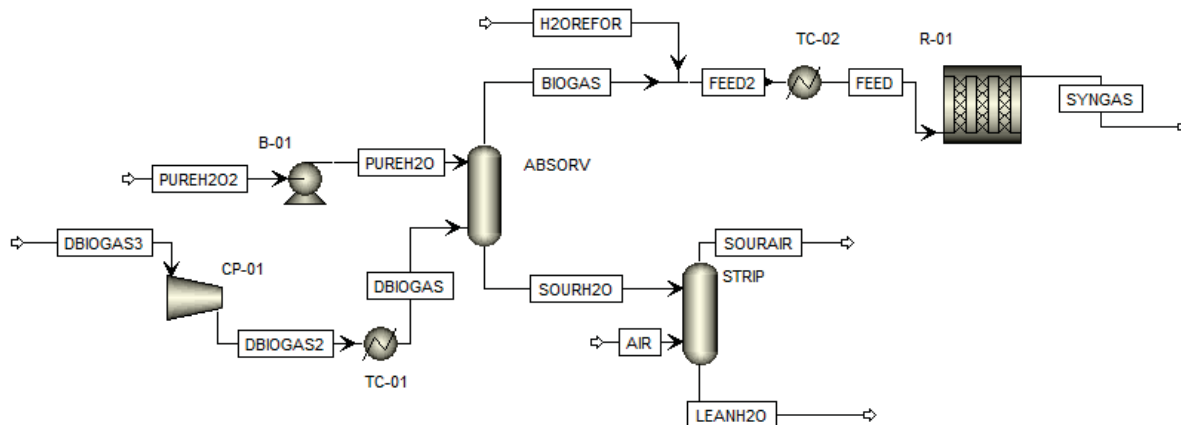
Agora, nesse cenário, após a lavagem com água pressurizada, são obtidas duas correntes. A corrente de fundo contém água e impurezas (SOURH₂O), e segue diretamente para uma coluna *stripping*, a fim de ser regenerada (STRIP). O processo realizado por ela é o mesmo ao apresentado no tópico anterior para o cenário 01.

Enquanto isso, a corrente de topo da coluna de lavagem, que contém biogás limpo (BIOGAS) segue diretamente para o reator de equilíbrio de bi-reforma (R-01), sem passar por equipamentos auxiliares. Junto com ela, também é alimentada uma corrente de água (H2OREFOR). Desse reator, obtém-se a corrente de gás de síntese, que segue então para a próxima macro etapa do processo (SYNGAS).

4.1.3 Cenário 03

Uma vez avaliada a necessidade da presença do tanque flash nos cenários 01 e 02, foi proposto o cenário 03 (Figura 27). Devido ao caráter extremamente endotérmico da reação de reforma, para favorecer a operação do reator R-01, reduzir seu gasto energético e promover possíveis integrações energéticas entre a etapa de reforma e uma síntese Fischer-Tropsch, por exemplo, foi implementado um segundo trocador de calor (TC-02). Além disso, nessa proposta, o reator já foi modelado utilizando dados cinéticos, descritos na seção 4.3.7.

Figura 27 - Proposta de análise: Cenário 03.



Fonte: A Autora, 2023.

A diferença entre o cenário 03 e os cenários anteriores também se concentra na etapa de preparo do biogás limpo (corrente BIOGAS) para a entrada no R-01. Todas os subprocessos anteriores a esse são mantidos.

A corrente de topo da coluna de lavagem, que contém biogás limpo (BIOGAS), nesse caso, é misturada a uma corrente de água (H2OREFOR) previamente. Essa mistura, denominada FEED2 é então aquecida no trocador de calor 02 (TC-02) antes de entrar no reator cinético de bi-reforma R-01 (corrente FEED). Desse equipamento,

obtem-se a corrente de gás de síntese, que segue então para a próxima macro etapa do processo (SYNGAS).

4.2 ESCOLHA DA ROTA FINAL

Com base na modelagem apresentada dos três cenários estudados para o processo de produção de *syngas* a partir de biogás, foram obtidos os resultados da Tabela 14. A partir de sua análise, foi escolhido o melhor desses cenários, que seguirá para a otimização de processo (descrita na seção 5).

Para performar a análise do melhor cenário, alguns parâmetros de processo foram estudados. Inicialmente, para verificar a efetividade do sistema de *upgrading* do biogás, foi analisada a remoção de H_2S da coluna de *water scrubbing* e a fração molar de H_2S na corrente BIOGAS (saída superior desse equipamento). Também, a capacidade de regeneração do solvente (nesse caso, a água) foi observada a partir da recuperação de H_2O na coluna *stripping*. A fração mássica de H_2O da corrente SYNGAS também foi verificada, uma vez que a quantidade de água deve ser limitada caso esse gás de síntese seja utilizado como reagente para a síntese Fischer-Tropsch. A perda de CO_2 na coluna de *water scrubbing* também foi analisada, já que esse componente é um agente reformador na próxima etapa do processo. Finalmente, foram estudados os valores de conversão de CH_4 e CO_2 , razão H_2/CO produzida e vazão de *syngas* obtida no processo.

Tabela 14 - Resultados dos cenários analisados.

	CENÁRIO 01	CENÁRIO 02	CENÁRIO 03
Remoção de H_2S na coluna Scrubbing	99,63 %	99,63 %	99,63 %
Fração molar de H_2S da corrente BIOGAS	0,000211 (211 ppm)	8,0E-06 (8 ppm)	8,0E-06 (8 ppm)
Pureza da H_2O limpa na coluna Stripping	99,99 %	99,99 %	99,99 %
Recuperação de CH_4 na coluna Scrubbing	98,24 %	98,24 %	98,24 %
Perda de CO_2 na coluna Scrubbing	41,52 %	41,52 %	41,52 %

Gasto energético da etapa de reforma	R-01: 2994 kW	R-01: 2929 kW	R-01 + TC-02: 2310 kW
Produção de Syngas	2693 Nm ³ /h	2629 Nm ³ /h	2197 Nm ³ /h
Razão molar H₂/CO da corrente SYNGAS	2,01	2,11	1,90
Conversão de CH₄	99,96 %	99,95 %	63,30 %
Conversão de CO₂	75,66 %	75,39 %	63,59 %
Fração molar de H₂O da corrente SYNGAS	8,0 %	7,7 %	17,8 %

Fonte: A Autora, 2023.

Os primeiros resultados, voltados para o sistema de *upgrading* do biogás, mostram uma alta efetividade na remoção de H₂S da matéria-prima, considerando uma vazão de entrada do solvente de 50 m³/h. Isso significa que para todos os cenários, a corrente de topo da *water scrubbing* contém aproximadamente 8,0E-06, ou 8 ppm, de H₂S, o que está dentro dos padrões teóricos permitidos para a reforma catalítica [14].

No cenário 01, como já mencionado anteriormente, foi testada a presença de um tanque flash, responsável por recuperar parte do CH₄ carregado na *water scrubbing*. Dos 0,47 kmol/h de CH₄ perdidos na coluna absorvedora, 0,41 kmol/h foram recuperados nessa etapa (cerca de 86,5 %). No entanto, após a junção da corrente de topo da primeira coluna (CBIOGAS) com a corrente de CH₄ recuperada no flash (CH₄) (Figura 25), a fração mássica do H₂S na corrente BIOGAS (entrada do reator) aumentou de 8 ppm para 211 ppm. Isso significa que apesar do tanque flash ter recuperado a maior parte do CH₄ perdido na *water scrubbing*, a retirada do H₂S foi prejudicada e fez com que essa impureza retornasse para o biogás. Esse resultado, portanto, eliminou o cenário 01 da etapa posterior de otimização.

Para todos os cenários, o sistema de regeneração do solvente na coluna *stripping* obteve resultados extremamente positivos. A água recuperada nesse equipamento (LEANH₂O) pode ser reciclada e substituir a corrente PUREH₂O₂, uma vez que obteve pureza de 99,9 %. Essa regeneração e o reciclo do solvente propostos nessa coluna auxiliar minimizam impactos econômicos e ambientais do processo.

Outro indicador importante da eficiência do sistema é a recuperação de CH₄ e a perda de CO₂ obtidos na coluna de *water scrubbing*. Uma vez que as condições operacionais nesse equipamento foram mantidas as mesmas para todos os cenários,

esses resultados também foram constantes (98,24 % e 41,52 %, respectivamente). Considerando a necessidade do uso do CO_2 como agente reformador no reator de bi-reforma, é indispensável reduzir a perda tão significativa desse gás. Isso pode ser ajustado com alterações na quantidade de H_2O alimentada na corrente PUREH₂O₂ (considerada como 50 m³/h). No entanto, ainda deve-se garantir a retirada mínima do H_2S do biogás. Utilizando uma simples ferramenta do software Aspen Plus (*Design Spec*), foi possível avaliar qual a quantidade de água que garante a retirada do H_2S dentro do limite permitido (10 ppm), e consequentemente, qual é a porcentagem de perda de CO_2 nessa situação. O resultado desse *Design Spec* foi de 49,6 m³/h. Isso significa que essa é a vazão de água mínima necessária para atingir uma fração molar final de 9,99E-06 de H_2S , resultando em uma perda mínima de CO_2 de 41,22 %.

Uma das diferenças entre os cenários apresentados é a presença de um segundo trocador de calor TC-02 no cenário 03. Devido ao caráter extremamente endotérmico da reação de reforma, para favorecer a operação do reator R-01 e reduzir seu gasto energético, esse equipamento foi implementado e analisado. Conforme apontam os resultados da Tabela 14, o gasto energético para a etapa de reforma dos três cenários foi semelhante, apresentando queda com a adição do TC-02. Isso mostra que um favorecimento do ponto de vista energético, e a possibilidade de propostas futuras com integração térmica entre duas correntes de processo.

Outro ponto importante do cenário 03 é a implementação de um reator do bloco *RPlug* do Aspen Plus, que já requer as expressões cinéticas para modelagem. O detalhamento dessa etapa foi descrito na próxima seção 4.3.7. Nos cenários 01 e 02, o reator de bi-reforma utilizado foi o *RGibbs*, o mesmo utilizado na modelagem e estudo do equilíbrio químico e termodinâmico. Uma vez que o objetivo é representar o processo de bi-reforma de maneira realista, o cenário 02 foi desconsiderado da próxima etapa deste trabalho.

Na etapa de reforma também foram verificados os valores obtidos de produção de *syngas* (em Nm³/h) em relação a alimentação de 1000 Nm³/h de biogás. Também foi analisada a razão molar H_2/CO encontrada, além das conversões de CH_4 e CO_2 já comentadas. Todos os resultados para os três cenários foram bons, próximos ao apresentado na literatura e semelhantes entre si. Além disso, os valores de conversão obtidos, para ambos os reagentes, também se mostraram muito próximos. Especialmente no cenário com a presença da modelagem cinética, as conversões foram inferiores aquelas reportadas no equilíbrio termodinâmico. Apesar disso, todos

esses parâmetros podem ser facilmente melhorados com manipulações nas condições operacionais do R-01.

O último parâmetro observado foi a fração molar de água na corrente do gás de síntese (SYNGAS). Considerando a próxima etapa do processo como a síntese Fischer-Tropsch, a quantidade de água na alimentação deve ser limitada a 2 % mol [41]. Essa análise excluiria todos os três cenários estudados, visto que neles, a fração molar de H_2O ficou superior a 7 %. No entanto, esse parâmetro também pode ser ajustado dentro do limite teórico recomendado com a mudança na vazão de H_2O alimentada no reator.

Pensando em todos os parâmetros analisados, foi possível concluir que a presença do tanque FLASH foi negativa, enquanto o TC-02 foi benéfico para os resultados do processo. No entanto, a depender das condições operacionais do R-01, a quantidade de água no *syngas* pode atingir valores dentro do limite recomendado, o que faz com que o cenário 03 ainda seja considerado a rota final mais viável dentre todos os cenários estudados.

Um ponto a ser discutido para qualquer um dos cenários é a corrente SOURAIR, composta por ar, CO_2 e H_2S . Devido as impurezas presentes nesse fluido, ele não pode ser descartado na atmosfera, uma vez que causará um impacto positivo na emissão de CO_2 do processo, além de conter H_2S que também é um contaminante. Algumas sugestões são válidas nesse caso: um sistema de membranas que possa permear o H_2S e o CO_2 conjuntamente (como é o caso proposto por Makaruk et. al. (2013) [39]) ou processos de adsorção utilizando biochar/biocarvão como adsorvente [42]. Existe, também, a separação criogênica, mas esse processo ainda está em desenvolvimento devido a altos custos e críticas condições operacionais [3].

4.3 ESPECIFICAÇÕES DE PROJETO

Após a análise dos resultados apresentados na seção 4.2, em relação aos cenários propostos, foi definido que o cenário 03 (Figura 27) possui a configuração de processo mais simples, realista e apresenta resultados preliminares satisfatórios. Logo, a fim de atender parcialmente ao objetivo específico 02 (definir e propor uma planta de produção de gás de síntese a partir do biogás, com base nas análises termodinâmicas previamente realizadas), esse cenário foi inicialmente selecionado como possível rota final do processo de produção de gás de síntese a partir do biogás.

A seguir, cada um dos equipamentos utilizados nesse cenário final foi detalhado em relação ao dimensionamento e cálculo no software Aspen Plus V12.1®. A partir dessas especificações, foi possível seguir para a etapa de otimização, focando em maximização do lucro e minimização do impacto ambiental.

4.3.1 Bomba (B-01)

A bomba B-01 foi projetada com a intenção de pressurizar a corrente de entrada de água na coluna absorvedora, responsável por realizar o *upgrading* do biogás. A pressão definida para a operação desse equipamento, e portanto, a descarga na B-01 foi de 12 bar, com uma eficiência de 85 % [18].

O software comercial Aspen Plus fornece apenas uma opção para a modelagem de bombas e turbinas hidráulicas, dentro do bloco *pressure changes*, denominado *pump*. A simulação é feita utilizando como especificações a pressão de descarga da bomba, o aumento de pressão realizado por ela, a taxa de pressão, a potência ou a curva de desempenho necessária para determinar as condições de descarga do equipamento [43].

O cálculo da altura líquida de sucção disponível ($NPSH_D$) e da altura líquida de sucção requerida ($NPSH_R$) é feito através das expressões (27) e (28), respectivamente, em que P_1 é a pressão de entrada, P^0 é a pressão de vapor do líquido, w é a velocidade, H_s é a altura estática hidráulica, f é a frequência de rotação em rpm, Q é a vazão volumétrica do fluido e n_{ss} é a velocidade de sucção da bomba em rpm.

$$NPSH_D = P_1 - P^0 + \frac{w}{2g} + H_s \quad (27)$$

$$NPSH_R = \left(\frac{fQ^{0,5}}{n_{ss}} \right)^{3/4} \quad (28)$$

4.3.2 Compressor (CP-01)

O compressor CP-01 foi utilizado para realizar a compressão do biogás alimentado na coluna absorvedora de *water scrubbing*. Uma vez que a pressão definida para esse equipamento foi de 12 bar, a descarga no compressor foi estipulada como 12,5 bar, também com uma eficiência de 85 %.

Visto que a compressão a ser realizada é de apenas um estágio, o bloco utilizado para a modelagem no Aspen Plus foi o *compr*. Esse bloco inclui diferentes

tipos de compressores (isentrópicos, politróricos e de deslocamento positivo), sendo que o isentrópico foi escolhido para o processo em questão. Ele utiliza o modelo Mollier-Based, que determina a potência e a temperatura de descarga do equipamento através dos diagramas de Mollier [43].

4.3.3 Trocador de Calor (TC-01)

O trocador de calor TC-01 foi instalado para resfriar o biogás anteriormente comprimido no CP-01. A alimentação na coluna absorvedora deve ser próxima de 40 °C, a perda de carga do trocador foi de 0,3 bar e foi considerada como fase válida apenas a fase vapor.

Uma vez que o objetivo do TC-01 era apenas resfriar a corrente de alimentação do biogás, foi utilizado o bloco *heater* do Aspen Plus, utilizado para modelar trocadores de calor caso o objeto de estudo seja apenas de um lado. Ele permite especificar a temperatura ou o calor de aquecimento ou resfriamento da unidade, mas não executa cálculos rigorosos de trocas de calor [43].

Para resfriar a corrente DBIOGAS2, foi escolhido utilizar água de resfriamento como utilidade do TC-01. A temperatura varia de 20 a 25 °C e a pressão é de 1 atm. Uma vez que para a etapa de otimização deste trabalho, era necessário calcular o custo do processo e o impacto ambiental, os gastos com essa utilidade e as emissões de CO₂ provocadas por essa etapa foram calculados.

4.3.4 Trocador de Calor (TC-02)

O trocador de calor TC-02 do cenário 03 foi instalado na entrada do reator R-01, com a intenção de reduzir o gasto energético desse equipamento. Para isso, a corrente FEED2, que contém biogás limpo e água, foi pré-aquecida para 200 °C e pressão de 1 bar. Por ter sido considerada como fase válida apenas a fase vapor no TC-02, a pressão de projeto da corrente a pressão de vapor da água a 200 °C (13,21 bar). Uma vez que o objetivo do TC-02 era apenas aquecer a corrente de alimentação do reator, foi utilizado o bloco *heater* do Aspen Plus, assim como para o TC-01.

Para aquecer a corrente FEED2, foi escolhido utilizar vapor a média pressão como utilidade do TC-02. A temperatura varia de 250 a 249 °C e esse vapor é condensado no casco do trocador de calor. Uma vez que para a etapa de otimização deste trabalho, era necessário calcular o custo do processo e o impacto ambiental, os

gastos com essa utilidade e as emissões de CO₂ provocadas por essa etapa também foram calculados.

4.3.5 Coluna Absorvedora (ABSORV)

O primeiro equipamento do processo de *upgrading* do biogás é uma coluna absorvedora (ABSORV), responsável pela remoção das impurezas presentes nessa mistura. O dimensionamento dessa operação unitária é muito semelhante ao de colunas destiladoras, porém sem a presença do condensador e do refeedor.

Para realizar a modelagem da ABSORV, foi utilizado o bloco *columns (RadFrac)* do Aspen Plus. A coluna foi especificada com 20 estágios de equilíbrio, sem os equipamentos auxiliares (condensador e refeedor) e com as fases válidas líquido-vapor, devido a presença da água líquida como solvente. O biogás sujo (com impurezas) foi alimentado no fundo do equipamento, enquanto a água foi alimentada no topo, em sentido contracorrente. A pressão definida na coluna foi de 12 bar.

O método usado pelo software para realizar o cálculo da convergência da coluna é o *standart*, mais conhecido como método inside-out, de Boston e Britt, recomendado para duas ou três fases da mistura. Esse algoritmo consiste em dois loops de iteração e a convergência pode utilizar diferentes métodos para cálculo: Bounded Wegstein, Broyden quasi-Newton, Schubert quasi-Newton e Newton [43].

4.3.6 Coluna *Stripping* (STRIP)

A segunda coluna do processo de *upgrading* do biogás é uma coluna *stripping* (STRIP), responsável por regenerar o solvente empregado na absorvedora (nesse caso, a água). O dimensionamento dessa operação unitária foi feito da mesma forma ao apresentado no tópico anterior e é muito semelhante ao de colunas destiladoras, porém sem a presença do condensador e do refeedor.

Para realizar sua modelagem, foi utilizado o bloco *columns (RadFrac)* do Aspen Plus. A coluna também foi especificada com 20 estágios de equilíbrio, sem os equipamentos auxiliares (condensador e refeedor) e com as fases válidas líquido-vapor, devido a presença da água líquida como solvente. Agora, a água suja (com as impurezas retiradas do biogás) foi alimentada no topo do equipamento, enquanto ar foi alimentado no fundo, em sentido contracorrente. A pressão foi estabelecida como atmosférica, seguindo o dimensionamento proposto por Ashraf et.al. (2015) [18].

4.3.7 Reator (R-01)

Para realizar o dimensionamento do reator de bi-reforma R-01, foi utilizado um reator de cinética. O software Aspen Plus possui três modelos para esse equipamento: o *RCSTR* (reator tanque de mistura agitado, para processos contínuos), *RPlug* (reator tubular pistonado, também para processos contínuos) e *Rbatch* (reator para processos em batelada). Além disso, para esses equipamentos, existem dois métodos para cálculo da expressão cinética: o modelo Power Law e o modelo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW).

Na reforma catalítica do biogás, utilizou-se o bloco *RPlug* com cinética LHHW. Os dados e expressões foram baseados no artigo de García-Vargas et. al. (2015) [44]. Foram consideradas as reações de reforma a seco, reforma a vapor e *water-gas shift*. O modelo cinético de LHHW pode ser descrito de forma generalizada através da equação:

$$r = \frac{(\text{fator cinético}) \cdot (\text{driving force})}{(\text{termo de adsorção})} \quad (29)$$

Os termos individuais são dados por:

$$\text{fator cinético} = k_0 e^{\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right)} \quad (30)$$

$$\text{driving force} = K_1 \left(\prod C_i^{v_i} \right) - K_2 \left(\prod C_i^{v_i} \right) \quad (31)$$

$$\text{adsorção} = \left[\sum K_i \left(\prod C_i^{v_i} \right) \right]^m \quad (32)$$

Sendo k_0 o fator pré-exponencial cinético, E_a a energia de ativação, T a temperatura absoluta, R a constante universal dos gases, C_i a concentração do componente i , v_i o expoente do componente i e m o expoente do termo de adsorção. Os termos K_1 , K_2 e K_i são constantes que podem depender da temperatura do sistema. No Aspen, essa dependência é dada pela expressão (33), onde A , B , C e D são constantes.

$$\ln K = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT \quad (33)$$

Cada reação que ocorre no sistema possui uma expressão de taxa, com seus respectivos termos cinético, *driving force* e de adsorção. As devidas equações utilizadas e adicionadas no Aspen Plus estão dispostas abaixo. A implementação foi realizada utilizando apenas a fase vapor como fase válida e o fator pré-exponencial cinético foi reportado em kmol/s.kPa, a energia de ativação em kJ/mol, a temperatura em K e as pressões parciais P_i em kPa. Vale citar também que as equações cinéticas não consideram o termo de adsorção (igual a 1) e a reação de metanação reversa (citada na Tabela 12 como uma das reações paralelas a BR).

Tabela 15 - Expressões cinéticas da bi-reforma.

	Reação química	Equações cinéticas
Reforma a seco	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 CO + 2 H_2$	$r_{DR} = k_{DR} \cdot P_{CH_4} \cdot \left(1 - \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{H_2}^2}{P_{CH_4} \cdot P_{CO_2} \cdot K_{DR}}\right)$ $k_{DR} = 70,99 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\left(\frac{-77,82}{8,314 \cdot T}\right)}$ $K_{DR} = 6,780 \cdot 10^{18} \cdot e^{\left(\frac{-31230}{T}\right)}$
Reforma a vapor	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$	$r_{SR} = k_{SR} \cdot P_{CH_4} \cdot \left(1 - \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}^3}{P_{CH_4} \cdot P_{H_2O} \cdot K_{SR}}\right)$ $k_{SR} = 85,77 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\left(\frac{-74,72}{8,314 \cdot T}\right)}$ $K_{SR} = 1,198 \cdot 10^{17} \cdot e^{\left(\frac{-26830}{T}\right)}$
Water gas shift	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$r_{WGS} = k_{WGS} \cdot \left(\frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2}} - \frac{P_{CO_2}}{K_{WGS}}\right)$ $k_{SR} = 149,22 \cdot 10^{-3} \cdot e^{\left(\frac{-54,26}{8,314 \cdot T}\right)}$ $K_{SR} = 10^{\left(\frac{2078}{T} - 2,029\right)}$

Fonte: Adaptado de [44].

Para a implementação no software Aspen Plus, as equações de K_i apresentadas na Tabela 15 foram linearizadas, seguindo a demonstração abaixo. A partir dessa etapa, a linearização foi comparada com a Equação (33) de forma a encontrar os coeficientes necessários e implementá-los no simulador.

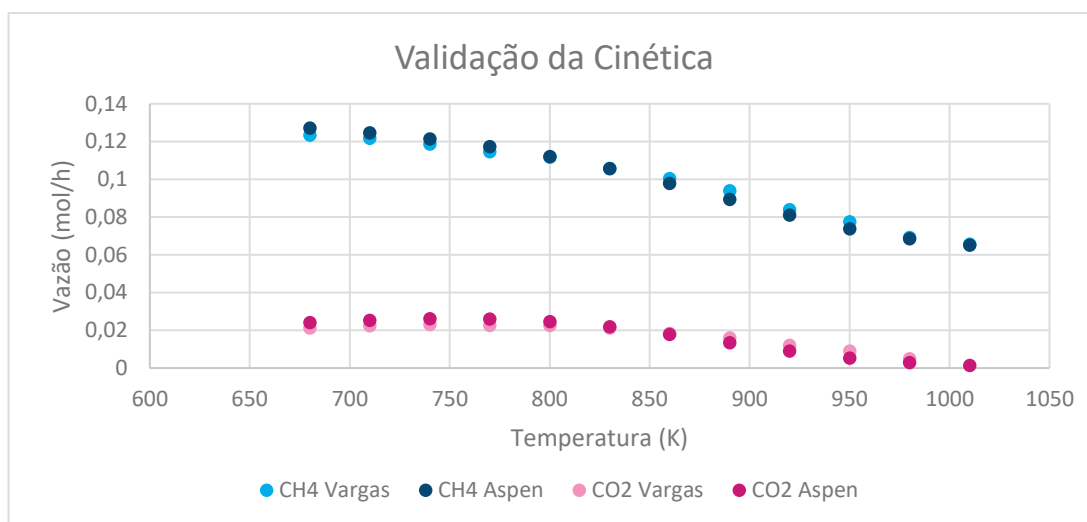
$$K_i = A \cdot e^{\left(\frac{B}{T}\right)} \quad (34)$$

$$\ln K_i = \ln A + \frac{B}{T} \quad (35)$$

A cinética apresentada por García-Vargas et.al. (2015) [44] foi devidamente validada, conforme mostra a Figura 28. As imagens mostram as vazões de CH_4 e CO_2 em mol/h, em função da temperatura do sistema em K. Os erros encontrados foram, em média, de 2,2 % para as vazões de CH_4 e de 16,2 % para as vazões de CO_2 . Esses valores estão abaixo da margem de erro reportada pelo autor, de 11 % e 19 %, respectivamente.

A validação da cinética também foi capaz de se adequar ao reportado anteriormente na análise termodinâmica, na qual mostrou-se que maiores temperaturas aumentam a conversão do biogás, e, portanto, reduzem as vazões de CH_4 e CO_2 na corrente do *syngas*.

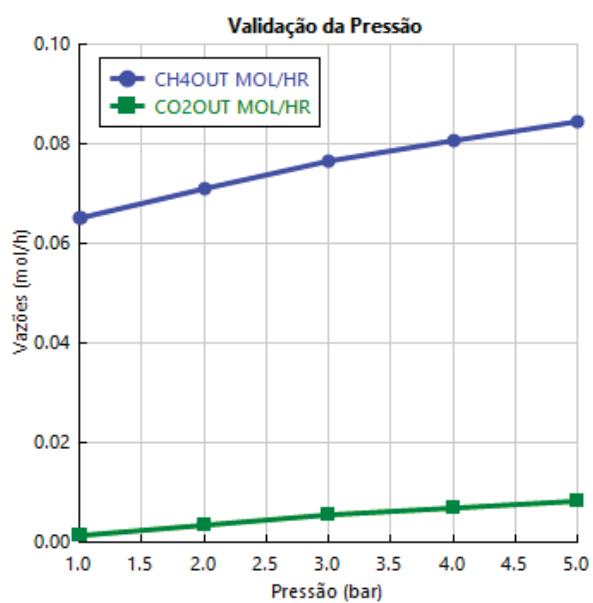
Figura 28 - Validação da cinética.



Fonte: A Autora, 2023; [44].

Além da validação anterior, também foi analisada a variação das vazões de saída de CH_4 e CO_2 em função da pressão do sistema. Segundo os dados já apresentados anteriormente na seção 3.2.3, a pressão exerce um impacto negativo na conversão do biogás em gás de síntese. Maiores pressões reduzem essa conversão, e, portanto, aumentam a vazão do CH_4 e do CO_2 na corrente do produto, conforme provado na Figura 29.

Figura 29 - Validação da pressão.



Fonte: A Autora, 2023.

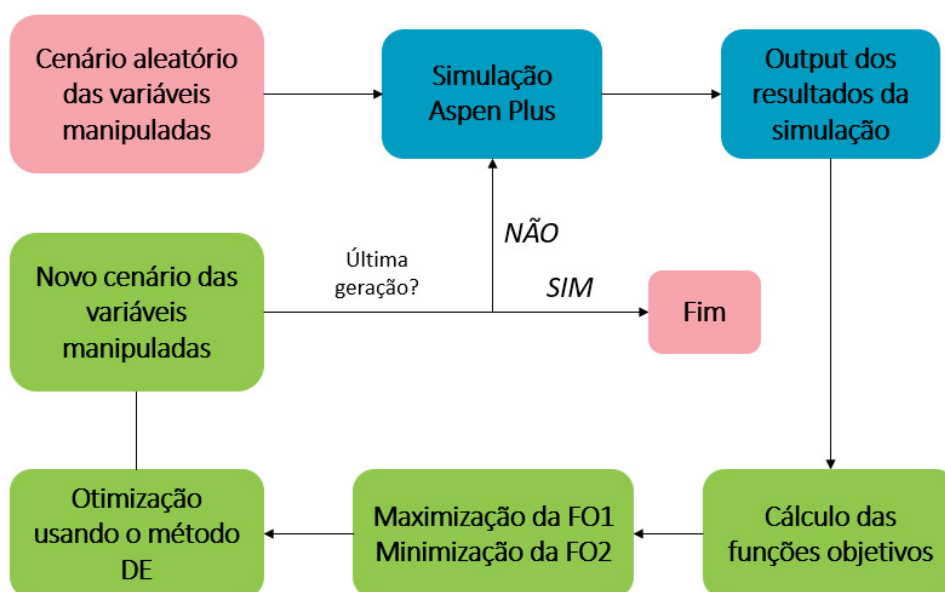
5 OTIMIZAÇÃO DE PROCESSOS

De forma a cumprir o objetivo específico 3 mencionado no tópico 1.1, uma otimização para a planta escolhida de produção de *syngas* a partir do biogás foi proposta. Diferentes fatores poderiam ser escolhidos para realizá-la, como: performance do processo, produtividade, consumo energético, capital investido, custo operacional, impacto ambiental, rentabilidade, segurança, entre outros.

Devido ao crescimento da importância de otimizações multiobjetivos na engenharia química, do aumento do uso de fontes de energia mais sustentáveis, da preocupação com questões ambientais, e dos elevados custos relacionados a reforma catalítica do biogás, foram escolhidas duas perspectivas de análise: a econômica e a ambiental. Para entender ambos os impactos no processo estudado, foram propostas duas funções objetivos, descritas individualmente abaixo.

Para otimizar o processo escolhido, foi utilizada uma integração entre o software comercial Aspen Plus V14.1® e o Microsoft Excel, utilizando a função *Virtual Basic for Applications* (VBA). A execução foi performada no Instituto Tecnológico de Aguascalientes (México), em um computador AMD Ryzen 7 3700X 3.6 GHz 8-Core Processor com 48 GB RAM. A ideia geral desse mecanismo está descrita a seguir na Figura 30.

Figura 30 - Mecanismo de integração entre Aspen Plus e Microsoft Excel.



Fonte: A Autora, 2023.

Inicialmente, é escolhido aleatoriamente um cenário para as variáveis de processo a serem manipuladas utilizando o Microsoft Excel. Esse cenário é alimentado na simulação do Aspen Plus e testado. Os resultados obtidos nesse processo retornam para a planilha do Excel e, com base neles, é possível calcular o valor da função objetivo 01, relacionada ao lucro da planta, e o resultado da FO2, já obtido diretamente dos parâmetros retornados do Aspen. Os valores para as FO's são então analisados pelo otimizador, propondo um novo cenário para as variáveis manipuladas, de acordo com a otimização desejada (maximização do lucro e minimização do impacto ambiental). Esse novo cenário, já no Excel, equivale agora ao passo 01 e pode ser novamente alimentado no Aspen para o cálculo da nova simulação.

5.1 FUNÇÃO OBJETIVO 01: LUCRO

Até o final do século XX, análises econômicas e critérios como custo e lucro eram usados como ponto de partida para a otimização de processos da indústria química [33]. A primeira função objetivo (FO1) proposta neste trabalho estuda a maximização do lucro em relação a custos operacionais e foi estabelecida com base no artigo de Monteiro et. al. (2010) [45], conforme as equações abaixo.

$$\text{Lucro} = \text{receita} - \text{OPEX} \quad (36)$$

Sendo o OPEX o custo operacional, que engloba o custo de compra das matérias-primas e o custo de utilidades. Logo, a Equação (36) pode ser reescrita como

$$\text{Lucro} = \text{receita} - (\text{matérias-primas} + \text{utilidades}) \quad (37)$$

Os gastos que seriam obtidos com a compra e instalação de equipamentos foram desconsiderados, uma vez que são considerados custos fixos de investimento inicial (CAPEX). Além disso, todos eles seriam calculados utilizando o *Aspen Process Economic Analyzer* (APEA). Essa ferramenta é acoplada ao software Aspen Plus e realiza os dimensionamentos após os resultados da simulação em si

estarem disponíveis. Por esse motivo, o VBA do Excel que possui o otimizador DE não suporta esses cálculos e poderia trazer erros não desejáveis à otimização.

Visando maximizar o lucro dos gastos operacionais através da FO1 apresentada, é necessário analisar as variáveis presentes nessa equação, de forma a entender o comportamento de cada uma delas em relação as variáveis manipuladas e as restrições do processo.

5.1.1 Receita

A receita é o valor obtido a partir da venda do produto final. Ela depende, portanto, da quantidade de *syngas* produzido. Maiores conversões de CH_4 e CO_2 (biogás) produzirão mais gás de síntese, e nesse caso, ambas dependem da temperatura e pressão do reator de bi-reforma, que se tornam variáveis a serem manipuladas. Além disso, a quantidade de água alimentada no reator de bi-reforma exerce influência nas conversões, logo também deve ser manipulada.

Para obter esse valor de receita, é possível seguir dois caminhos. O primeiro deles seria admitir valores para venda de CO e H_2 . De forma a facilitar o cálculo da FO1, foi definido que o preço do gás de síntese produzido é de um dólar para cada Nm^3 de *syngas*. Porém, outra opção seria calcular as demais variáveis da Equação (37) e analisar qual é a receita mínima necessária para que a operação seja economicamente viável (lucro igual a zero). Dessa forma, pode-se calcular qual o valor estimado de venda do *syngas* produzido para viabilizar o processo como um todo.

5.1.2 Matéria-prima

A matéria-prima é o custo a ser pago pelo biogás, ar e água alimentados no processo. Essa variável sofrerá impacto a depender da quantidade de matéria-prima utilizada no sistema. A vazão de biogás não foi alterada e, também para facilitar o cálculo da FO1, foi considerado o preço do biogás como um dólar para cada Nm^3 utilizado.

Além do biogás, a alimentação de ar na coluna *stripping* e de água nas correntes PUREH₂O₂ (entrada da absorvedora) e H₂O REFOR (entrada do reator) também são consideradas no custo de matéria-prima. A corrente de ar (AIR) foi desconsiderada desses custos e as correntes de água foram precificadas considerando o preço de 2 dólares por m^3 .

5.1.3 Utilidades

As utilidades são os custos a serem pagos pelas utilidades usadas na planta. Isso inclui a energia elétrica consumida e as utilidades do reator de bi-reforma e trocadores de calor. Esse custo sofrerá impacto em diferentes setores do processo. Vazões de água na entrada da *water scrubbing* e no reator de bi-reforma devem ser manipuladas, e nesses casos, interferem respectivamente nos gastos energéticos da bomba B-01 e do trocador de calor TC-02. A temperatura de entrada do biogás no sistema de *upgrading* de *water scrubbing* interfere na utilidade do trocador de calor TC-01 e, portanto, deve ser uma variável manipulada.

Para calcular o custo das utilidades, é necessário considerar três parâmetros: o valor da compra da energia elétrica (0,146 \$/kWh); o valor da compra das utilidades dos trocadores de calor (ambos água/vapor, portanto, 2,00 \$/m³); e o custo da geração das utilidades, esse último fornecido diretamente pelo simulador.

5.2 FUNÇÃO OBJETIVO 02: IMPACTO AMBIENTAL

Nos últimos anos, a otimização de processos visando apenas a maximização do lucro tornou-se incompleta. Novos conceitos de otimização, agora envolvendo mais de uma função objetivo (otimização multiobjetivo), começaram a ser estudados. Critérios relacionados a aspectos energéticos, ambientais e de segurança passaram a ser considerados nesses estudos [33].

A segunda função objetivo FO2 é vinculada à minimização da rede emissora de CO₂ equivalente (CO_{2e}). O CO_{2e} é um parâmetro calculado com base na multiplicação entre a emissão de um gás (usualmente um GEE, medida em toneladas) e o seu potencial de aquecimento global (GWP) [46]. A FO2 foi estabelecida com base no artigo de Nguyen & Zondervan, et. al. (2019) [47] em que:

$$\text{Rede emissora CO}_{2e} = \text{vazão gerada CO}_{2e} - \text{vazão alimentada CO}_{2e} \quad (38)$$

Diferentemente da FO1, que se remete ao lucro, a FO2 pode ser analisada diretamente pelo software Aspen Plus, uma vez que os ambas as variáveis de vazão gerada e vazão alimentada equivalentes são calculadas pelo simulador. Logo, o valor da rede de CO₂ equivalente é uma das variáveis de saída que será reportada no Microsoft Excel.

5.2.1 Vazão Gerada

A vazão gerada é a vazão mássica produzida e emitida de CO_{2e} nas correntes de saída do processo. Ela se concentra em duas correntes: a corrente SYNGAS e a corrente SOURAIR, mas também está presente nas utilidades.

A geração de CO_2 sofre impacto a depender do quanto a planta produziu ou não converteu de CO_2 . A vazão de água alimentada no sistema de *upgrading* do biogás interfere na eficiência desse processo, e por consequência, o teor de CO_2 na corrente SOURAIR também sofrerá alterações. A vazão de água alimentada no reator de bi-reforma interfere na conversão de CO_2 desse equipamento, além da temperatura e pressão de operação. Portanto, essas variáveis devem ser manipuladas para fins de análise da FO2. O cálculo dessa geração de CO_{2e} é realizado no próprio software Aspen Plus.

5.2.2 Vazão Alimentada

A vazão alimentada é a vazão mássica alimentada de CO_2 no sistema, convertida para CO_2 equivalente, e depende exclusivamente da entrada de biogás puro pela corrente DBIOGAS3. Conforme já comentado, uma vez que essa vazão de biogás não será alterada, essa variável não sofreu alterações. O cálculo dessa geração de CO_{2e} também é realizado no próprio software Aspen Plus.

5.3 FUNÇÃO MULTIOBJETIVO

Conforme comentado anteriormente no tópico 2.4, problemas complexos de engenharia podem requerer a otimização de duas ou mais funções objetivos sujeitas ao mesmo conjunto de restrições e variáveis manipuladas (Equação (12)).

Neste trabalho, portanto, foi estruturada uma otimização multiobjetivo (MOO), que contempla os dois objetivos já citados para a planta de produção de gás de síntese a partir do biogás (lucro e impacto ambiental). A ideia é realizar a maximização da FO1 e a minimização da FO2, baseadas na rota final escolhida (Figura 27). Logo, uma vez obtida a frente de Pareto para esse problema, o comportamento esperado assemelha-se ao apresentado na Figura 10c.

Para obter essas soluções de Pareto, inicialmente, foram definidas as variáveis manipuladas de processo (inputs), as variáveis de saída do Aspen Plus que precisam ser analisadas ou utilizadas para o cálculo da FO1 (outputs) e as restrições do

problema. Todas as definições necessárias estão apresentadas a seguir individualmente.

5.3.1 Variáveis manipuladas (inputs)

Para elaborar os problemas de otimização deste trabalho, voltados para a maximização do lucro e a minimização do impacto ambiental, fez-se necessário definir variáveis manipuladas de processo. Essas variáveis, quando alteradas, devem impactar no processo todo, e por consequência, nas FO's desenvolvidas. Pensando nisso, foram definidas 5 dessas variáveis, descritas na Tabela 16. Para cada uma delas, foram definidos limites inferior e superior de variação. Isso significa que quando manipuladas, essas variáveis não ultrapassam esses valores e avaliam o sistema dentro dessas alterações.

Tabela 16 - Variáveis manipuladas (inputs).

Variável	Unidade	Limite inferior	Limite superior	Referência
Temperatura do R-01	°C	800	1100	[22]
Pressão do R-01	bar	1	7	[2]
Temperatura do TC-01	°C	30	50	[19]
Vazão de H ₂ O da ABSORV	m ³ /h	49,6	120	Este trabalho
Vazão de H ₂ O do R-01	m ³ /h	0,188	0,944	[2]

Fonte: A Autora, 2023.

A temperatura e a pressão do reator de bi-reforma foram escolhidas como as primeiras variáveis manipuladas dessa MOO. As condições de operação desse equipamento possuem impacto significativo nas conversões de CH₄ e CO₂ em gás de síntese e, portanto, interferem na FO1 (com a venda da quantidade de *syngas* produzido) e na FO2 (com a emissão do CO₂ não convertido na reforma). Segundo Entesari et. al. (2020) [22] e Zhao et. al. (2020) [2], a bi-reforma deve operar em temperaturas elevadas, acima de 800 °C, para evitar a formação de coque. Além disso, a pressão de operação mais indicada se concentra entre os valores de 1 e 7 bar. Com base nessas afirmações, foi possível definir os limites inferior e superior dessas variáveis para a otimização multiobjetivo.

O biogás, ao ser alimentado no sistema de *upgrading*, passa pelo trocador de calor 01, cuja função é adequar a temperatura da mistura para entrar na coluna ABSORV. Quando esse parâmetro é alterado, há variação na recuperação de CO₂ e na remoção de H₂S do biogás. Por esse motivo, a temperatura de operação desse TC-01 foi considerada uma variável manipulada, com limites de operação definidos entre 30 °C e 50 °C [19].

A vazão de água alimentada na coluna de *water scrubbing* exerce influência sobre a remoção de H₂S e de CO₂ do biogás. Logo, ela foi considerada como uma variável manipulada e foi definida neste trabalho utilizando a ferramenta *Design Spec* fornecida no software Aspen Plus. Conforme citado anteriormente nos tópicos 3.1.2 e 4.2, para atingir a fração molar máxima de H₂S igual a 10 ppm na corrente CBIOGAS, é necessário alimentar no mínimo 49,6 m³/h de água nessa coluna. Da mesma forma, para atingir uma retirada completa de CO₂ do sistema, e realizar uma reforma a vapor no reator R-01, são necessários aproximadamente 120 m³/h de H₂O na corrente PUREH2O2. Portanto, esses valores foram utilizados como limites inferior e superior na MOO, respectivamente.

Por fim, a vazão de água no reator também foi manipulada, por interferir na ocorrência da bi-reforma e, conseqüentemente, nas conversões de biogás em *syngas*. Os limites inferior e superior foram definidos com base em Zhao et. al. (2020) [2], que define uma razão molar entre CH₄ e H₂O entre 0,5 e 2,5. Uma vez que a vazão molar média de CH₄ alimentada no reator é de 26,2 kmol/h, a vazão mínima de água necessária seria de 10,5 kmol/h e a máxima de 52,5 kmol/h. Esses, convertidos em vazão volumétrica, equivalem respectivamente a 0,18 m³/h (limite inferior) e 0,94 m³/h (limite superior).

5.3.2 Variáveis de saída (outputs)

Para realizar o cálculo da FO1 e obter a FO2, algumas variáveis de saída, ou outputs, foram selecionados para retornarem ao Excel após a simulação ser realizada no Aspen Plus. Essas variáveis estão apresentadas na Tabela 17.

Tabela 17 - Variáveis de saída (outputs).

Variável	Unidade	Classificação
Vazão da corrente SYNGAS	Nm ³ /h	Output
Preço da corrente DBRIOGAS3	\$/h	Output

Preço da corrente PUREH2O2	\$/h	Output
Preço da corrente H2OREFOR	\$/h	Output
Custo de geração das utilidades	\$/h	Output
Vazão da U-1	kg/h	Output
Vazão da U-2	kg/h	Output
Energia dos equipamentos R-01, B-01, CP-01, TC-01 e TC-02	kW	Output
Rede de CO _{2e}	kg/h	Output (FO2)

Fonte: A Autora, 2023.

A função objetivo 2, que representa o impacto ambiental, foi obtida como uma variável de saída do Aspen Plus. Enquanto isso, a FO1 precisou ser calculada seguindo a Equação (37). Na prática, o cálculo foi feito utilizando as variáveis de saída apresentadas anteriormente na Tabela 17.

A receita foi calculada pela Equação (39) e foi obtida em \$ por ano (considerando 330 dias para essa operação anual).

$$\text{Receita} = \text{Vazão da corrente SYNGAS} * \text{Preço do syngas} * 24 * 330 \quad (39)$$

Os custos com matérias-primas e com utilidades foram calculados pelas equações (40) e (41), respectivamente, e foram obtidos em \$ por ano.

$$\text{Matérias-primas} = (\text{Preço da corrente DBIOGAS3} + \text{Preço da corrente PUREH2O2} + \text{Preço da corrente H2OREFOR}) * 24 * 330 \quad (40)$$

$$\text{Utilidades} = (\text{Custo de geração das utilidades} * 24 * 330) + (\text{Custo da compra das utilidades} * 24 * 330) + (\text{Custo de eletricidade} * \text{Eletricidade requerida}) * 24 * 330 \quad (41)$$

5.3.3 Restrições e Análises

Problemas de otimização podem conter restrições de processo, ou seja, variáveis que limitam os resultados dentro de uma região viável. Nesse caso, apenas uma restrição foi considerada: o teor molar de H₂S que permanece no biogás (corrente BIOGAS) após o processo de *upgrading* (*water scrubbing*). Ele deve ser menor que

10 ppm [14] e, portanto, qualquer iteração realizada na MOO que tenha resultado em valores superiores a esse para essa restrição foi descartada pelo otimizador.

Além disso, outras duas variáveis também foram retornadas do Aspen para o Excel, mas para fins de análise. Elas não restringem o processo em si, mas são importantes para análise, principalmente para a próxima etapa como FT. A primeira delas foi a fração molar de H_2O que permaneceu na corrente do produto. Esse valor deve ficar abaixo de 2 % mol para situações em que o *syngas* seja direcionado a uma síntese Fischer-Tropsch [41]. Ainda, também pensando nessa próxima etapa do processo, a razão molar H_2/CO do gás de síntese deve atingir valores próximos a 2 e, dessa forma, também foi um output da MOO para análise [13].

As variáveis mencionadas estão dispostas na Tabela 18 com seus respectivos valores recomendados.

Tabela 18 - Restrições e variáveis analisadas.

Variável	Unidade	Classificação	Valor teórico recomendado	Referência
Fração molar H_2S na corrente CBIOGAS	-	Output (restrição)	< 10 ppm	[14]
Fração molar H_2O na corrente SYNGAS	-	Output (análise)	< 2 % mol	[41]
Razão molar H_2/CO na corrente SYNGAS	-	Output (análise)	Próxima a 2	[13]

Fonte: A Autora, 2023.

5.3.4 Funções de penalização

Em sua maioria, problemas complexos de otimização podem possuir um conjunto de restrições associadas às funções de objetivo, que devem ser consideradas para obter as soluções viáveis. No geral, métodos estocásticos de otimização não conseguem lidar com essas restrições, e se fazem necessárias estratégias para solucionar esses problemas. Um dos métodos de tratamento de restrições mais usados compreende o uso de funções de penalidade. Nessa estratégia, as funções objetivo são penalizadas, ou modificadas, através da adição de um termo de penalidade a cada uma das FO's originais. Dessa forma, o método de otimização entenderá que o valor obtido na iteração em questão está longe do objetivo e o excluirá do resultado [31], [33].

Neste trabalho, as penalidades foram programadas em duas situações: no não cumprimento da restrição imposta (teor final de H_2S) e em casos de erro na simulação do Aspen Plus.

Para cada uma das FO's definidas, foi estudado um termo de penalidade.

. Esses limites foram escolhidos com base em análises prévias que mostraram que a FO1 permanecia em valores máximos na ordem de grandeza de 10 milhões. Já na função objetivo 2, a punição foi um termo de valor aleatório entre 10 mil e 20 mil, uma vez que a ordem de grandeza dessa FO2 fica em média entre 1 mil e 10 mil.

5.3.5 Parâmetros DE

Assim como todos os métodos de otimização, o método Evolução Diferencial (DE) também requer algumas definições técnicas para performar. Dentre elas, estão a população, o número de gerações, a probabilidade de crossover e de mutação. As definições foram feitas previamente no tópico 2.4.2 e os valores definidos estão dispostos na Tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros da otimização via método DE.

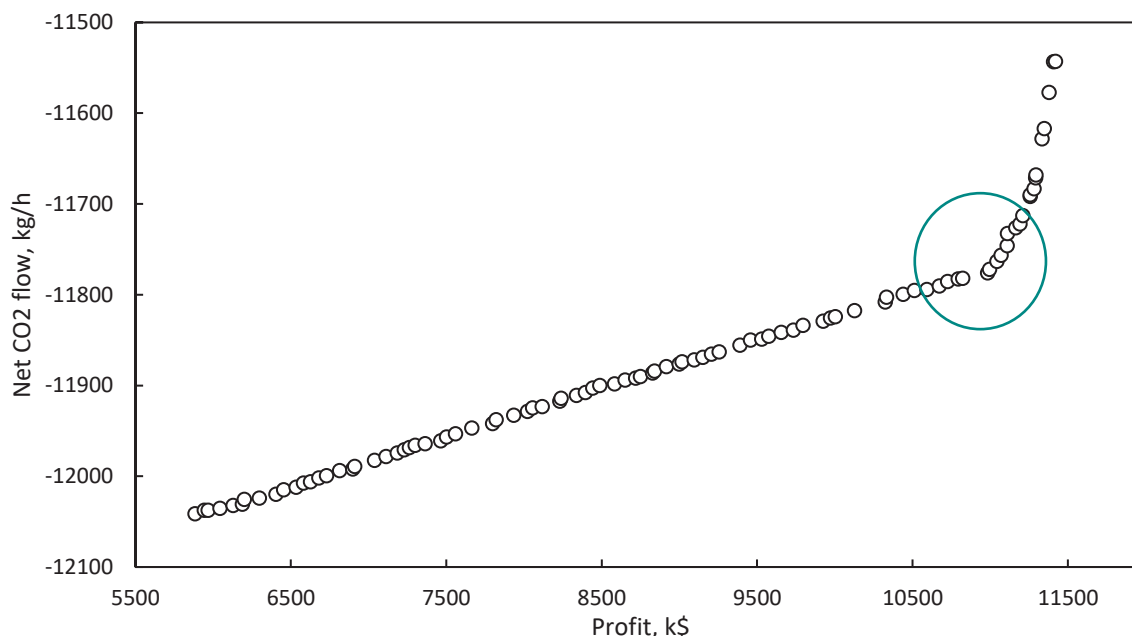
Opções do algoritmo	Valor numérico
População	100
Gerações	100
Probabilidade de crossover	0,9
Probabilidade de mutação	0,8

Fonte: A Autora, 2023.

5.4 RESULTADOS - CENÁRIO 03

Com base na metodologia apresentada no tópico anterior 5.3, foi performada uma otimização multiobjetivo do cenário 03 (Figura 27). Considerando a população de 100 soluções para a última geração, sete iterações foram desconsideradas do Pareto. Por ultrapassarem o limite de 10 ppm para a fração molar do H_2S na corrente C BIOGAS, elas foram penalizadas e descartadas pelo otimizador. Dessa forma, apenas 93 soluções ótimas foram encontradas. A frente ótima de Pareto obtida está apresentada na Figura 31, em que o lucro (FO1) está representado em k\$ e a rede de CO_2 (FO2) em kg/h.

Figura 31 - Frente ótima de Pareto para o cenário 03.



Fonte: A Autora, 2023.

Analisando a frente ótima de Pareto obtida da 100ª geração da otimização multiobjetivo, nota-se que o comportamento da curva representa o esperado para situações em que se deseja maximizar a FO1 (eixo x) e minimizar a FO2 (eixo y), já apresentado na Figura 10c. O ponto máximo para o lucro equivale ao maior impacto ambiental gerado. Enquanto isso, o ponto de mínimo impacto ambiental representa o menor lucro a se atingir. Dessa forma, não é possível encontrar um único cenário que represente a MOO como um todo, ou seja, uma das funções objetivo sempre será prejudicada quando houver melhora na outra FO.

Com base na Figura 31, nota-se que a variação da FO1 foi mais significativa quando comparada com o impacto ambiental. O lucro entre os 93 casos finais foi sempre positivo, variando entre 5.500 k\$ e 11.500 k\$. Enquanto isso, a FO2 variou entre -11.500 kg/h e -12.050 kg/h. Esse resultado negativo representa que a quantidade de CO₂ alimentada no sistema foi superior a vazão gerada de CO₂, o que já mostra um dos êxitos do processo proposto. Essa constância favorável poderia justificar uma escolha do melhor cenário com base no lucro (FO1), já que os valores obtidos para a FO2 foram muito semelhantes entre si.

Em relação as variáveis manipuladas, para todos os casos da frente de Pareto, a temperatura do reator de bi-reforma ficou próxima do limite superior estabelecido, de 1100 °C. Da mesma forma, a pressão do R-01 ficou próxima do limite inferior

proposto, de 1 bar. Ambos os resultados validam a análise termodinâmica apresentada no tópico 3.2.3, bem como o comportamento cinético deste sistema (tópico 4.3.7), indicando que altas temperaturas e baixas pressões favorecem a reação de reforma, convertendo mais CH_4 e CO_2 e produzindo maiores quantidades de *syngas*.

Além disso, para a temperatura de entrada do biogás no sistema de *upgrading*, medida no TC-01, o otimizador convergiu para valores mais altos, atingindo uma média aproximada de 46 °C. Isso mostra que, apesar dessa variável não possuir impacto muito significativo no resultado final, ela favoreceu a produção de *syngas*, e consequentemente a FO1.

Também é possível analisar a interferência da manipulação da vazão de água na entrada da coluna ABSORV (corrente PUREH₂O₂). Pelos cenários do Pareto, nota-se uma tendência de baixas vazões para essa corrente. Todos eles obtiveram valores próximos ao limite inferior, de 49,6 m³/h. Isso porque para maiores quantidades de H₂O, maior a quantidade de CO₂ perdido, o que aumentaria a fração desse componente na corrente SOURAIR, impactando negativamente na FO2. Logo, baixas vazões de água remetem à minimização da FO2 e, ainda sim, podem favorecer a maximização do lucro a depender da combinação das outras variáveis manipuladas. No entanto, é importante lembrar que essa baixa vazão de água na *water scrubbing* retira apenas o mínimo necessário de H₂S do biogás.

O aumento dessa vazão até o limite superior proposto, de 120 m³/h, proporcionou diferentes comportamentos no sistema reacional. Nessas soluções, que não estão presentes na frente de Pareto da Figura 31, outro tipo de reforma catalítica mostrou-se vantajosa no reator. Uma vez que o CO₂ é retirado do sistema, apenas a reação de reforma a vapor é processada neste equipamento. Isso acaba favorecendo a produção específica de H₂ e, portanto, as razões de H₂/CO produzidas foram maiores, ficando acima de 3 em alguns casos pontuais. Ainda, apesar da remoção de H₂S ser mais efetiva nessa situação (com frações molares atingindo a ordem de grandeza 10e-14), na maioria dos casos com vazões mais altas, ambas as FO's foram prejudicadas.

Finalmente, foi possível analisar o impacto da vazão da corrente H₂OREFOR, que representa a quantidade de H₂O alimentada no reator de bi-reforma. Sabe-se pelos resultados reportados nos capítulos anteriores que o aumento da vazão de água no R-01 favorece a conversão de CH₄ e prejudica a conversão de CO₂. Isso significa

que vazões mais baixas indicam menores quantidades de produto, o que diminui a FO1, mas também indicam menor teor de CO₂ no *syngas*, o que favorece a FO2. Ainda, menos H₂O no reator promove menores razões molares H₂/CO (na faixa de 1,98) e menor teor da própria água na corrente de gás de síntese. Essas soluções com menor vazão da H2OREFOR representam o início da curva de Pareto, no qual ambas as funções objetivo estão minimizadas.

A partir do momento em que essa vazão de água aumenta, a produção de gás de síntese aumenta e, portanto, o lucro segue o mesmo comportamento. No entanto, por causa da redução na conversão de CO₂, o impacto ambiental se eleva. Essas soluções com maior vazão da H2OREFOR representam o fim da curva de Pareto, em que as duas FO's estão maximizadas.

A escolha de um cenário com mais água no R-01 mostra-se positiva, uma vez que o conjunto de resultados também é positivo, mesmo com um impacto ambiental superficialmente maior. Apesar disso, existem algumas ressalvas para essas soluções. Maiores quantidades de água na bi-reforma aumentam a razão H₂/CO do *syngas* para a faixa média de 2,3, o que pode ser positivo pensando em uma etapa posterior de síntese FT. No entanto, o teor molar de H₂O no gás de síntese fica extremamente elevado, podendo chegar a mais de 20 %. Nesse caso, seria necessário implementar um sistema de remoção de água do produto, composto por trocadores de calor e um tanque flash.

É válido comentar que a curva de Pareto obtida mostra uma mudança de comportamento vinda do otimizador, indicado pelo círculo verde na Figura 31. Até o caso indicado, notou-se um aumento com tendência linear para as FO's, ou seja, as condições operacionais do sistema estavam setadas visando maiores produções de gás de síntese, que garantiam maior lucro, mesmo com aumento nos gastos energéticos, nas utilidades e no impacto ambiental. No entanto, a partir da solução apontada, os custos com utilidades (especialmente energia elétrica) passaram a interferir negativamente nos valores de lucro. Isso significa que mesmo com altas produções de *syngas*, o gasto com utilidades estava muito elevado e passou a reduzir o valor da FO1. Entendido isso, a MOO mudou o comportamento, no sentido de reduzir o custo com utilidades. Em outras palavras, as condições operacionais do sistema foram alteradas de forma a minimizar o gasto com utilidades, mesmo que isso representasse uma menor conversão de biogás e, portanto, produção de *syngas*. Essa mudança se mostrou positiva no sentido de ainda favorecer o lucro operacional,

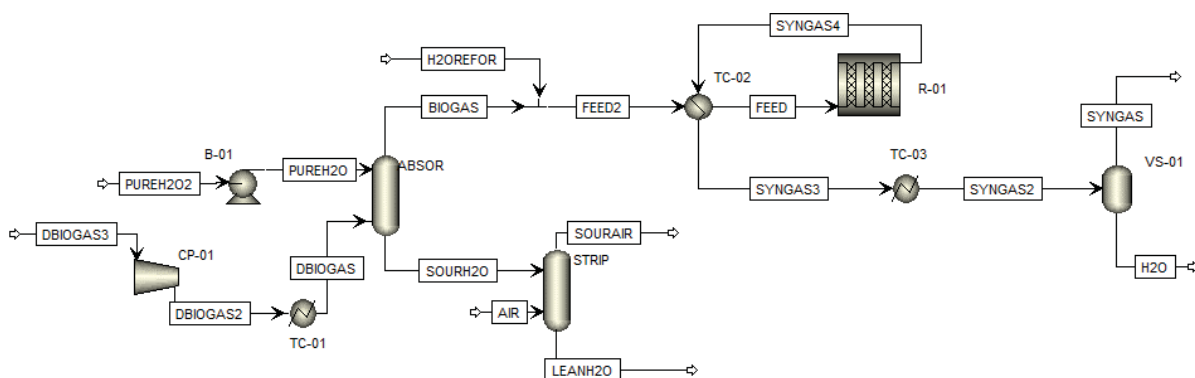
porém com uma tendência linear diferente da apresentada no início da curva de Pareto. Ainda, o impacto na FO2 foi negativo, uma vez que a mudança nas condições operacionais interferiu diretamente na conversão do biogás em produto.

Analisando o cenário 03 com base na Figura 31, é possível afirmar que as soluções ideais se concentram dentro do círculo verde inserido na imagem. Nelas, os valores encontrados para as FO's mostram-se adequados, mesmo com gastos energéticos altos, que até esse ponto, ainda são compensados pela boa produtividade de *syngas*.

5.5 POSSÍVEIS APERFEIÇOAMENTOS

Após os resultados obtidos na otimização, algumas necessidades de aperfeiçoamento no cenário 03 foram levantadas. Dessa forma, essas alterações foram propostas na Figura 32.

Figura 32 - Proposta de Cenário 03 modificado.



Fonte: A Autora, 2023.

A depender da vazão de água alimentada no R-01 (pela corrente H2OREFOR), o teor de H₂O na corrente de produto pode ser superior ao recomendado para a próxima etapa do processo (síntese FT). Das 93 soluções de Pareto viáveis obtidas no tópico 5.4, apenas três ficaram dentro do limite teórico de 2 % mol. Dessa forma, um sistema de resfriamento e secagem do gás de síntese destaca-se como um próximo passo essencial ao processo.

No sistema de remoção de água do *syngas*, esse produto é resfriado no TC-02, utilizando o fluido da corrente FEED2 como refrigerante (integração térmica). Após

isso, o produto desejado passará por um novo trocador de calor (TC-03), de forma a resfriá-lo ainda mais para que haja condensação da água presente na mistura. Essa H₂O, então, será retirada do gás de síntese em um tanque flash (VS-01), que gerará a corrente final do produto (SYNGAS) e uma corrente de saída de água (H₂O).

A implementação do sistema de resfriamento e secagem do *syngas* é vista como positiva não somente para o ajuste da quantidade de H₂O no produto, mas também como um primeiro passo para uma integração energética, trazendo uma redução nos gastos com energia elétrica.

Outro ponto importante pendente no cenário 03 original é o R-01. Visto que a reação de reforma é extremamente endotérmica, ocorrendo acima de 800 °C, esse equipamento deve ser instalado no interior de um forno industrial. Assim, é possível fornecer a energia e o calor necessário para garantir a ocorrência das reações. Como o software comercial utilizado neste trabalho não permite a modelagem desse equipamento, ele não foi incluído nas análises de otimização.

O combustível considerado como alimentação desse forno foi o próprio gás metano (CH₄), que possui um poder calorífico equivalente a 50,4 MJ/kg de CH₄. A reação de combustão desse gás é dada por:



Percebe-se que para cada mol de gás metano que sofre combustão, um mol de CO₂ é emitido como produto. Em massa, isso significa que 16 kg de CH₄ emitem 44 kg de CO₂. Com base nessas informações e o balanço de energia do R-01, é possível calcular a quantidade de CH₄ que deve ser alimentada no forno e, conseqüentemente, a quantidade de CO₂ emitida pela reação (42). A emissão desse gás, então, é convertida para CO₂ equivalente e adicionada ao valor da FO2.

Para analisar a modificação proposta para o cenário 03, três resultados obtidos da frente de Pareto do cenário 03 original (Figura 31) foram selecionados. O primeiro resultado (solução 01) foi o ponto de mínimo para as duas funções objetivos propostas. A solução 02 foi uma solução intermediária da frente de Pareto, que se encontra dentro do círculo verde apontado, enquanto o terceiro resultado (solução 03) foi o máximo da FO1 e da FO2. As variáveis manipuladas para as soluções escolhidas são as mesmas para o cenário 03 original e modificado e estão dispostas na Tabela

20. A comparação entre os resultados foi dividida entre as soluções e está disposta nas Tabela 21, Tabela 22 e Tabela 23.

Tabela 20 - Variáveis manipuladas para as soluções escolhidas.

Variáveis manipuladas	Unidades	Solução 01	Solução 02	Solução 03
Temperatura do R-01	°C	1087,65	1092,54	817,75
Pressão do R-01	bar	1,08	1,53	1,25
Temperatura do TC-01	°C	49,18	44,59	33,43
Vazão de H ₂ O da ABSORV	m ³ /h	49,69	49,70	49,62
Vazão de H ₂ O do R-01	m ³ /h	0,325	0,944	0,943

Fonte: A Autora, 2023.

Tabela 21 - Comparação entre a solução 01 para o cenário 03 original e modificado.

Análises: Solução 01	Cenário 03 original	Cenário 03 modificado
Fração molar de H ₂ S da corrente BIOGAS	9,88E-06	9,88E-06
Produção de <i>Syngas</i> (Nm ³ /h)	2411,71	2409,96
Razão molar H ₂ /CO da corrente SYNGAS	1,921	1,920
Fração molar de H ₂ O da corrente SYNGAS	1,45 %	1,38 %
Demanda energética (kW)	2845,44	1888,67
FO1 (\$)	5.883.657,99	5.282.814,87
FO2 (kg/h)	-12.041,38	-10.513,88

Fonte: A Autora, 2023.

Tabela 22 - Comparação entre a solução 02 para o cenário 03 original e modificado.

Análises: Solução 02	Cenário 03 original	Cenário 03 modificado
Fração molar de H ₂ S da corrente BIOGAS	9,79E-06	9,79E-06
Produção de <i>Syngas</i> (Nm ³ /h)	3180,39	2516,57
Razão molar H ₂ /CO da corrente SYNGAS	2,294	2,292
Fração molar de H ₂ O da corrente SYNGAS	22,36 %	1,90 %
Demanda energética (kW)	3632,13	1978,43
FO1 (\$)	10.996.312,93	5.404.658,11
FO2 (kg/h)	-11.772,18	-10.394,27

Fonte: A Autora, 2023.

Tabela 23 - Comparação entre a solução 03 para o cenário 03 original e modificado.

Análises: Solução 03	Cenário 03 original	Cenário 03 modificado
----------------------	---------------------	-----------------------

Fração molar de H ₂ S da corrente BIOGAS	9,97E-06	9,97E-06
Produção de <i>Syngas</i> (Nm ³ /h)	3172,67	2586,87
Razão molar H ₂ /CO da corrente SYNGAS	2,708	2,703
Fração molar de H ₂ O da corrente SYNGAS	19,98 %	1,89 %
Demanda energética (kW)	3199,99	1968,63
FO1 (\$)	11.421.677,28	7.111.272,91
FO2 (kg/h)	-11.543,11	-10.207,32

Fonte: A Autora, 2023.

Boa parte dos resultados obtidos era esperado quando se comparou o cenário 03 original e o modificado. A fração molar de H₂S na corrente BIOGAS, que contém o biogás limpo após o sistema de *upgrading*, permaneceu a mesma para todas as soluções, já que o processo de *water scrubbing* e as variáveis manipuladas são os mesmos para os dois cenários 03 analisados.

Quando a produção de gás de síntese foi comparada, notou-se uma redução na vazão volumétrica em Nm³/h do cenário modificado em relação ao original. Essa queda pode ser justificada pela quantidade de água que estava presente na corrente de produto e foi retirada no processo modificado pelo trocador de calor TC-03 e tanque flash VS-01. A remoção de H₂O também pode ser observada pela fração molar desse componente na corrente final de *syngas*. No cenário 03 original, essa fração foi calculada na corrente de saída do reator de bi-reforma (SYNGAS), enquanto na modificação feita, ela foi medida na corrente de topo do tanque flash VS-01 (também SYNGAS). Notou-se que o sistema proposto para retirada de água foi eficaz, uma vez que reduziu frações molares de 22,3 % (solução 2) e 19,8 % (solução 3) para 1,9 % em ambas, adequando o produto para um reator posterior de síntese Fischer-Tropsch.

Por conta da redução na vazão final de gás de síntese, a venda desse composto também foi menor, resultando em valores da FO1 menores. Ainda, quando a função objetivo 2 foi verificada, percebeu-se que o comportamento é equivalente ao cenário original, mas também sofreu impactos negativos. A explicação para esse aumento está conectada com a emissão de CO₂ provocada na geração das utilidades, especialmente pelo combustível do forno que contém o R-01, contabilizado na modificação.

Outro ponto importante a se destacar no cenário modificado foi a redução na quantidade de energia requerida pela planta. Devido a alteração do TC-02 para um

equipamento de integração energética, o uso de vapor pré-aquecido foi dispensado e apenas a água foi empregada como utilidade do sistema como um todo. Logo, ambos os trocadores de calor no novo cenário (TC-01 e TC-03) são responsáveis por resfriamento, minimizando a quantidade de eletricidade requerida na planta. Essa redução favorece as duas FO's, mas ainda exige altas quantidades de água de utilidade, especialmente no TC-03 de condensação, aumentando o gasto de aquisição desse composto.

Na análise do tópico 5.4, o valor da FO1 foi calculado considerando o preço de venda do gás de síntese igual a um dólar por Nm³ produzido. Uma análise interessante de ser realizada é a avaliação do preço desse *syngas* para tornar o processo viável economicamente (lucro igual a zero). Esses resultados podem ser encontrados na Tabela 24.

Tabela 24 - Preço do syngas produzido para viabilizar o processo.

Preço do syngas (\$/Nm ³)	Original	Modificado
Solução 01	0,69	0,72
Solução 02	0,56	0,72
Solução 03	0,55	0,65

Fonte: A Autora, 2023.

Os resultados de viabilização do processo mostram que para as soluções com maior lucro, menor é o preço de venda do gás de síntese requerido para obter lucro igual a zero. No entanto, é sempre necessário analisar conjuntamente o valor de toda a otimização multiobjetivo que, nesse caso, envolve também a FO2. Para esses mesmos casos, a emissão de CO₂ é maior e, novamente, vale ponderar se a real necessidade do processo final deve ser direcionada para o lucro ou para o impacto ambiental.

Apesar da redução no lucro e no aumento das emissões de CO₂, o processo proposto na Figura 32 é viável do ponto de vista econômico e ambiental, uma vez que a FO1 é positiva e a FO2 é negativa para qualquer solução estudada. Além disso, a composição final do syngas mostrou-se mais adequada para a síntese FT. Agora, estudos mais detalhados e uma otimização multiobjetivo considerando o cenário 03 modificado poderiam mostrar novas condições ótimas de processo, aperfeiçoando-o ainda mais. Além disso, o complemento do processo de *upgrading* e reforma catalítica

do biogás com a etapa de síntese Fischer-Tropsch garantirá melhores análises ambientais, econômicas e energéticas. Isso levará em consideração uma etapa de caráter exotérmico que pode, portanto, balancear e reduzir gastos já mencionados na planta proposta.

6 CONCLUSÕES

O uso de combustíveis renováveis é uma das saídas mais discutidas para a minimização das emissões de gases poluentes e, por consequência, do impacto humano no setor ambiental. O biogás é um composto de extremo destaque nesse setor, não só devido ao seu poder calorífico, mas também pela sua capacidade de produzir energia limpa, biometano e biofertilizantes, além dos biocombustíveis líquidos, obtidos através da síntese de Fischer-Tropsch. A primeira etapa do processo FT é a reforma catalítica, responsável por converter o biogás em *syngas*, uma mistura de CO e H₂. Neste trabalho, a produção de gás de síntese através do *upgrading* e da reforma catalítica do biogás foi estudada, analisada e otimizada, utilizando o software Aspen Plus V12.1®.

Inicialmente, com o objetivo de entender o comportamento da etapa pré-reforma, responsável por realizar a remoção de impurezas do biogás (principalmente o H₂S), foram selecionadas duas rotas para análise: a *water scrubbing* e a separação por membranas. Ambos se mostraram processos viáveis para o *upgrading* do biogás, considerando uma remoção de H₂S acima de 99 %. Porém, a partir do momento que a recuperação de CH₄ foi analisada, a lavagem com água pressurizada garantiu resultados superiores a 98 %, enquanto a membrana teórica utilizada para fins de comparação atingiu apenas 70 %. Isso fez com que o sistema de *water scrubbing* proposto, simulado no software Aspen Plus, fosse escolhido para a rota final. É importante comentar que, apesar disso, para a reforma catalítica que utiliza o biogás como matéria-prima (ou seja, o CH₄ e o CO₂), melhorias na recuperação desses gases são necessárias para minimizar os impactos ambientais, econômicos e de produção.

Para a etapa de reforma catalítica, visando utilizar os dois componentes majoritariamente presentes no biogás, foram escolhidos dois processos para comparação: a reforma a seco (DR) e a bi-reforma (BR). Ambas foram simuladas no software Aspen Plus V12.1®, com o modelo ajustado de Peng-Robison, o reator RGibbs, e três propriedades foram selecionadas para demonstrarem o sistema do ponto de vista termodinâmico: a conversão de CH₄, a conversão de CO₂ e a razão H₂/CO. Também, foram definidos cenários de análise dentro de um intervalo de temperaturas, com variação de pressão e composição de entrada do biogás.

Considerando o impacto ambiental gerado pela DR e pela BR, foi possível definir a bi-reforma como um processo menos prejudicial, especialmente do ponto de

vista de formação de coque. Devido a presença do vapor de água, em altas temperaturas o carbono sólido pode ser negligenciado desse processo e, portanto, não reduz a eficácia do catalisador e da reforma em si. No entanto, a conversão de CO_2 obtida na bi-reforma é menos representativa, o que também pode vir a se tornar um problema ambiental. Especificamente para a situação com pouca quantidade de vapor de água na alimentação do sistema de BR, ambas as conversões ultrapassam 95 %, não há formação de coque e a razão H_2/CO se torna equilibrada em um valor de 1,5.

Com base nesses resultados obtidos de equilíbrio termodinâmico, portanto, foi finalizada a primeira etapa deste trabalho, considerando *water scrubbing* e bi-reforma como processos finais. A partir disso, foram propostos diferentes cenários com esses processos combinados, para obter-se um cenário final a ser otimizado.

Pensando em todos os parâmetros analisados entre os três cenários propostos, concluiu-se que o tanque FLASH adicionado no cenário 01 para recuperar parte do CH_4 perdido na coluna absorvedora foi prejudicial para o sistema de *upgrading*. Isso porque, apesar de recuperar cerca de 86,5 % do metano perdido da ABSORV, ele causou a volta do H_2S removido nessa primeira coluna, tornando o sistema todo ineficiente. Enquanto isso, o TC-02 inserido na entrada do reator de bi-reforma foi benéfico para os resultados do processo, já que o objetivo dessa inserção foi favorecer a operação do R-01, em que ocorre a reforma de caráter endotérmico, e reduzir seu gasto energético. Ainda, a adição desse equipamento promove a possibilidade da realização de integrações energéticas com uma próxima etapa exotérmica do processo todo (síntese Fischer-Tropsch). Dessa forma, o cenário escolhido para a etapa de otimização deste trabalho foi o cenário 03.

Com base no cenário escolhido, iniciaram-se os estudos relacionados à otimização desse processo. Foi estruturada uma otimização multiobjetivo (MOO), que contempla dois objetivos conflitantes: a maximização do lucro operacional (FO1) e a minimização do impacto ambiental da planta (FO2). Considerando a população de 100 soluções para também 100 gerações, foi performada uma otimização utilizando o método DE em uma programação VBA do Microsoft Excel. Da 100ª geração, sete iterações foram desconsideradas do Pareto, por ultrapassarem a restrição imposta para a fração molar do H_2S na corrente CBIOGAS.

Os resultados obtidos na otimização foram coerentes com o apresentado na literatura, indicando que não é possível encontrar um único cenário que represente a

MOO como um todo, ou seja, uma das funções objetivo sempre será prejudicada quando houver melhora na outra FO. A constância encontrada no cálculo da FO2 poderia justificar uma escolha do melhor cenário com base apenas no lucro (FO1). Porém, ainda assim, é necessário analisar as melhores condições para obtê-lo.

Os melhores cenários da otimização mostraram-se coerentes em relação a algumas das variáveis manipuladas. Para todos eles, a temperatura de operação do reator de bi-reforma ficou próxima do limite superior proposto (1100 °C), enquanto a pressão do R-01 ficou semelhante ao seu limite inferior de 1 bar. Também, obteve-se consenso em relação a vazão de H₂O alimentada na coluna de *water scrubbing*, que também teve uma média próxima ao limite inferior de 49,6 m³/h. Baixas vazões de água tendem a minimizar a FO2 e podem favorecer a maximização do lucro a depender da combinação das outras variáveis manipuladas.

Ainda, a variação da vazão de água na corrente H2OREFOR também gerou resultados interessantes. Maiores vazões aumentaram a razão H₂/CO do *syngas* para a faixa média de 2,3, mas ultrapassaram o limite permitido para o teor molar de H₂O nessa corrente. Nesse caso, seria necessário implementar um sistema de remoção de água do produto, composto por trocadores de calor e um tanque flash, conforme já mencionado anteriormente. Em cenários opostos, nos quais a vazão de água foi menor e próxima ao limite inferior proposto, menores quantidades de produto foram formadas, o que diminui a FO1, mas a conversão de CO₂ foi superior, o que favorece a FO2.

A curva de Pareto obtida ainda mostrou um ponto de mudança comportamental, destacado em um círculo verde. A partir dele, as condições operacionais do sistema foram alteradas de forma a minimizar o gasto com utilidades, uma vez que esse estava ultrapassando a receita obtida com a venda do produto final. Mesmo que isso representasse uma menor conversão de biogás e, portanto, produção de *syngas*, o valor da FO1 continuou a aumentar, atingindo seu máximo juntamente com a FO2.

Visando reduzir o teor molar de H₂O presente no *syngas*, foi proposta uma modificação no cenário 03 otimizado. Os resultados encontrados mostram que o sistema de remoção de água foi eficaz, reduzindo as frações desse componente para dentro do limite teórico necessário. Além disso, os gastos com energia elétrica também foram minimizados, devido a presença de um trocador de calor de integração energética. Apesar de ambas as FO's sofrerem impactos negativos, elas ainda

mostram um processo viável economicamente e ambientalmente. É necessário, portanto, seguir com estudos no cenário 03 modificado, performar novas otimizações multiobjetivos, para enfim analisar qual é o conjunto de variáveis manipuladas encontrado para favorecer a FO que se julga superior.

6.1 PRÓXIMOS PASSOS E TRABALHOS FUTUROS

Pensando na continuidade deste trabalho, alguns tópicos podem ser explorados em perspectivas futuras.

- Inicialmente, com base nos resultados obtidos no capítulo 3 (ANÁLISE TERMODINÂMICA), estudos teóricos e experimentais podem ser realizados de forma a modelar mais precisamente um sistema com membranas. Seu objetivo é claro e dessa forma, uma conclusão mais específica poderia ser obtida do método ideal para a realização do *upgrading* do biogás;
- Em relação aos cenários propostos no capítulo 4 (ESTUDO DE ROTAS), alguns comentários importantes devem ser feitos pensando em trabalhos futuros. O primeiro ponto é a corrente SOURAIR, composta por ar, CO₂ e H₂S. Devido as impurezas presentes nessa mistura, o descarte na atmosfera não pode ser realizado, uma vez que, além de gerar impactos ambientais negativos com a emissão de CO₂, essa corrente também contém H₂S. Algumas sugestões são válidas nesse caso: um sistema de membranas que possa permear o H₂S e o CO₂ conjuntamente (como é o caso proposto por Makaruk et. al. (2013) [39]), de forma a purificar o ar e liberá-lo na atmosfera; processos de adsorção utilizando biochar/biocarvão como adsorvente, visando a remoção do H₂S [42]; também, pode-se pensar no uso da separação criogênica, mas esse processo ainda está em desenvolvimento devido a altos custos e críticas condições operacionais [3]. Ainda, como já mencionado anteriormente, o sistema de membranas proposto por Makaruk et. al (2013) [39] poderia também substituir o processo de lavagem com água pressurizada simulado neste trabalho. Dessa forma, estudos na área de purificação e tratamento desta corrente se fazem necessários e podem ser abordados em trabalhos futuros.
- Ainda pensando nos cenários do capítulo 4, deve-se pensar em um tratamento posterior para o gás de síntese produzido na bi-reforma. Para a próxima etapa do processo (síntese Fischer-Tropsch), é necessário resfriar esse gás até uma

temperatura próxima de 30 °C e ajustar a sua composição. Altas quantidades de H₂O, CO₂ e CH₄ podem estar presentes, a depender da condição operacional do R-01 e da vazão de água adicionada na bi-reforma. Por isso, é importante avaliar a instalação de um sistema de resfriamento e condensação, visando manter o máximo de água no *syngas* como 2 % mol, como proposto no tópico 5.5. Além disso, processos de *upgrading* dessa mistura, como a separação por membranas ou a absorção química, devem ser instalados antes da etapa FT, para garantir a máxima recuperação possível do CH₄ e CO₂ não reagidos na reforma.

- Finalmente, a partir dos resultados obtidos na otimização de processos do tópico 5.4 e do cenário modificado do tópico 5.5, faz-se necessária a realização de uma nova MOO com base nas modificações propostas. Isso comprovará a eficácia do sistema de resfriamento e secagem do *syngas* produzido, mas também fornecerá resultados mais concretos e reais do processo.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] A. N. do Petróleo and F. Tayane, “Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2014,” *Anp/Mme*, vol. 33, no. 1, pp. 1–12, 2021, [Online]. Available: <https://www.gov.br/anp> e <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes>
- [2] X. Zhao, B. Joseph, J. Kuhn, and S. Ozcan, “Biogas Reforming to Syngas: A Review,” *iScience*, vol. 23, no. 5, p. 101082, May 2020, doi: 10.1016/j.isci.2020.101082.
- [3] I. Angelidaki *et al.*, “Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives,” *Biotechnol. Adv.*, vol. 36, no. 2, pp. 452–466, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.biotechadv.2018.01.011.
- [4] I. Renewable and E. Agency, “Renewable capacity statistics 2021.” International Renewable Energy Agency (IRENA), pp. 1–300, 2021.
- [5] CIBiogás, “Panorama do biogás no Brasil - 2021,” *Cent. Int. Energias Renov. - Biogás*, pp. 1–21, 2022.
- [6] P. Gangadharan, K. C. Kanchi, and H. H. Lou, “Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, no. 11, pp. 1956–1968, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.cherd.2012.04.008.
- [7] ProQR, “Potencial de diferentes indústrias no Brasil para produzir gás de síntese.” p. 114, 2021. [Online]. Available: <https://ptx-hub.org/wp-content/uploads/2021/09/Potencial-Producao-de-Gas-de-Sintese-Industria-Brasileira-PT.pdf>
- [8] K. Moura, “Produção de gás de síntese através da eletrólise da água , usando o conceito Electrocracking,” no. September 2017, pp. 0–17, 2016, doi: 10.13140/RG.2.2.17975.01448.
- [9] R. P. P. de Oliveira, M. E. K. Fuziki, P. M. L. Z. Costa, A. Marcelo Tusset, and G. G. Lenzi, “Syngas Generation Process Simulation: A Comparative Study,” *Int. J. Robot. Control Syst.*, vol. 2, no. 1, pp. 187–200, Mar. 2022, doi: 10.31763/ijrcs.v2i1.584.
- [10] “Syngas Market Size, Share, Trends, By Production Technology (Steam Reforming, Partial Oxidation, Auto-Thermal Reforming, Two-step Reforming, and Biomass Gasification), Gasifier Type, Feedstock, Application, and By

- Region Forecast to 2030.” <https://www.emergenresearch.com/industry-report/syngas-market>
- [11] ASTM, “Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons.” <https://www.astm.org/d7566-21.html> (accessed Sep. 19, 2022).
- [12] F. H. Marques, “Análise Termodinâmica da Síntese de Fischer-Tropsch Utilizando Métodos de Otimização Global,” Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018. Accessed: Aug. 25, 2021. [Online]. Available: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/332460>
- [13] A. L. D. Ramos, J. J. Marques, V. dos Santos, L. dos S. Freitas, R. G. V. de M. Santos, and M. de M. V. M. Souza, “Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o Brasil,” *Quim. Nova*, vol. 34, no. 10, pp. 1704–1716, 2011, doi: 10.1590/S0100-40422011001000004.
- [14] X. Y. Chen, H. Vinh-Thang, A. A. Ramirez, D. Rodrigue, and S. Kaliaguine, “Membrane gas separation technologies for biogas upgrading,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 31, pp. 24399–24448, 2015, doi: 10.1039/C5RA00666J.
- [15] O. W. Awe, Y. Zhao, A. Nzihou, D. P. Minh, and N. Lyczko, “A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies,” *Waste and Biomass Valorization*, vol. 8, no. 2, pp. 267–283, Mar. 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9826-4.
- [16] L. A. Silva, J. B. de Andrade, W. A. Lopes, L. S. Carvalho, and P. A. P. Pereira, “Solubilidade e reatividade de gases,” *Quim. Nova*, vol. 40, no. 7, Mar. 2017, doi: 10.21577/0100-4042.20170034.
- [17] J. Niesner, D. Jecha, and P. Stehlík, “Biogas upgrading technologies: State of art review in european region,” in *Chemical Engineering Transactions*, Italian Association of Chemical Engineering - AIDIC, 2013, pp. 517–522. doi: 10.3303/CET1335086.
- [18] M. T. Ashraf, J.-R. Bastidas-Oyanedel, and J. E. Schmidt, “Conversion Efficiency of Biogas to Liquids Fuels through Fischer-Tropsch Process,” in *23rd European Biomass Conference and Exhibition*, 2015. doi: 10.5071/23rdEUBCE2015-3CO.15.5.
- [19] F. Bauer, T. Persson, C. Hulteberg, and D. Tamm, “Biogas upgrading - technology overview, comparison and perspectives for the future,” *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 7, no. 5, 2013, doi: 10.1002/bbb.1423.
- [20] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*. 2012. doi:

10.1002/9781118359686.

- [21] P. Cao, S. Adegbite, H. Zhao, E. Lester, and T. Wu, "Tuning dry reforming of methane for F-T syntheses: A thermodynamic approach," *Appl. Energy*, vol. 227, pp. 190–197, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.apenergy.2017.08.007.
- [22] N. Entesari, A. Goeppert, and G. K. S. Prakash, "Renewable Methanol Synthesis through Single Step Bi-reforming of Biogas," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, no. 22, pp. 10542–10551, Jun. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.0c00755.
- [23] A. Vita, L. Pino, F. Cipiti, M. Laganà, and V. Recupero, "Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO₂ catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content," *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, pp. 47–58, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.06.014.
- [24] A. P. E. York, T. Xiao, and M. L. H. Green, "Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas," *Top. Catal.*, vol. 22, no. 3–4, pp. 345–358, 2003, doi: 10.1023/A:1023552709642.
- [25] E. Léo Schultz, "3 Autores Reforma do biogás-revisão," 2014.
- [26] R.-Y. Chein and W.-H. Hsu, "Analysis of Syngas Production from Biogas via the Tri-Reforming Process," *Energies*, vol. 11, no. 5, p. 1075, Apr. 2018, doi: 10.3390/en11051075.
- [27] M. Kaltschmitt and U. Neuling, *Biokerosene: Status and prospects*. Springer Berlin Heidelberg, 2017. doi: 10.1007/978-3-662-53065-8.
- [28] V. Dieterich, A. Buttler, A. Hanel, H. Spliethoff, and S. Fendt, "Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer–Tropsch-fuels: a review," *Energy Environ. Sci.*, vol. 13, no. 10, pp. 3207–3252, 2020, doi: 10.1039/D0EE01187H.
- [29] R. G. dos Santos and A. C. Alencar, "Biomass-derived syngas production via gasification process and its catalytic conversion into fuels by Fischer Tropsch synthesis: A review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 36, pp. 18114–18132, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.133.
- [30] A. Briones Ramírez and C. Gutiérrez Antonio, "Multiobjective Optimization of Chemical Processes with Complete Models using MATLAB and Aspen Plus," *Comput. y Sist.*, vol. 22, no. 4, pp. 1157–1170, Dec. 2018, doi: 10.13053/cys-22-4-3087.
- [31] J. G. Segovia-Hernández and F. I. Gómez-Castro, *Stochastic Process Optimization using Aspen Plus*. 2017.
- [32] LAÍS KOOP BONILHA, "APLICAÇÃO DE OTIMIZAÇÃO DINÂMICA PARA

PRODUÇÃO ENZIMÁTICA DE ACILGLICERÓIS,” UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ, 2018.

- [33] G. Rangaiah and Adrian Bonilla-Petriciolet, *Multi-Objective Optimization in Chemical Engineering*, 2013th ed. 2013. doi: 10.1007/978-3-030-12931-6_2.
- [34] E. K. P. Chong, *An introduction to optimization* Edwin K.P. Chong, Stanislaw H. Żak. 2008.
- [35] M. Georgioudakis and V. Plevris, “A Comparative Study of Differential Evolution Variants in Constrained Structural Optimization,” *Front. Built Environ.*, vol. 6, 2020, doi: 10.3389/fbuil.2020.00102.
- [36] M. F. Ahmad, N. A. M. Isa, W. H. Lim, and K. M. Ang, “Differential evolution: A recent review based on state-of-the-art works,” *Alexandria Eng. J.*, vol. 61, no. 5, pp. 3831–3872, May 2022, doi: 10.1016/j.aej.2021.09.013.
- [37] R. Storn and K. Price, “Differential Evolution - A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces,” *J. Glob. Optim.*, vol. 11, no. 4, 1997, doi: 10.1023/A:1008202821328.
- [38] AspenTech, “Aspen Physical Property System: Physical property data 11.1,” *Aspen Technol.*, pp. 2–18, 2001, [Online]. Available: <http://www.aspentech.com>
- [39] A. Makaruk, M. Miltner, and M. Harasek, “Biogas desulfurization and biogas upgrading using a hybrid membrane system – modeling study,” *Water Sci. Technol.*, vol. 67, no. 2, pp. 326–332, Jan. 2013, doi: 10.2166/wst.2012.566.
- [40] M. Miltner, A. Makaruk, and M. Harasek, “Selected methods of advanced biogas upgrading,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 52, 2016, doi: 10.3303/CET1652078.
- [41] D. Selvatico, A. Lanzini, and M. Santarelli, “Low Temperature Fischer-Tropsch fuels from syngas: Kinetic modeling and process simulation of different plant configurations,” *Fuel*, vol. 186, pp. 544–560, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.08.093.
- [42] W. Zhao, H. Yang, S. He, Q. Zhao, and L. Wei, “A review of biochar in anaerobic digestion to improve biogas production: Performances, mechanisms and economic assessments,” *Bioresour. Technol.*, vol. 341, p. 125797, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.biortech.2021.125797.
- [43] J. Haydary, *Chemical Process Design and Aspen Plus and Aspen HYSYS Applications*. 2019.
- [44] J. M. García-Vargas, J. L. Valverde, J. Díez, F. Dorado, and P. Sánchez, “Catalytic and kinetic analysis of the methane tri-reforming over a Ni-Mg/ β -SiC

- catalyst," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 28, pp. 8677–8687, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.032.
- [45] J. G. M.-S. Monteiro, P. A. C. Silva, O. Q. F. Araújo, and J. L. Medeiros, "Pareto optimization of an industrial ecosystem: sustainability maximization," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 3, pp. 429–440, Sep. 2010, doi: 10.1590/S0104-66322010000300007.
- [46] R. P. Verde, "Venda de carbono: Saiba o que é e como calcular o carbono equivalente | Pensamento Verde," 2014. <https://www.pensamentoverde.com.br/economia-verde/venda-de-carbono-saiba-o-que-e-e-como-calculer-o-carbono-equivalente/> (accessed Sep. 04, 2023).
- [47] T. B. H. Nguyen and E. Zondervan, "Modeling and simulation of novel bi- And tri-reforming processes for the production of renewable methanol," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 74, 2019, doi: 10.3303/CET1974110.