

Nota Técnica

PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS



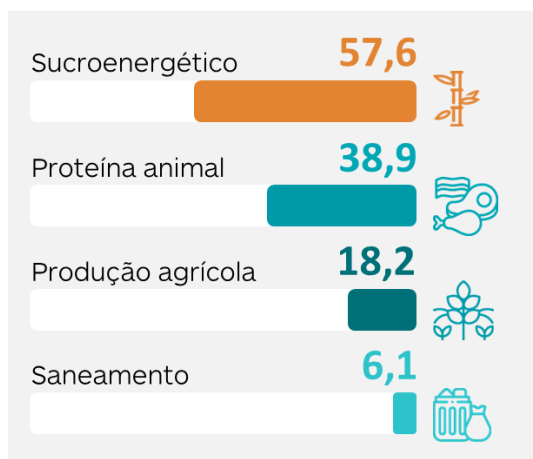
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA
DO BIOGÁS

ABBiogás

BIOGÁS

O Biogás é o gás bruto naturalmente produzido pela decomposição da matéria orgânica em ausência de oxigênio. No Brasil, os setores de maior potencial produtivo de biogás são, respectivamente, sucroenergético, proteína animal, produção agrícola e saneamento, conforme descrito na Figura 01.

Figura 1: Potencial do biogás por setor.

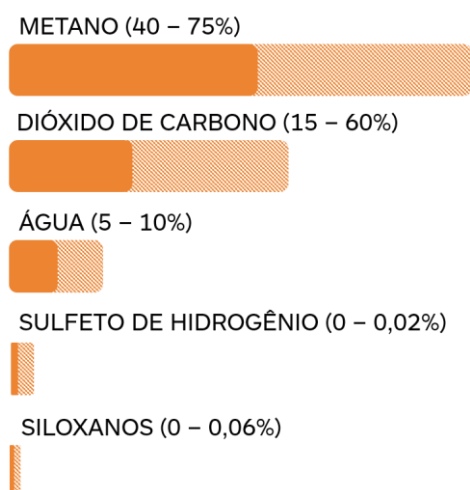


Fonte: Autoria própria, 2021.

PURIFICAÇÃO DO BIOGÁS

O biogás é composto por diferentes gases e sua composição varia de acordo com o substrato utilizado para o processo de digestão anaeróbica. Os principais constituintes do biogás são: metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2).

Figura 2: Principal composição do biogás



Fonte: RYCKEBOSCH, 2011.

O biometano pode ser produzido a partir da purificação do biogás, processo que aumenta o teor de metano pela retirada dos outros contaminantes como o sulfeto de hidrogênio (H_2S), o dióxido de carbono (CO_2), siloxanos, vapor de água, entre outros.

Para que o biometano possa ser utilizado para fins veiculares, instalações residenciais, industriais e comerciais é necessário atender as especificações da Resolução nº 8, de 30 de janeiro de 2015; e da Resolução nº 685 de julho de 2017 da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, que determinam a composição e tolerâncias do biometano, assim como seu poder calorífico superior (PCS) para fins de comercialização.

Com o objetivo de atender as especificações, é necessário que o biogás passe por dois processos de purificação, o primeiro para retirar os contaminantes excedentes e o segundo para elevar o poder calorífico. Dessa forma, diferentes técnicas podem ser implementadas para cada processo.

A presente nota técnica tem por objetivo comentar as principais tecnologias de purificação e empresas que fornecem os equipamentos.

Retirada de contaminantes excedentes

Métodos de remoção de água.

A água residual deve ser retirada para garantir o bom funcionamento dos equipamentos, de forma a evitar corrosões nos compressores e na tubulação. Alguns métodos de remoção de água também permitem a retirada de materiais particulados e impurezas, além de reduzir o poder calorífico. Dentre os métodos químico-físicos listados abaixo, os mais utilizados para a remoção de água são a condensação e a secagem química (PETERSSON 2013).

1. Condensação e compressão: o método consiste no resfriamento do gás até que a água seja condensada, para auxiliar o processo, normalmente, o gás é comprimido.
2. Separação por ciclone: o biogás passa por longas tubulações com movimentos similares ao de um ciclone, no qual a força centrífuga empurra as gotículas de água para as paredes da tubulação, adicionam-se os benefícios de remoção de material particulado, alguns hidrocarbonetos e óleos.
3. Troca de calor por tubulação: a troca de calor ocorre dentro de duas tubulações diferentes para que a água residual condense.
4. Adsorção e absorção: entre os materiais mais usados para a adsorção estão a sílica gel, a peneira molecular e a alumina. A absorção pode ser feita por etileno glicol, selexol e sais higroscópicos. Esse método pode apresentar risco de reação entre os reagentes e o biogás.

A dessulfurização é o processo de remoção de sulfeto de hidrogênio (H_2S), que normalmente ocorre em duas etapas. Na primeira etapa, o objetivo é reduzir a concentração dessa substância. Já na segunda fase, a ênfase está em atender as especificações técnicas da ANP, dessa forma o valor limite de H_2S dependerá do uso pretendido de biogás.

As operações para a remoção do sulfeto de hidrogênio variam entre químicas, físicas e biológicas, que podem ocorrer durante o processo de digestão anaeróbica (métodos internos) ou depois, com o biogás pronto (método externo).

O sulfeto de hidrogênio é um gás incolor, com odor desagradável e causa efeito corrosivo e tóxico à saúde humana, irritações no sistema

respiratório e nos olhos e dependendo das concentrações pode levar a óbito (MAINIER, 2005). O sulfeto de hidrogênio é prejudicial para o funcionamento das máquinas e equipamentos, devido ao seu efeito corrosivo no aço quando há presença de oxigênio (GARCIA-ARRIAGA, 2010). Outro problema apresentado pelo H_2S é a formação de óxidos de enxofre em sua combustão, que são responsáveis pelas chuvas ácidas.

As resoluções da ANP para biometano proveniente de resíduos agrossilvopastoris, comerciais, aterros sanitários e de estações de tratamento limitam o teor de H_2S em 10 mg/m^3 .

Processo de remoção durante a digestão

1. Dosagem de oxigênio: os microrganismos *Thiobacillus spp.* e *Acidithiobacillus spp.*, realizam um processo aeróbico de digestão de H_2S . A oxigenação precisa ser precisamente calculada e monitorada durante o processo para que seja produzido enxofre elementar e água. Se a quantidade de oxigênio for duas vezes maior que a concentração de enxofre, é formado sulfato. Para fins de monitoramento, um equipamento de potencial de oxidação-redução (ORP) é inserido para garantir uma relação adequada entre o O_2 e S_2 . A precisão neste processo é fundamental, pois uma mistura entre biogás e oxigênio pode ser explosiva.
2. Adição de cloreto de ferro: a reação entre cloreto férrico ou cloreto ferroso e o sulfato de hidrogênio forma o sulfeto de ferro insolúvel que se solidifica em forma de sal ferroso. Esse processo é extremamente eficiente, podendo levar a concentração a até 100ppm de H_2S no biogás. Um ponto de atenção para este processo precisa ser o pH, com condições mais ácidas a tendência é de um

rendimento menos elevado (AL MAMU, 2015).

Remoção pós digestão

1. Processo de adsorção: materiais adsorventes são utilizados para remover H_2S , N_2 , NH_3 e água do biogás. Esses materiais são colocados sob alta pressão em um fluxo de adsorção, despressurização, dessorção e pressurização. Estão entre os compostos mais comuns:
 - a. zeólitas sintéticas
 - b. carvão ativado
 - c. gel de sílicas ou alumina
2. Adsorção por carvão ativado: um dos processos mais utilizados na filtragem de H_2S é a adição de iodeto de potássio, carbonato de potássio e óxido de zinco, que são catalisadores acelerando o processo de adsorção. Devido a microporosidade do carvão ativado, ele se torna um dos melhores métodos de filtragem por adsorção. Para que haja viabilidade, o processo deve ocorrer em concentração de até 200 ppm de H_2S .
3. Dessulfurização por óxido ferroso: a *Iron sponge* é uma lã de aço coberta por limalha de ferro que é usada como um meio poroso dentro de um leito, sendo utilizada para causar uma reação do H_2S com o óxido de ferro e o hidróxido de ferro. O processo é extremamente eficiente para a remoção de H_2S , alcançando valores menores a 5 ppm depois da purificação. Um risco deste método é o seu processo exotérmico, que facilita ignição.
4. Processo biológico: nesse processo o H_2S é removido do gás por uma solução cáustica em um scrubber (lavador de gases),

levando-o à forma líquida como sulfeto. A solução cáustica passa então por um reator onde, com a adição de oxigênio, bactérias do tipo *Thiobacillus* transformam o sulfeto em enxofre elementar, permitindo assim a reutilização da solução cáustica em circuito fechado. As vantagens desse método são a baixa utilização de soda cáustica, a inexistência de um efluente gerado a partir da limpeza do biogás e a geração de enxofre elementar, que pode ser utilizado na produção de fertilizante, fungicida ou ácido sulfúrico.

Elevação do poder calorífico

A elevação do poder calorífico é fundamental para atender os critérios de intercambialidade entre o biometano e o gás natural. O processo é realizado pela retirada de dióxido de carbono do biogás, conhecido como “refino do biogás, ou “upgrading”. Entre os processos mais utilizados para a purificação estão:

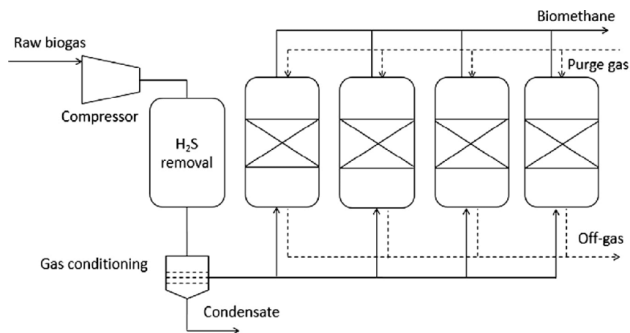
- Adsorção
- Absorção
- Permeação

Pressure Swing Adsorption (PSA)

O *Pressure Swing Adsorption* (PSA) é um dos principais modelos utilizados na adsorção, para a purificação do biogás. O método utiliza elevadas pressões em baixas temperaturas. Devido às elevadas pressões em que o gás é submetido, ele tende a ser atraído por superfícies sólidas. Como o CO_2 e o CH_4 possuem afinidades diferentes para adsorção, o dióxido de carbono é adsorvido dentro da coluna, juntamente com N_2 e O_2 , e o metano flui livremente pela coluna. Quando há a saturação dos gases no material adsorvente, eles são liberados. Para que haja precisão na purificação, geralmente o biogás passa por 4 colunas de filtragem, quanto mais coluna de

filtragem e equalizações de pressão mais eficiente é o processo (CANEVESI *et al.*, 2019).

Figura 2: Processo PSA

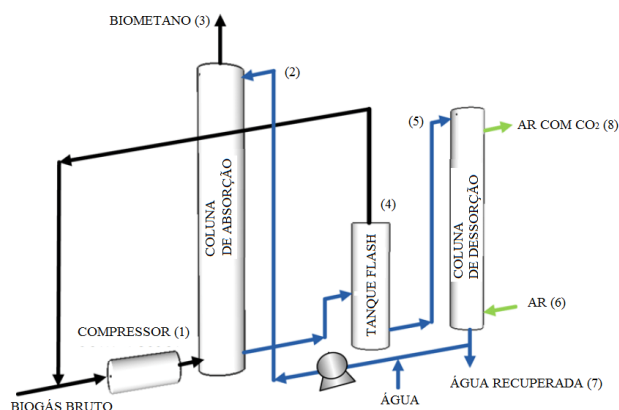


Fonte: KHAN *et al.*, 2017.

Lavagem com água

A lavagem dos gases realizada por água ou por outros solventes ocorre devido a diferença de solubilidade entre os gases (o CO_2 , por exemplo, possui solubilidade cerca de 26 vezes maior que o CH_4). O processo de separação ocorre em duas colunas. Na primeira coluna, o biogás entra pela base no sentido ascendente e a água é pulverizada pelo topo. Nessa coluna, a pressão é alta, ficando entre 6 a 10 bar. O gás remanescente que chega ao topo da coluna é composto principalmente por metano, sendo este o biometano “purificado”. A água residual é retirada da base da coluna e passa por uma torre de regeneração para que possa ser utilizada novamente. O biometano precisa ser secado após o término do processo.

Figura 03: Processo de Lavagem com Água.



Fonte: MUÑOZ *et al.*, 2015 apud VEIGA, 2016.

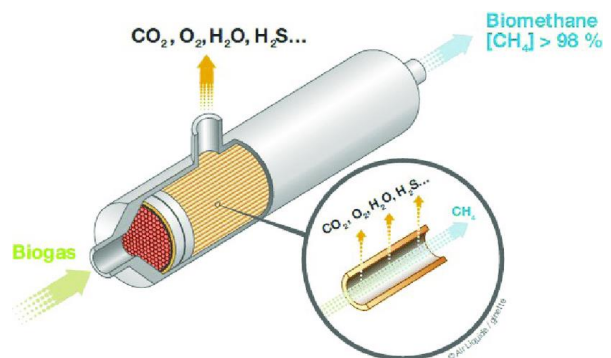
Membranas

O biogás é injetado em uma tubulação com fibras poliméricas que facilitam a passagem do CO_2 devido a sua alta permeabilidade, enquanto o metano escapa livremente, separando assim os dois componentes em duas correntes (*off-gas* e produto). Este processo de separação ocorre em médias a elevadas pressões (entre 7 e 20 bar).

O processo de separação é contínuo e sem necessidade de água ou outros químicos. As perdas de metano *off gas* são inferiores a 5%.

Como o processo de separação ocorre no nível molecular dos gases, é necessária uma etapa de pré-purificação para completa remoção de líquidos e partículas que possam bloquear os poros de permeação do CO_2 . A vida útil das membranas depende da qualidade do pré-tratamento e pode ser superior a 15 anos de operação contínua, sem necessidade de substituição.

Figura 04: Filtragem de biogás via membrana.



Fonte: SILVA; MEZZARI, 2019.

EMPRESAS DO MERCADO

Apresentamos abaixo algumas empresas atuantes no ramo de purificação do biogás.

ASSOCIADO	RESUMO DE ATUAÇÃO	ENDEREÇO	SITE
Acesa Bioenergia	A Acesa atua em diversas etapas da cadeia do biogás, como purificação de biogás, compressão e abastecimento de biometano e distribuição de GNC. Trabalha com a venda ou aluguel de todos os equipamentos relacionados aos serviços acima. Além disso, a Acesa fabrica compressores, armazenagens e dispensers de biometano.	Rua Conde de Agrolongo, 343 Rio de Janeiro, RJ	http://acesaenergia.com.br/
Air Liquide	Fornecedor de membranas poliméricas de alta performance, equipamentos de purificação de biogás e liquefação de biometano ou gás natural. A Air Liquide também fornece gases de calibração de instrumentos e outros gases industriais (N2, O2, H2, CO2, Ar, etc.).	Avenida Morumbi, 8234 Brooklin Novo CEP: 04703-901 São Paulo - SP	https://www.airliquide.com/brazil
Air Products	Fabricante de membranas para purificação do biogás, produtora de gases industriais (N2, O2, Ar, H2, CO2), gases especiais, gases de calibração, gases para laboratório. Integradora de tecnologias para soluções onsite, com operação e manutenção inclusas. Especialista na operação logística de distribuição de gases, e comercialização junto a empresas consumidoras.	Av. Francisco Matarazzo, 1400, 11º andar - Água Branca, São Paulo - SP, 05000-903	http://www.airproducts.com.br/
BENU Serviços e Consultoria de Engenharia Ltda	Fornecimento de Soluções Geração, Purificação e Reciclagem de hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio e Mix de Gases, assim como a Purificação de Biogás e Upgrade à biometano.	Av. N.S. de Copacabana, 619 - 701	http://www.benuengenharia.com.br
ER-BR Energias Renováveis	A ERBR é uma empresa brasileira considerada um centro de desenvolvimento de inovações e aplicação de tecnologias sustentáveis para valorização energética do biogás. Fornece equipamentos para a produção de biogás, geração de energia elétrica e térmica e para a produção de biometano.	R. João Guilherme, 589 Londrina, PR	https://www.erbr.com.br
Evonik Brasil	A Evonik é uma das líderes mundiais em especialidades químicas. A família de produtos SEPURAN® da Evonik inclui membrana para o refino do biogás, através da solução SEPURAN® Green. As vantagens do uso da tecnologia de membranas da Evonik para separação de gás podem ser resumidas na separação mais eficiente dos gases e no aumento da produtividade resultante do processo.	R. Arquiteto Olavo Redig de Campos, 105 São Paulo, SP	https://corporate.evonik.com/en/

ASSOCIADO	RESUMO DE ATUAÇÃO	ENDEREÇO	SITE
Greenlane Biogás	A Greenlane é líder em purificação de biogás, com mais de 125 instalações em 18 países. Com foco exclusivo em purificação de biogás, a companhia usa as 3 tecnologias mais utilizadas (lavagem por água, PSA e membrana) para produzir biometano no padrão ANP.	3605 Gilmore Way #110, Burnaby BC V5G 4X5, Canadá	http://greenlanebiogas.com
Grupo Igás	O Grupo IGÁS é especialista no fornecimento de soluções energéticas customizadas e integrais. Com engenharia e unidade industrial própria, oferecemos equipamento para dessulfurização e purificação de biogás, sistemas de odorização, estações de compressão e liquefação, unidades rodoviárias de transporte e armazenagem, e estações de descompressão e regaseificação	Av Aroeiras, nº 45, Jardim Aroeiras, 14.800-656 - Araraquara – SP	https://www.igas.com.br/
Janus & Pergher	Atua como fabricante, fornecedor de tecnologias de purificação do biogás tal como adsorção com modulação de pressão.	R. Miguel Tostes, 647 Rio Branco - Porto Alegre - RS CEP: 90430-061	https://januspergher.com.br
Paques Brasil	Há mais de 40 anos, a Paques desenvolve biotecnologias inovadoras para tratamento de efluentes, geração e purificação de biogás. Com mais de 3.000 instalações em todo o mundo, a Paques dispõe de sistemas para tratamento anaeróbio de efluentes industriais, dessulfurização de biogás e estações compactas para tratamento de esgoto doméstico.	R Benedito de Andrade, 511, Distrito Unileste 13.422-000 Piracicaba – SP	http://paques.com.br
Pentair - Union	Atua com desenvolvimento de plantas de purificação de biogás com membranas e também através de adsorção por MEA Também oferece soluções para recuperação e liquefação de CO ₂ que podem ser acopladas em sistemas de purificação de biogás já em operação.	Rua Brescia, 105 - casa 3 CEP 82.320-160 - Curitiba/PR	https://union.dk
Tecno Project Industrial	A Tecno Project Industriale oferece uma gama de sistemas para cobrir cada estágio do processo de tratamento de biogás como pela purificação de biogás com membrana ou solvente seletivo, compressores de biogás e biometano, secadores de biometano e sistemas de análise e recuperação de CO ₂ .	R. País de Gales, 161 Distrito Industrial Bandeirantes 13326-195 – Salto / SP	https://www.tecnoproject.com
UBE	Empresa japonesa com mais de 120 anos de história e 40 anos de experiência em tecnologias de membranas de separação de gases. A UBE fabrica tecnologia altamente inovadora e eficiente de membranas para separação de CO ₂ /CH ₄ para utilização em processos de upgrade de biogás em biometano. O material da UBE possui alta resistência térmica, mecânica e química, podendo operar com até 3% de H ₂ S.	R. Iguatemi, 192, 13º andar Itaim Bibi, CEP: 01451-010 São Paulo - SP	https://ube.es/products/gas-separation-membrane/