

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Produção de Biometano: Análise de Mercado e Estudo da Separação por PSA

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Empresarial

Sílvio Daniel da Silva Carvalho Monteiro



Sysadvance, Sistemas de Engenharia, SA



Departamento de Engenharia Química

Orientador na FEUP: Professor Adélio Mendes

Orientador na empresa: Doutor Patrick Bárcia

Julho de 2011

Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, na pessoa do meu orientador o Professor Adélio Mendes, pela oportunidade única de poder aplicar conhecimentos e competência adquiridas ao longo do curso.

À Sysadvance, na pessoa do meu orientador, Doutor Patrick Bárcia, pelo acompanhamento interessado, disponibilidade total, sugestões e ensinamentos.

A todo o pessoal da Sysadvance por terem facilitado ao máximo a minha integração na empresa, ao Eng. José Vale Machado, Eng. Carlos Gonçalves, Eng. Filipe Barbeiro, Eng. Graça Pereira e La-Salete Carvalho. Um especial agradecimento à equipa produtiva da empresa, Eng. Davide Miranda, Eng. José Claro, Hélder Claro, André Costa e Manuel Ribeiro pela ajuda prática na construção da unidade experimental.

Ao Eng. Daniel Ferreira, companheiro na Sysadvance, pela partilha de experiência na sua posição de doutorando.

Aos meus colegas de curso, porque fizeram com que esta caminhada académica tivesse ainda mais sentido.

À minha família, namorada e amigos pela amizade e demonstração contínua de apoio e de confiança no meu percurso académico.

A Deus.

Resumo

O biogás é um recurso energético de origem renovável com enorme potencial. Pode ser produzido a partir de diferentes fontes como aterros, ETAR's e digestão anaeróbia de resíduos agro-pecuários. Quando limpo e purificado, o biogás origina o biometano que pode substituir o gás natural em todas as suas utilizações comuns: produção de electricidade, combustível de veículos e aquecimento.

A adsorção com modulação de pressão (PSA - *Pressure Swing Adsorption*) é uma das tecnologias mais eficientes para purificação de biogás. A Sysadvance SA é uma empresa cujo negócio principal é o desenvolvimento, produção e a comercialização de unidades de PSA para a separação azoto/oxigénio. Deste modo, a purificação de biogás por PSA afigura-se como uma oportunidade de negócio muito atractiva.

No decurso da dissertação foi realizado um levantamento das principais tecnologias usadas na purificação de biogás e das principais aplicações deste biocombustível. Procedeu-se também à elaboração de um estudo de mercado.

Foi ainda projectada, construída e feito o arranque de uma unidade de PSA experimental para purificação de biogás. Nas primeiras experiências realizadas foi analisado o comportamento de um peneiro molecular de carbono (CMS) num ciclo PSA de seis etapas com igualização de pressões e etapa de retro-enchimento.

Palavras Chave (Tema): biogás, biometano, PSA

Abstract

Biogas is a renewable energetic resource with tremendous potential. There are several possible sources to obtain biogas: landfills, waste water treatment facilities and anaerobic digestion of agricultural and livestock residues. The cleaned and upgraded biogas gives rise to biomethane, a product that can replace natural gas in all its common uses: electricity production, vehicle fuel and heating.

Pressure Swing Adsorption (PSA) technology is one of the many possible choices to do the biogas upgrading. Sysadvance SA is a company whose core business is the development, production and commercialization of PSA units for Nitrogen/Oxygen separation. The company sees biogas upgrading as a new business opportunity.

This master dissertation contains a description of the major state-of-the-art technologies used on biogas upgrading processes and the major applications of this biofuel. It has also been conducted a market study.

An experimental PSA installation was designed and built with all necessary conditions to perform biogas upgrading experiments. In the first experiments it was analysed the behaviour of a Carbon Molecular Sieve (CMS) in a six-step PSA cycle with equalization of pressures and a back-filling stage.

Keywords (Theme): biogas, biomethane, PSA

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	5
1.3	Organização da Dissertação	5
2	Aplicações do Biogás	6
2.1	Produção de Energia Eléctrica	7
2.2	Biometano como substituto do Gás Natural	8
2.2.1	Injecção na rede de Gás Natural.....	8
2.2.2	Biogás como combustível para veículos.....	10
3	Estudo de Mercado	12
3.1	Enquadramento Geral.....	12
3.2	Caso Europeu	14
4	Estado da Arte no Tratamento do Biogás	16
4.1	Limpeza do Biogás	16
4.1.1	Remoção da Água.....	16
4.1.2	Remoção de H ₂ S	16
4.1.3	Remoção de Oxigénio e de Azoto	17
4.1.4	Remoção de Amoníaco.....	18
4.1.5	Remoção de Siloxanos	18
4.2	Purificação do Biogás.....	18
4.2.1	Absorção	18
4.2.2	Processos Membranares	19
4.2.3	Adsorção com Modulação de Pressão.....	20
5	Descrição Técnica	23
5.1	Seleccção do Adsorvente	23
5.2	Unidade Experimental	25
5.2.1	Alimentação e Produção.....	25

5.2.2	Colunas	26
5.2.3	Segurança	27
5.2.4	Medições e Aquisição	28
5.2.5	Sistema de Análise - Espectrómetro de Massa	29
5.2.6	Válvulas	29
5.2.7	Ciclo	30
6	Resultados e Discussão	34
7	Conclusões	40
8	Avaliação do trabalho realizado	41
8.1	Objectivos Realizados	41
8.2	Limitações e Trabalho Futuro	41
9	Referências	43
Anexo 1	Porosimetria de Mercúrio	45
Anexo 2	Diagrama Processual	46
Anexo 3	Diagrama de Explosividade	47

Notação e Glossário

L_c	Comprimento do leito de adsorção
D_c	Diâmetro do leito de adsorção
ε_b	Porosidade do leito de adsorção
ρ_b	Densidade do leito de adsorção

Lista de Siglas

BMC	Biometano Comprimido
BML	Biometano Liquefeito
CHP	Cogeração
CMS	Peneiro Molecular de Carbono
DGEG	Direção Geral de Energia e Geologia
DMEA	Dimetiletanolamina
ERSE	Entidade Reguladora dos Serviços Energéticos
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
GEE	Gás de Efeito Estufa
IEA	Agência Internacional de Energia
MEA	Monoetanolamina
PCI	Poder Calorífico Inferior
PRE	Produção em Regime Especial (de electricidade)
PSA	Adsorção com Modulação de Pressão
SOFC	Células de Combustível de Sólido Óxido

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

A escassez dos combustíveis fósseis é hoje em dia um tema incontornável. Tendo em conta que o processo de recuperação das reservas de petróleo, carvão e gás natural é demasiado lento é necessário encontrar rapidamente alternativas. Um pouco por todo o mundo, multiplicam-se os esforços e recursos para encontrar tecnologias que aproveitem as energias de origem renovável.

As tecnologias eólica e hídrica são maduras e possuem uma implementação considerável no actual mercado energético. No entanto, existem ainda outras fontes renováveis a explorar e a energia com origem na biomassa, mais concretamente o biogás tem um elevado potencial.

O biogás é um gás combustível constituído essencialmente por metano (combustível) e dióxido de carbono (não combustível), que tem origem na decomposição através de bactérias metanogénicas de biomassa em meios anaeróbios (sem oxigénio). Os aterros sanitários, as estações de tratamento de águas residuais (ETAR's) e os resíduos da indústria alimentar e agropecuária são as principais fontes para geração de biogás [1]. Devido às suas diversas origens, o biogás é um recurso energético descentralizado e pode actuar como alavanca para o desenvolvimento de áreas rurais.

A primeira referência ao biogás remonta a 50 a.C. e foi feita pelo romano Plínio que descreveu 'luzes brilhantes' na superfície de pântanos, dando-lhes o nome de 'ar inflamável'. Foram os Assírios em 10 a.C. a darem uma primeira utilização ao biogás para aquecer os banhos públicos. No entanto, foi na Europa, muitos séculos depois, que o aproveitamento do biogás adquiriu mais importância [1].

Foi a partir de finais do século XIX que investigadores como Louis Pasteur sugeriram a possibilidade de utilizar o biogás como combustível para fontes de iluminação pública. Esta sugestão foi posta em prática em 1897 em Exeter, Inglaterra. Com o início da compreensão dos fenómenos biológicos ligados à digestão anaeróbia, vieram também as primeiras tentativas de obter o biometano (biogás de maior poder calorífico), na década de 30 do século XX. A Alemanha foi pioneira, nesta mesma década, nas primeiras tentativas bem sucedidas de vender biogás tratado no mercado de gás natural. Contudo, com o excesso de petróleo e com a II Guerra Mundial o desenvolvimento do biogás foi posto de lado, voltando apenas em 1973 com a crise do petróleo. Desde então, e devido aos incentivos ao desenvolvimento das tecnologias que aproveitam as energias renováveis, o aproveitamento do biogás tem adquirido um novo fôlego e preponderância [1].

Em paralelo à Europa, o resto do mundo tem utilizado cada vez mais o biogás. A Ásia, com a China e a Índia a liderar, é o mercado com maior probabilidade de crescimento tendo em conta o seu número elevado de habitantes. As inúmeras zonas rurais isoladas fazem com que o aproveitamento do biogás seja visto pelas entidades governamentais como uma solução para o fornecimento de energia às populações. Hoje em dia, em todas as partes do mundo, são inúmeros os casos de sucesso de aproveitamento de biogás, pelo que este mercado se encontra no início de uma curva de crescimento exponencial.

O metano é, a seguir ao CO₂, o gás com efeito de estufa (GEE) com maior relevância. É responsável por 10 % do total das emissões com efeito estufa nos países desenvolvidos e 20 % nos países em vias de desenvolvimento. O efeito estufa provocado pelo metano é 21 vezes superior ao do dióxido de carbono mas o tempo de vida das suas moléculas na atmosfera é 10 vezes mais curto que o do CO₂ [2]. Em Portugal as emissões de metano representam 17 % do total de GEE, e 90 % destas são sob a forma de biogás [3]. Portanto, aproveitando o biogás está a dar-se um passo importante para atenuar o efeito estufa em Portugal.

A origem renovável do metano faz com que tenha o factor de emissão mais baixo de todos os biocombustíveis com base no carbono: 57,3 toneladas de CO₂ por TJ de energia produzida [4]. O biogás concilia objectivos de diversas directivas europeias relacionadas com o meio ambiente, principalmente a directiva 2009/28/CE que determina uma contribuição mínima de energia eléctrica de fontes renováveis de 20 % a partir de 2020.

Dados os aspectos positivos do biogás foram criadas tarifas especiais no espaço europeu para incentivar o investimento neste biocombustível. Dos 27,8 TWh produzidos em 2010, no espaço europeu, pretende-se atingir 56,4 TWh em 2020, o que corresponde a um crescimento anual médio de 7,3 % [4].

O biogás é um recurso versátil e as suas aplicações são variadas (Figura 1). As mais comuns passam pela produção de energia eléctrica em motores ou turbinas a gás (sistemas de cogeração), pela injeção na rede de gás natural e pela utilização enquanto combustível para veículos. Nestas duas últimas aplicações a purificação do biogás deve ser mais cuidada pois o poder calorífico deverá ser maximizado [1]. Faltam normas para a regularização da injeção de biometano na rede de gás natural já que só alguns países as possuem [5]. O biometano, está também a ser utilizado em células de combustível de óxidos sólidos (SOFC) e como matéria-prima para a produção de gás de síntese [6].

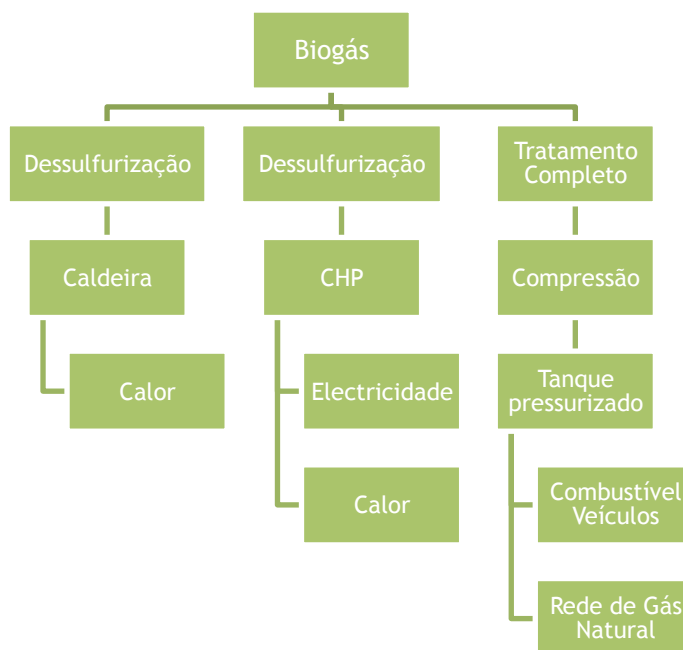


Figura 1 - Principais utilizações do biogás na actualidade.

A composição do biogás varia consoante a sua proveniência - este é um aspecto que deve estar sempre presente aquando do projecto duma unidade de purificação. A Tabela 1 mostra a variação da composição deste recurso de acordo com o local onde é recolhido. O poder calorífico do biogás com cerca de 60 % de metano é de $21,5 \text{ MJ/m}_N^3$. Torna-se claro que a purificação do biogás é necessária para aproximar este valor do poder calorífico do gás natural, $37,9 \text{ MJ/m}_N^3$, armazenando mais energia no mesmo volume de combustível.

Tabela 1 - Variação da composição do biogás consoante a sua origem (retirado de [1] e [7]).

Constituintes / Características	Unidades	Gás Natural (Portugal)	Biogás ETAR	Biogás de Aterro	Biogás Agroindustrial
Metano	% vol.	86,5	65-75	45-55	45-75
Dióxido de Carbono	% vol.	≈1	20-35	25-30	25-55
Azoto	% vol.	0,3	3,4	10-25	0,01-5,00
Oxigénio	% vol.	0,05-2	0,5	1-5	0,01-2,00
H ₂ S	mg/m _N ³	5	<8000	<8000	10-30000
Siloxanos	mg/m _N ³	-	<0,1-5,0	Residual	<0,1-5,0
Poder calorífico inferior (PCI)	MJ/m _N ³	37,9	21,6-27,0	16,2-19,8	18,0-27,0

Como é notório os principais componentes do biogás são o CH₄ e o CO₂, mas também existem outros compostos que prejudicam o potencial do biogás enquanto biocombustível. Podem-se distinguir duas realidades diferentes ao nível do tratamento do biogás:

- *Limpeza do Biogás*: remoção de condensáveis, H₂S, amoníaco, siloxanos e água.

- Purificação *do Biogás*: remoção do CO₂ (e eventualmente do N₂) para melhorar o poder calorífico, elevando-o para níveis próximos do Gás Natural.

O sulfureto de hidrogénio (H₂S) é venenoso por inalação e em solução aquosa é altamente corrosivo [8]. Há ainda a possibilidade de o biogás conter siloxanos (compostos de sílica que se depositam nas engrenagens dos motores), água, amoníaco, oxigénio e azoto, elementos extremamente abrasivos ou corrosivos.

A cogeração (produção de energia eléctrica combinada com produção de calor) é de momento a actividade onde o biogás é mais aproveitado. As tecnologias para a produção de electricidade com biogás vão desde os motores de combustão interna até às turbinas e microturbinas a gás [6]. Todas estas tecnologias, com domínio dos motores de combustão interna, contribuem para o constante aumento da produção de energia eléctrica com origem no biogás na última década em Portugal (Figura 2).

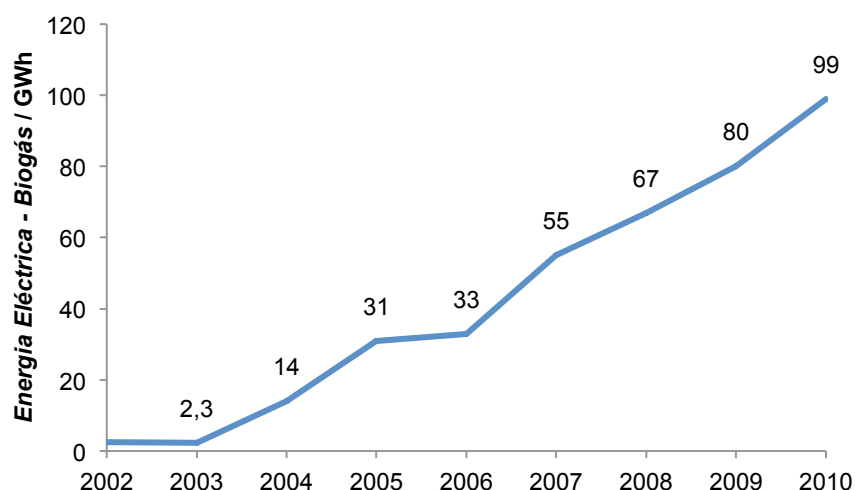


Figura 2 - Histórico da produção de energia eléctrica com origem do biogás em Portugal (retirado de [9]).

A energia eléctrica com origem no biogás tem apenas um peso de 0,4 % no total das energias renováveis em Portugal, mas o seu potencial elevado (devido essencialmente às inúmeras fontes de onde pode ser obtido) vai com certeza aumentar a sua importância no cenário energético. Os 99 GWh atingidos em 2010 correspondem a uma potência instalada de 27 MW e a praticamente 5000 horas anuais médias de produção. Estes valores encontram-se muito distantes dos líderes europeus como a Alemanha e a Holanda, mas seguem a tendência europeia [9].

Por outro lado, a injeção de biogás na rede de gás natural e o seu uso como combustível para veículos são ainda vistas com desconfiança essencialmente por causa dos custos acrescidos com a limpeza e purificação. O desenvolvimento de tecnologias de purificação terá um papel decisivo. No entanto, não restam dúvidas que será como alternativa ao gás natural que o mercado biogás irá crescer.

São diversos os problemas associados à utilização do biogás enquanto substituto do gás natural. O fluxo de biogás varia consoante a época do ano e o local onde é obtido. São frequentes as interrupções no funcionamento das centrais de cogeração e de injeção para a rede de gás. A tecnologia de PSA pode dar resposta a estas dificuldades.

Esta dissertação foi elaborada no quadro do Mestrado Integrado em Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Foi desenvolvida em ambiente empresarial, em colaboração com a empresa Sysadvance SA. Numa primeira fase da dissertação, foram identificadas as principais tecnologias de limpeza e purificação do biogás bem como as aplicações mais importantes deste recurso. Foi ainda realizado um estudo de mercado. Na segunda fase do projecto foi projectada e construída uma unidade experimental para realizar experiências de purificação de biogás por PSA procedendo-se ao arranque experimental da mesma.

1.2 Contributos do Trabalho

Com o desenvolvimento desta dissertação a Sysadvance SA aumentou o seu conhecimento sobre o mercado do biometano e das diferentes tecnologias de purificação do biogás. Este conhecimento facilitará a criação de uma futura proposta de valor para realizar a purificação de biogás através de unidades de PSA. Durante esta dissertação foi projectada e construída uma unidade experimental de purificação de biogás por PSA. Este equipamento permitirá realizar testes a diferentes adsorventes e estudar novas estratégias de purificação de forma segura e não-nociva para o ambiente.

1.3 Organização da Dissertação

A presente dissertação está organizada do seguinte modo:

- **Capítulo 2 - Aplicações do Biogás:** neste capítulo resumem-se as principais vias de aproveitamento do biogás - cogeração, injeção na rede de gás natural e combustível para veículos.
- **Capítulo 3 - Estudo de Mercado:** nesta secção faz-se uma análise do mercado do biogás.
- **Capítulo 4 - Estado da Arte:** nesta secção são abordadas as diferentes tecnologias de limpeza e purificação do biogás, com especial destaque para a tecnologia PSA.
- **Capítulo 5 - Descrição Técnica:** neste capítulo é descrito o projecto da instalação experimental construída e a estratégia adoptada para a separação pretendida.
- **Capítulo 6 - Resultados e Discussão:** apresentam-se e discutem-se nesta secção os principais resultados obtidos do arranque experimental da instalação .

2 Aplicações do Biogás

O biogás é um recurso versátil e existem diversas possibilidades de o aproveitar de forma interessante a partir das suas diferentes fontes (Figura 3). O aproveitamento do biogás pode ser feito localmente (*on-site*) ou nas imediações da planta de biogás ou distanciado (*off-site*) do local onde é produzido o biocombustível [10].

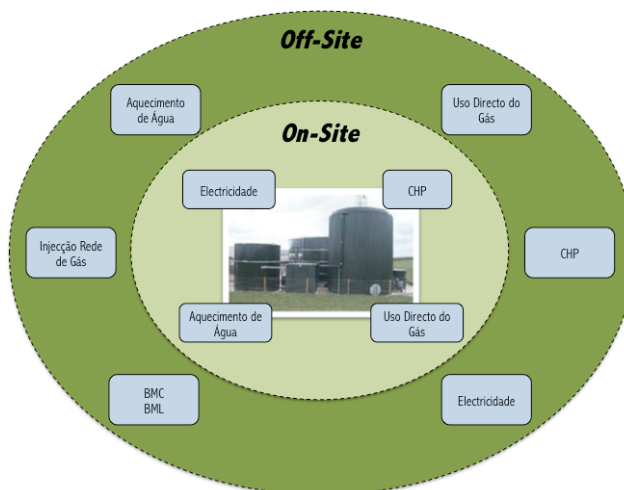


Figura 3 - Diferentes Aplicações do Biogás.

Os aproveitamentos locais de biogás são mais simples e de fácil rentabilização pois minimizam custos de transporte e de tratamento (basta secar e filtrar o biogás). No entanto, as alternativas de proximidade são também mais limitadas. Nestas situações é habitual usar o biogás para aquecimento de água, para aquecer fornos ou digestores e ainda para produzir electricidade e calor em sistemas de cogeração (para consumo interno).

Existem outras possibilidades de rentabilização deste produto. A injeção na rede de gás natural e a compressão e armazenamento em tanques para posterior utilização em veículos ou em domicílios. Como é óbvio, estas aplicações implicam que o biogás seja limpo e purificado para aumentar o seu poder calorífico.

Continuam a ser investigadas novas formas de aproveitar o biogás, destacando-se a possibilidade deste biocombustível ter parte activa na formulação do chamado gás de síntese - muito importante em diversas indústrias químicas.

Detalham-se de seguida, as mais importantes aplicações do biogás da actualidade: a produção de energia eléctrica, a injeção de biometano na rede de gás natural e utilização do biometano como combustível para veículos.

2.1 Produção de Energia Eléctrica

Aproveitar a biomassa para produzir energia eléctrica é uma actividade que tem vindo a ganhar preponderância nos últimos anos. Habitualmente, a electricidade é produzida em sistemas de cogeração o que aumenta a eficiência global do processo. O facto de o biogás apresentar variações na sua composição e caudal (devido à sua origem), torna o seu processo de valorização energética mais complexo, do ponto de vista de equipamento.

A tecnologia actual de cogeração permite a obtenção de rendimentos globais de 80 %. Produzir apenas electricidade sem aproveitamento do calor é uma alternativa, mas é pior economicamente.

Tabela 2 - Tecnologias de cogeração com base no aproveitamento do Biogás. Adaptado de [1] e [6]

Tecnologia	Motores Combustão Interna	Microturbina	Turbina a gás	Motor Stirling	Células de Combustível
Gama de Potência (kWe)	30-1000	30-200	-	<150	1-1000
Investimento (€/kWe)	1300	600-900	1200	1600	N/a
Manutenção	Elevada	Muito Reduzida	Muito Reduzida	Muito Elevada	Muito Elevada
Eficiência Eléctrica	30-40%	15-33%	25-35%	30-40%	40-70%
Rácio de Pressão	10:1	5:1	5:1	5:1	N/a
Controlo da cogeração	Não	Muito Bom	Muito bom	Não	Bom
Tempo de Vida	Médio	Longo	Longo	Longo	Muito curto
Nível de Ruído	Alto	Baixo	Baixo	Alto	Baixo
Emissões NOx	Elevado	Reduzido	Reduzido	Reduzido	Muito Reduzido
Combustível Alternativo	Diesel	Gás Natural	Gás Natural	Qualquer	Gás Natural
Poder Calorífico Mínimo	Médio	Baixo	Baixo	Qualquer	Qualquer

A tecnologia mais comum para a cogeração a partir do biogás são os motores de combustão interna. A cogeração com motores de combustão interna é uma tecnologia madura e com ampla implementação industrial. Os motores de combustão interna representam cerca de 80 % dos sistemas de produção de energia eléctrica a partir do biogás, contudo esta percentagem está a baixar em detrimento de outras tecnologias como as microturbinas. Apesar de não ser necessário tratar exaustivamente o biogás antes de ser utilizado nestes motores, deve-se reduzir a concentração de alguns componentes como a água, o H₂S e os siloxanos. Além disso o biogás terá que ter um teor mínimo de 40% em metano, caso contrário o motor pode ser seriamente danificado [1, 6].

Uma alternativa aos motores de combustão interna, são os chamados motores Stirling. A eficiência do processo de Stirling é a mais próxima da de um ciclo ideal, contudo este tipo de motores são de muito difícil operação. O biogás pode ainda ser convertido em energia

eléctrica através de turbinas a gás de média e grande capacidade (20 MW_{el}). As turbinas a gás têm baixos valores de emissão de NO_x (25 ppm) e de CO, o que as torna interessantes [6].

Outra alternativa para a produção de electricidade é a utilização das células de combustível de Óxido Sólido (SOFC), as mais apropriadas para o biogás. As células deste tipo usam um composto cerâmico (Y₂O₃ - ZrO₂) como electrólito que transporta iões de oxigénio e que é capaz de reagir com uma vasta gama de combustíveis. Operam a temperaturas elevadas, 600-1000 °C e em combinação com uma turbina a gás podem alcançar eficiências globais altas sem precisar de catalisadores de metais preciosos. Esta tecnologia necessita de ser mais explorada e encontra-se ainda em fase de desenvolvimento, sendo por isso muito dispendiosa [1].



Figura 4 - Instalação de cogeração com Microturbinas (retirado de [11]).

Finalmente, há ainda a hipótese usar microturbinas (Figura 4) como sistemas de cogeração. As microturbinas são uma solução para pequenas instalações de produção de biogás. São equipamentos similares às turbinas a gás, mas possuem um ciclo de recuperação interna de calor para melhorar o rendimento global do processo. São equipamentos modulares (podem ser facilmente associados em série) e de baixa potência (30-200 kW). As microturbinas são pouco poluentes e são usadas essencialmente em ETAR's e aterros já fechados para que se aproveite de forma mais eficaz a curva de produção de biogás [6].

2.2 Biometano como substituto do Gás Natural

2.2.1 Injecção na rede de Gás Natural

A produção de biogás na Alemanha e na Áustria atingiu um volume tão elevado que rapidamente foram criados mecanismos legais para tornar possível a injecção deste biocombustível na rede de distribuição de gás natural. Assim é dado mais um passo para diminuir a dependência dos combustíveis fósseis. Aliás, a directiva europeia 55/2003 já prevê a possibilidade de injectar gases, ditos não convencionais, nas redes de gás natural.

A Alemanha é o país pioneiro nesta utilização do biogás e a tendência normal dos outros países é imitar a legislação germânica. As especificações do biogás para ser injectado na rede já se encontram definidas em alguns países europeus, mas urge a necessidade de definir

quanto antes um padrão europeu ou até mesmo mundial. Uma possibilidade é a proposta elaborada pela iniciativa Biogasmax (Tabela 3).

Tabela 3 - Proposta de padronização da Biogasmax para o biometano para as redes de gás de baixo poder calorífico e de elevado poder calorífico. Retirado de [5]

Parâmetro	Unidade	L-Gas	H-Gas
Índice de Wobbe	kWh/m ³	10,86-12,44	12,69-15,19
Poder calorífico	kWh/m ³	8,4-13,1	
Densidade Relativa		0,55-0,75	
Dióxido de Carbono	Vol. (%)	<11	<6
Ponto de Orvalho	°C	Temperatura do Solo	Temperatura do Solo
Oxigénio	Vol. (%)	<3	
H ₂ S	mg/m ³	<5	
Siloxanos	mg/m ³	15-40	

O biogás para este tipo de utilização terá que ser tratado para corresponder às exigências das entidades que regulam o mercado do gás natural. O ideal é que o biogás captado tenha já uma percentagem elevada de metano e que exista em grandes quantidades. Estes requisitos tornam a limpeza e purificação do biogás inevitáveis. Depois do tratamento do biogás a injeção na rede de gás pode ser feita de dois modos distintos [5]:

- Ajustando o poder calorífico do biogás para valores próximos do poder calorífico do gás natural da rede. Deste modo a introdução do biogás na grelha não tem limitações, funcionando como gás de intercâmbio.
- Adicionando pequenas porções de biogás de forma a que a mistura não supere os limites estabelecidos legalmente. Neste caso o biogás é um gás adicional.

Se o biogás for utilizado como gás de intercâmbio, a sua injeção não é problemática tendo apenas que se ter cuidado com a pressão de injeção na rede (superior a 20 bar).

Alguns países possuem a rede de gás natural dividida em duas categorias, uma de alto poder calorífico (H-Gas) e outra de baixo poder calorífico (L-Gas). Se a injeção de biogás estiver destinada à de maior poder calorífico é prática comum adicionar pequenas doses de alcanos (butano e propano) para adequar de forma mais segura o biogás aos requisitos estipulados [12].

A injeção faz-se coordenada com o provedor da rede, num ponto de injeção previamente estabelecido. Antes de ser injectada é obrigatório que se adicione à mistura um composto que confira propriedades odoríficas devido às normas de transporte e para detecções de possíveis fugas.

Os casos de Lille, Gotemburgo e Berna mostraram que a injeção de biometano para as redes de gás natural existentes é viável e rentável [13].

2.2.2 Biogás como combustível para veículos

A comercialização do biometano como combustível para veículos não exige mais infraestruturas que a injeção para a rede de gás natural.

Qualquer veículo com um motor adaptado para funcionar a gás natural e com um tanque de armazenamento para suportar as pressões do combustível (200-250 bar) está automaticamente habilitado a usar biometano. Os requisitos para a utilização do biogás como combustível para veículos são recomendados pela norma ISO/DIS 15403 e encontram-se resumidos na Tabela 4. Cabe depois a cada país adaptar os seus requisitos baseando-se nesta norma. O exemplo da Suécia está também na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificações para utilização do biometano como combustível para veículos. Retirado de [5]

Parâmetro	Suécia (SS 155438)	ISO/DIS 15403-2006
Índice de Wobbe (kWh/m ³)	12,2 - 13,1	N/a
Metano (%volume)	97 +/- 2	>96
Número de metano	>130	N/a
Oxigénio (%volume)	<1	<0,5
Dióxido de Carbono (%volume)	N/a	<3
CO ₂ + O ₂ + N ₂ (%volume)	<5	N/a
H ₂ S (mg/m ³)	<23	<5
H ₂ O (mg/m ³)	<32	N/a

Uma parte importante da viabilização desta aplicação passa por facilitar ao abastecimento dos veículos com biometano. A construção de estações de abastecimento (ou a adequação das existentes para combustíveis fósseis) é uma parte importante deste processo. Os sistemas de armazenamento de biometano têm que ser alvo de certificação e inspeção periódica [13].

A Suécia é pioneira nesta aplicação, sendo que o caso de Estocolmo - uma cidade onde não existe uma rede de gás de natural desenvolvida - merece referência. A utilização de biometano em Estocolmo foi iniciada em 1996 e desde então tem aumentado exponencialmente. Incentivos de entidades públicas e políticas de sensibilização generalizadas fazem com que a procura neste momento exceda a oferta. Um exemplo prático são as doze estações de abastecimento de biometano ao longo da chamada 'autoestrada do biogás' que liga Estocolmo a Gotemburgo [13].

Outro caso paradigmático é o de Munique onde a rede pública de transportes mistura, nas suas estações de abastecimento, cerca de 20% de biogás ao gás natural que é usado pelos autocarros da frota que se movem a gás natural [13].

3 Estudo de Mercado

3.1 Enquadramento Geral

‘A volatilidade do preço do gás e do petróleo será a principal força motriz da indústria do biogás; o aumento dos preços dos combustíveis tornará o biogás lucrativo em praticamente qualquer lugar.’

Kim Soderman, Associação Finlandesa de Biogás

As mudanças climáticas, têm sido um motivo para desenvolver novas tecnologias de aproveitamento das fontes renováveis de energia. A volatilidade e incerteza no mercado petrolífero são também motivações de desenvolvimento. O mercado do biogás, o mais sustentável dos biocombustíveis existentes, está no início de uma curva exponencial de crescimento. São muitas as empresas, de diversas áreas, que começam a oferecer soluções para responder à procura de soluções de purificação do biogás.

Aproveitar o biogás é uma hipótese de reduzir os níveis tanto de metano como de CO₂ na atmosfera e de lucrar com os créditos de carbono. Cerca de 75 % de todo o potencial do biogás está concentrado na digestão anaeróbia de culturas excedentárias e resíduos da agricultura e da pecuária, sendo o restante dividido entre os aterros e as ETAR's [14].

Os lucros primários do mercado do biogás irão de encontro às empresas que fornecem digestores anaeróbios (principalmente para a Ásia), para quem desenvolve tecnologias de limpeza e purificação do biogás e para os distribuidores de biometano. Os lucros secundários serão gerados pela necessidade de componentes e de serviços especializados por parte dos intervenientes primários. O cenário optimista prevê que o negócio de instalações de biogás ascenda a 25 mil milhões de euros em 2020. A Ásia será o terreno com maior possibilidade de crescimento em volume de negócios [14].

A cadeia de valor primária do biogás (Figura 5) é linear e podem existir empresas que cobrem toda a gama de soluções. Saber posicionar-se no mercado de acordo com a solução proposta é a alavanca chave para uma empresa ser bem sucedida neste mercado.

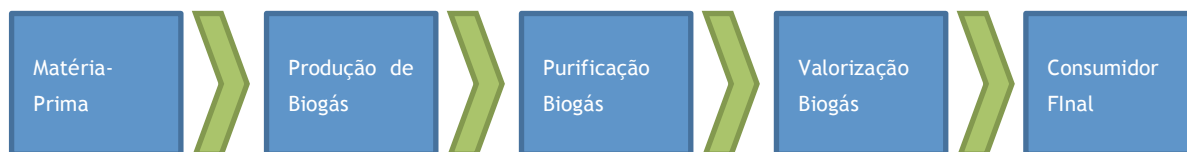


Figura 5 - Cadeia de valor primária do biogás

O biogás tratado pode ser usado facilmente como alternativa ao gás natural em todas as aplicações deste último - este é um aspecto determinante. Só 7 % das instalações de biogás na

Alemanha, líder mundial no aproveitamento do biogás, estão a alimentar gás directamente para nas redes de gás natural existentes. Este é provavelmente o sector de aplicação do biogás que mais vai crescer a curto prazo de acordo com as recentes tendências (Figura 6). A utilização do biometano como combustível para veículos a gás natural também irá aumentar [14].

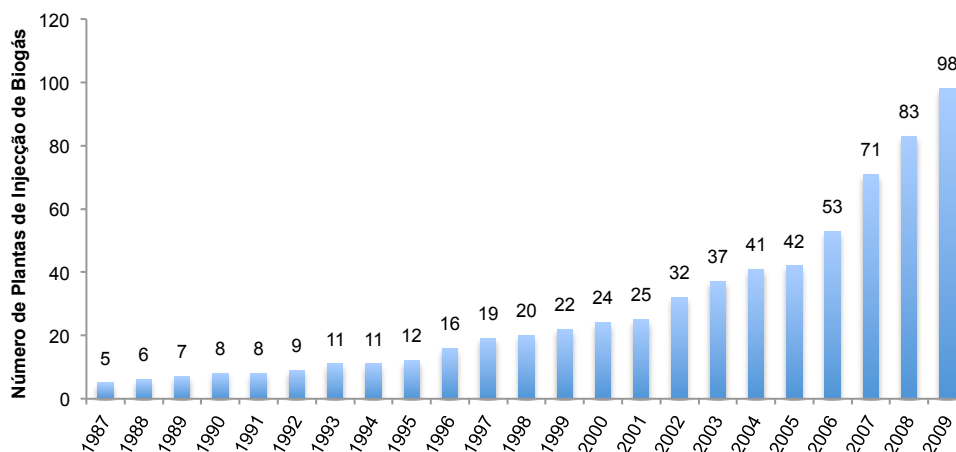


Figura 6 - Evolução mundial das instalações de injeção de biogás para a rede. Retirado de [8].

Por exemplo, uma proposta válida de negócio passa por ter toda uma frota de recolha de resíduos sólidos urbanos a funcionar a biometano, ou mesmo uma porção de autocarros de uma rede de transportes públicos abastecidos com biogás enriquecido. Os casos de sucesso vão se multiplicando e aumentando a sua escala: na Suíça (Berna), na Suécia (Gotemburgo) e na França (Lille). Todos estes casos têm em comum dois factos importantes: grande agilidade burocrática, elevado poder de decisão regional e articulação fluida entre todos os intervenientes do processo. O acesso ao mercado do biogás dificilmente é feito sem conexão a parceiros situados a montante ou a jusante da cadeia de valor [10].

O maior entrave ao desenvolvimento do mercado de biogás é o custo elevado das tecnologias de purificação e limpeza do biogás. É imperativo encontrar soluções tecnológicas que se enquadrem nas diferentes escalas de produção de biogás [15].

São diversas as empresas (e as tecnologias) que oferecem soluções de purificação. Destacam-se empresas de maior importância:

- Sistemas de PSA: Acrona Systems, Carbotech, Xebec, Gasrec e GST
- Sistemas de Water Scrubbing: Malmberg Waters e Flotech Sweden AB
- Sistemas de Chemical Scrubbing: MT-Energie e HAASE
- Sistemas com Membranas: Air Liquide, Terracastus Technologies e Cirmac

3.2 Caso Europeu

A Europa tem uma meta ambiental ambiciosa a atingir: reduzir 20 % de emissões de gases com efeito estufa até 2020. Além disso, os combustíveis fósseis para transporte têm que ser misturados com biocombustíveis a uma taxa acelerada. O biogás é uma forte aposta alemã que se está a generalizar ao resto dos países europeus. Começa agora a existir legislação em muitos países que é vantajosa para os biocombustíveis: as tarifas de produção de electricidade em regime especial (PRE) asseguram um rápido retorno do investimento (cerca de 4-5anos) e o biogás enquanto combustível para veículos está, para já, livre de imposto [13].

A Alemanha é claramente o líder de mercado com cerca de 5000 instalações de biogás (num total de 10000 na zona europeia) [13]. Na Alemanha a grande parte do biogás é produzido por agricultores independentes a partir da biomassa. Assim, o biogás é um vector de desenvolvimento para as áreas rurais que têm uma nova fonte de dinheiro e de emprego. Outros países europeus estão a copiar o enquadramento legal alemão, o que é um cenário positivo. Atrás da Alemanha seguem o Reino Unido, a França, a Itália, a Holanda, a Áustria e a Suíça.

Serão as empresas europeias a dominar a tecnologia do biogás. Na Europa estão presentes as principais empresas do mercado do biogás. A tendência é a multiplicação dos projectos de maior escala, tanto a nível de produção de energia eléctrica como os de injeção de biometano na rede. Segundo algumas previsões, o mercado europeu irá crescer a uma taxa superior a 10 %. Este crescimento será suportado pela exportação de tecnologia [14].

A sensibilização ecológica e ambiental facilita o marketing e a publicidade do biogás. São diversos os agentes promotores do biogás, destacando-se o projecto Biogasmax e a divisão de Bioenergia da IEA.

Num momento em que continuam a ser desenvolvidas as legislações e os padrões para a comercialização do biometano, é seguro afirmar que o biogás será a curto/médio prazo um negócio bastante lucrativo. Os casos recentes do Reino Unido e da França que renovaram em 2011 as suas legislações em favor dos produtores de biogás, mostram isso mesmo.

Portugal

O mercado do biogás em Portugal é pequeno mas apresenta um elevado potencial de crescimento. Existem diversos aterros e ETAR's que aproveitam este biocombustível como fonte secundária de lucro, nomeadamente através da cogeração. A PRE permite com que facilmente se obtenha em média 114 €/MWh (dados da DGEG) de electricidade fornecido à rede eléctrica nacional.

Contudo, a mais que provável suspensão das tarifas de PRE (devido à difícil situação económica e financeira que o país atravessa) e o excesso de produção de electricidade podem fazer alterar o *status quo* do mercado português em favor da injeção na rede de gás natural. Nessa situação, o biogás deverá ser enriquecido em metano e a sua composição ajustada para poder ser utilizado pelo consumidor final. Esta necessidade abrirá espaço para fornecedores de tecnologias de limpeza e purificação. A produção de biometano e a cogeração poderão, ser feitas em paralelo para locais onde a produção de biogás é captado em grandes quantidades.

Já foram feitas tentativas para a adequação legal da injeção de biometano para a rede de gás natural. No entanto, e apesar da ERSE já prever no seu regulamento comercial a possibilidade de existirem produtores de gás portugueses, não há de momento nenhum produtor de biogás a fazê-lo. A inexistência de legislação para reger tecnicamente a injeção e a ausência de tarifários é o grande obstáculo a ultrapassar para tornar este negócio uma realidade [16].

Quando se iniciar, em Portugal, a comercialização do biometano enquanto substituto do gás natural, abrir-se-á mais espaço para outras aplicações como o abastecimento de frotas municipais (ou privadas) de camiões de recolha de resíduos, ou mesmo de autocarros de transporte público. Esta solução permitirá às empresas de transporte atingir metas ambiciosas ao nível da autonomia energética e da sustentabilidade ambiental, ao mesmo tempo que se tornam imunes às flutuações do preço do petróleo nos mercados.

4 Estado da Arte no Tratamento do Biogás

4.1 Limpeza do Biogás

O biogás não é obtido puro das suas diversas fontes, podendo conter inúmeros contaminantes - desde compostos gasosos a partículas sólidas. A extensão da limpeza do biogás está fortemente dependente do uso final a dar ao biogás e da fonte de origem do mesmo. De seguida listam-se de acordo com o componente a remover, e de forma breve, processos de limpeza do biogás.

4.1.1 Remoção da Água

À saída do digestor, o biogás está saturado com vapor de água. Este vapor, ao condensar pode causar corrosão nos tubos que transportam o biogás. Há várias formas de remover a água: por arrefecimento, compressão, absorção ou adsorção [8].

Por aumento da pressão (para valores acima de 12 bar), diminuição da temperatura (até um ponto de orvalho de 5°C), ou combinação de ambas perturbações, a água condensa e pode ser facilmente removida. O arrefecimento da corrente de biogás pode ser atingido enterrando os tubos que transportam o gás, desde que exista algum mecanismo para recuperar o condensado [8].

Os fenómenos de adsorção em SiO_2 e carvão activado, são também alternativas válidas. Estes materiais podem depois ser regenerados por aumento de temperatura ou diminuição de pressão. Quando é necessário retirar praticamente toda a água do biogás são as técnicas de adsorção as mais utilizadas.

Existem ainda outras tecnologias para retirar a água do biogás, como a absorção em soluções de etilenoglicol (que também remove hidrocarbonetos de cadeia longa) ou o uso de sais higroscópicos. As tecnologias de absorção são mais adequadas quando os caudais a tratar são muito elevados [6, 8].

4.1.2 Remoção de H_2S

O sulfureto de hidrogénio forma-se durante a redução microbiológica de compostos que contém enxofre (sulfatos, péptidos, aminoácidos). A remoção deste composto das correntes de biogás pode ser feita de várias maneiras e em diferentes alturas da produção deste biocombustível.

4.1.2.1 *Precipitação*

A adição de iões Fe^{2+} ou Fe^{3+} sobre a forma de sais de ferro (FeCl_2 , FeCl_3 ou FeSO_4) ao digestor faz com que o sulfureto de ferro (praticamente insolúvel) seja removido juntamente com os

resíduos da digestão. Este método costuma ser utilizado como primeira abordagem quando as concentrações em enxofre nos digestores são elevadas [8].

4.1.2.2 Adsorção em Carvão Activado

O H_2S é adsorvido nos poros do carvão activado oxidando-se em enxofre elementar, aquando da adição de oxigénio na presença de água. Para utilizações em que não são permitidos valores elevados de oxigénio no biogás (injecção na rede de gás natural) o carvão activado é impregnado com iodeto de potássio (KI) ou carbonato de potássio (K_2CO_3), que aumentam a afinidade do carvão para com o H_2S [8].

4.1.2.3 Absorção Química

Um dos métodos mais antigos para remover o H_2S envolve a lavagem do biogás com NaOH, no entanto devido ao difícil tratamento da corrente cáustica resultante deste processo, ele foi abandonado quase na totalidade, sendo apenas utilizado quando os caudais a tratar são muito elevados, ou a concentração de H_2S é muito elevada [8].

O H_2S também pode ser absorvido usando suportes de madeira revestidos com óxido de ferro, que podem ser regenerados por um número limitado de vezes. Este processo opera com duas colunas, estando uma a absorver enquanto que a outra é reoxidada.

4.1.2.4 Tratamento Biológico

O H_2S pode ser oxidado por microorganismos das espécies *Thiobacillus* e *Sulfolobus*. Esta degradação requer oxigénio e pode ser processada logo no digestor, caso exista um, com os microorganismos imobilizados. Uma alternativa consiste em usar um bio-filtro à saída do digestor. Os métodos biológicos não são uma alternativa viável quando o destino do biogás é a injecção na grelha ou a utilização como combustível para veículos, uma vez que contém quantidades consideráveis de oxigénio [1].

4.1.3 Remoção de Oxigénio e de Azoto

O oxigénio não está normalmente presente no biogás, tendo em conta que este advém de um processo de digestão anaeróbio. Contudo se o local de formação do biogás for alimentado com ar, o azoto estará presente na mistura final. Estes dois gases podem ser removidos essencialmente por adsorção - em carvão activado ou CMS - ou por membrana. A remoção destes dois compostos é, portanto, dispendiosa. Caso o biogás se destine à cogeração não é necessário retirar tanto o azoto como o oxigénio, contudo para outras aplicações - nomeadamente a injecção na rede de Gás Natural - é necessário eliminar o O_2 e manter o azoto em quantidades muito reduzidas [8].

4.1.4 Remoção de Amoníaco

O amoníaco forma-se durante a degradação de proteínas. A quantidade de amoníaco presente no biogás está dependente, como é lógico, do substrato e do pH do meio onde ocorreu a digestão anaeróbia - é mais frequente quando o substrato é proveniente da indústria alimentar. O amoníaco é normalmente separado quando o gás é seco (é removida a água), ou então quando é enriquecido em metano. Tendo em conta isto, não é necessário um passo de limpeza extra para eliminar este composto [8].

4.1.5 Remoção de Siloxanos



Figura 7 - Siloxanos depositados num motor de combustão
(retirado de [17])

Os siloxanos são compostos que contém sílica. São normalmente utilizados em compostos tão comuns como desodorizantes e champôs, sendo por isso mais comuns no biogás captado nas ETAR's e nos aterros. Quando os siloxanos sofrem queima, forma-se óxido de silício, cristais brancos arenosos que criam muitos problemas nos motores e nas turbinas a gás em que o biogás é utilizado. Os siloxanos podem ser removidos arrefecendo o gás (para temperaturas na ordem dos 0°C), por adsorção em carvão activado (eliminado ou regenerado após uso) ou em sílica gel ou por absorção em misturas líquidas de hidrocarbonetos [6].

4.2 Purificação do Biogás

A purificação do biogás é definido como a remoção do dióxido de carbono para aumentar o poder calorífico deste biocombustível. Descrever-se-ão algumas técnicas de purificação dando especial ênfase à técnica de PSA, para a qual esta dissertação é direccionada.

4.2.1 Absorção

Numa instalação de purificação do biogás, que usa técnicas de absorção, o biogás que sai directamente da fonte, encontra um líquido em contra-corrente, numa coluna empacotada com plástico (para aumentar a área de contacto entre a fase líquida e a fase gasosa). O princípio científico que está por detrás dos métodos de absorção é que o dióxido de carbono é mais solúvel que o metano. O líquido que deixa a coluna conterá uma concentração mais elevada em CO₂, enquanto que o gás estará mais rico em metano.

4.2.1.1 *Water Scrubbing*

O CO₂ é mais solúvel em água do que o metano, principalmente a temperaturas reduzidas (0-10°C). Na coluna o CO₂ é dissolvido na água e a concentração em CH₄ da fase gasosa que sai da coluna aumenta. A água que sai da coluna de absorção vai para um tanque flash onde o gás dissolvido (na maioria CO₂) é libertado e realimentado de volta ao sistema. A água pode ser reciclada contactando, em contra-corrente, com uma corrente de ar, para a qual o CO₂ é direccionado. A tecnologia de *Water Scrubbing* é a mais comum das tecnologias de purificação, sendo vários os fornecedores de equipamentos para realizar este processo (DMT, Malmberg Waters e a Flotech Sweden AB, p.e.) que está disponível para uma vasta gama de caudais de operação [18].

4.2.1.2 *Organic Physical Scrubbing*

Esta técnica é muito similar à de *Water Scrubbing*. A única diferença é a substituição da água por solventes orgânicos, como o polietileno-glicol. O polietileno-glicol pode ser regenerado por aquecimento ou despressurização. A remoção de CO₂ pode também ser integrada com a limpeza do biogás mas, usualmente, são etapas feitas separadamente. Os solventes comerciais mais comuns são o *SELEXOL*[®] e o *GENOSORB*[®] [18].

4.2.1.3 *Chemical Scrubbing*

Os *Chemical Scrubbers* usam soluções de aminas, uma vez que o CO₂ além de ser absorvido pelo líquido, reage quimicamente com a amina no líquido. Esta reacção é altamente selectiva (a perda de metano pode ser da ordem dos <0,1%). Algum líquido perde-se devido à evaporação e tem que ser repostado, para o que sistema funcione normalmente. O líquido, que geralmente contém MEA (monoetanolamina) ou DMEA (dimetiletanolamina) é regenerado ao ser aquecido. O H₂S deve ser removido antes deste tratamento uma vez que caso seja absorvido na solução orgânica, serão necessárias temperaturas mais altas para regeneração dos solventes [18].

4.2.2 Processos Membranares

As membranas para enriquecer o biogás em metano, são feitas de materiais que são permeáveis ao CO₂, à água e ao amoníaco. O H₂S e o oxigénio conseguem passar razoavelmente através das membranas mas o CH₄ e o N₂ não ultrapassam a barreira membranar. Usualmente, o processo é realizado em duas etapas. Antes de entrar nas fibras ocas das membranas, o biogás passa por um filtro que retém a água e gotas de óleo (que influenciam negativamente a performance da membrana). O H₂S também é removido antes de se proceder à separação.

Os processos membranares a alta pressão (mais de 30 bar) levam a grandes perdas de metano (cerca de 25%), por isso estas condições de operações têm vindo a ser modificadas: as pressões de operação situam-se agora nos 8 bar [19].

4.2.3 Adsorção com Modulação de Pressão

A Adsorção com Modulação de Pressão, designada habitualmente por PSA (*Pressure Swing Adsorption*) é uma tecnologia muito versátil na área da purificação e separação de misturas gasosas.

A gama de aplicação dos sistemas de PSA é vasta albergando a produção de azoto e oxigénio a partir do ar até à separação de n/iso-parafinas, passando pela simples secagem de correntes gasosas e o enriquecimento do biogás em metano, entre outros processos [20].

O princípio de funcionamento de uma unidade de PSA é relativamente simples: uma mistura gasosa pressurizada é alimentada a um leito cheio de partículas de adsorvente sólido poroso - comumente sílica, zeólito, carvão activado ou um peneiro molecular de carbono (CMS - *Carbon Molecular Sieve*). Dentro da coluna de PSA acontece uma adsorção selectiva dos gases alimentados (previamente planeada), fazendo com que se saia pelo topo uma corrente rica no produto pretendido, que é o composto menos adsorvido. A etapa de adsorção é interrompida antes da frente de concentração percorrer toda a coluna, para evitar a saturação do adsorvente e a consequente contaminação do produto obtido. De seguida, a coluna é despressurizada permitindo a regeneração do leito por dessorção das impurezas. A regeneração é auxiliada por uma purga contendo uma pequena quantidade de produto purificado. Finalmente, a coluna é novamente parcialmente repressurizada com gás proveniente da igualização, depois pelo topo com uma mistura de produto purificado, e pela base com a corrente de alimentação [20].

Este ciclo repete-se num intervalo de tempo pré-definido uma vez que uma unidade de PSA funciona em regime cíclico repetindo continuamente as etapas para as quais está configurada. O regime contínuo é conseguido recorrendo a múltiplos leitos de adsorção que operam em ciclo de modo desfasado. A definição do ciclo óptimo a utilizar para um dado processo deve ser fundamentada por estudos prévios e advém de um compromisso estabelecido entre eficiência e investimento.

As electroválvulas que gerem uma unidade de PSA são controladas habitualmente por um controlador de lógica programável (*Programmable Logic Controller - PLC*), permitindo um processo automatizado e sem necessidade de intervenção directa de um operador.

As vantagens da técnica de PSA passam essencialmente pela minimização dos consumos energéticos e por ser uma tecnologia ambientalmente segura. No entanto, há ainda aspectos

que necessitam de ser melhorados, uma vez que o número imenso de variáveis envolvidas num processo de PSA torna a sua simulação e projecto algo complexos.

O advento desta tecnologia deu-se na década de 30 do século XX (Finlayson e Sharp) contudo e após um período intermédio de procura de novos adsorventes, foi apenas em 1960 que dois estudos independentes, um de Skarstrom (US 2944627) e outro de Montgareuil e Domine (FR 1223261), revolucionaram os processos de PSA, catapultando esta tecnologia para a importância que tem nos dias de hoje. Ambos os processos descrevem ciclos de operação básicos com etapas de pressurização, produção, despressurização e dessorção, diferenciando-se ao nível da limpeza do leito - no caso de Skarstrom é feita por redução da pressão e para os franceses é feita através de vácuo [20].

Os sistemas de PSA têm sido alvo de um estudo intensivo desde as primeiras patentes atribuídas a Skarstrom e a Montgareuil e Domine. Desde então, a complexidade dos ciclos utilizados aumentou, com a adição, por exemplo, de etapas de igualização de pressão e de retro-enchimento permitindo atingir metas de pureza e produtividade mais elevadas. A produção de compostos de elevada pureza com recuperação elevada, a procura de novos e mais eficazes adsorventes bem como o aumento do espectro de aplicações das unidades de PSA são as tendências gerais do mercado desta tecnologia.



Figura 8 - Gerador da Sysadvance

O natural crescimento do conhecimento dos processos de PSA fez com que este processo de separação de misturas gasosas fosse implementado em áreas cada vez mais diversificadas. Uma dessas áreas é precisamente a purificação do biogás, ou seja, o enriquecimento em metano deste biocombustível para aumentar o seu poder calorífico.

Através de um sistema de PSA é possível separar o dióxido de carbono do biogás de forma eficaz. No entanto, são precisos cuidados redobrados com a remoção do H_2S da corrente de alimentação, uma vez que ele actua como um ‘veneno’ adsorvido irreversivelmente. A água também é um elemento prejudicial ao processo. Sendo assim é necessário acrescentar um passo de remoção prévia destes compostos.

Em 1988, Sircar patenteou um processo de PSA (US4770676) com a finalidade de enriquecer em metano o gás de aterro, mas que é extensível a todos os tipos de biogás. Desde então têm surgido outras patentes, derivadas desta e que espelham novas abordagens a este problema. Neste ramo específico de aplicação dos processos de PSA o desenvolvimento tem sido mais evidente a nível académico, com uma série de trabalhos publicados que testam a viabilidade de novos adsorventes ou então novas estratégias de ciclos e configurações das unidades de PSA. Destaque-se o trabalho realizado por Cavenati, Grande e Rodrigues que estudaram a

possibilidade de conjugar dois tipos diferentes de adsorvente na mesma coluna de separação [21]. A Xebec Inc. possui também um processo de PSA (rkPSA - Rapid Kinetic PSA) alicerçado em leitos estruturados e um sistema patenteado de válvulas rotativas que permite reduzir os tempos de ciclos cerca de 100 vezes [22].

Os adsorventes mais comuns para esta aplicação são os zeólitos e os CMS, ou mesmo uma conjugação em camadas dos mesmos [23]. O processo é em tudo idêntico (com as respectivas adaptações nos ciclos a utilizar) ao de um PSA convencional, por exemplo, para a separação oxigénio/azoto. No final do processo é produzido biometano com pureza superior a 95%. Além disso o processo é bastante seguro do ponto de vista ambiental, uma vez que as emissões de metano são muito reduzidas (dependendo da pureza de metano que se quer no produto final), podendo ainda ser adicionado um queimador no final da unidade ou então reciclar a corrente de exaustão, que pode ainda conter traços de metano.

A área da purificação do biogás continua ainda em desenvolvimento pelo que novas soluções encontram-se a ser estudadas. Entre as mais conhecidas encontram-se: o enriquecimento do metano *in situ*, e a Separação Criogénica [8].

Note-se que, durante os processos de purificação e de limpeza do biogás, a perda de metano (um importante GEE) deve ser minimizada para que se tenha uma instalação viável do ponto de vista económico e também do ponto de vista ambiental. Tratar as correntes de saída do processo, sejam elas gasosas ou líquidas é um imperativo. O gás de escape de uma instalação de purificação contém metano suficiente para manter uma chama a arder sem ser preciso adicionar gás natural, portanto a combustão do metano excedente é uma solução plausível. Contudo, o metano pode também sofrer oxidação térmica ou catalítica [8].

5 Descrição Técnica

A empresa Sysadvance, Sistemas de Engenharia S.A, é uma empresa de base tecnológica que produz geradores de azoto e oxigénio com base na tecnologia de PSA. As aplicações da tecnologia de PSA, como foi referido anteriormente, não se esgotam na separação azoto/oxigénio, pelo que a Sysadvance, aproveitando a sua cultura tecnológica adquirida ao longo da sua existência, decidiu estudar a purificação do biogás.

5.1 Selecção do Adsorvente

A selecção do adsorvente é o passo determinante no projecto de unidades de PSA. Essa escolha deve passar sempre pela ponderação de 5 critérios fundamentais: *capacidade, selectividade, cinética, resistência química e mecânica e custo*.

Existem essencialmente dois tipos de processos cíclicos de separação por adsorção: separações cinéticas e separações de equilíbrio. As separações cinéticas têm como base as diferenças de difusividade das diferentes moléculas a separar, durante o processo de adsorção. Contudo, as separações que se baseiam nas diferenças equilíbrio de adsorção das diferentes espécies são as mais comuns [24]. A separação da mistura $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ para a produção de metano é normalmente cinética, com base num peneiro molecular de carbono (CMS - *carbon molecular sieve*).

Existem tipos diferentes adsorventes cinéticos, CMS-3K, CMS-3A, zeólito 13X, zeólito 5A e silicalite. Há ainda estudos que combinam diferentes adsorventes empacotados nas colunas de adsorção (por exemplo, CMS e Zeólito 13X) [23].

Para a separação em causa foi selecionado um CMS denominado CMS-X (por motivos de confidencialidade), com base nas especificações técnicas e pré-análise de um conjunto alargado de adsorventes potenciais.

Os CMSs são adsorventes menos hidrofílicos que os zeólitos pelo que são mais usados quando as correntes a tratar são mais húmidas [24]. As principais aplicações dos CMS são a produção de azoto a partir do ar e a separação de misturas de CH_4/CO_2 - ambas por PSA.

Nestes materiais a adsorção de moléculas gasosas é dominada por forças de van der Waals. Os seus processos de produção variam consoante a empresa que os fabrica e a sua aplicação final mas o mais comum, com base num carvão activado, é fazer a deposição de coque (através do craqueamento de hidrocarbonetos) de forma a obter microporos com uma distribuição de tamanhos muito apertada. Com este processo, a entrada dos poros é restringida até atingir um diâmetro de aproximadamente 0,4 - 0,5 nm, aumentando assim a selectividade cinética,

sem perda significativa da sua capacidade de adsorção [24]. Este é o processo utilizado pela empresa que produz o adsorvente utilizado.

Tabela 5 - Algumas propriedades do CMS-X

Propriedades do CMS	
Diâmetro das partículas cilíndricas (mm)	1,3 - 1,5
Densidade estrutural (g/cm ³)	1,947
Tensão de esmagamento - valor médio (N)	20

A separação CH₄/CO₂ em CMSs é predominantemente cinética, e caracteriza-se por uma diferença de 1 ou 2 ordens de magnitude na velocidade de adsorção dos dois gases, sendo a molécula de CO₂ (de menor raio cinético - Figura 9) aquela que atravessa mais rapidamente a barreira causada pelo estrangulamento na entrada dos poros. Assim, a elevada taxa de adsorção do CO₂ resulta num atraso progressivo da propagação da sua frente de massa ao longo do leito, e na conseqüente saída de CH₄ puro pelo topo da coluna.

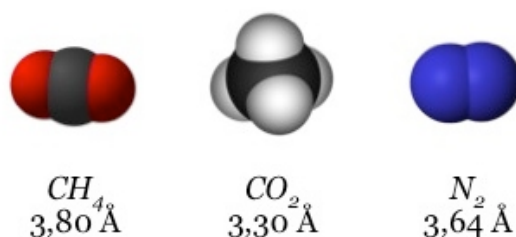


Figura 9 - Diâmetros cinéticos dos moléculas dos gases a separar (retirado de Wikipedia.org).

Este CMS apresenta uma elevada macroporosidade, o que leva a uma cinética de adsorção mais rápida. A análise (por porosimetria de mercúrio) ao tamanho dos macro e mesoporos (Anexo 1), revela que o diâmetro médio dos macroporos no adsorvente escolhido é de aproximadamente 0,6 µm, valor superior aos outros CMSs disponíveis para separação N₂/O₂ que apresentam um diâmetro de cerca de 0,4 µm.

Assim sendo, as frentes de concentração que percorrerão uma coluna empacotada com CMS-X deverão ser menos dispersivas, o que teoricamente permitirá alcançar níveis de pureza mais elevados. Se as colunas do PSA forem projectadas de forma a terem uma relação L_c/D_c elevada, é também possível obter maiores produtividades.

Nas separações cinéticas, tanto o equilíbrio de adsorção (isotérmicas) como a transferência de massa nos microporos (ou difusão nos microporos) são importantes. Tendo em conta este facto, a caracterização preliminar do equilíbrio e da cinética deste CMS foi feita no LEPAE. De momento, os dados obtidos estão a ser analisados e ajustados a modelos matemáticos coerentes.

Actualmente, o CMS-X é o adsorvente disponível comercialmente com melhores resultados na produção de azoto de elevada pureza (>99,99 %) a partir do ar atmosférico. No entanto, e até ao momento, não existem trabalhos académicos publicados que caracterizem a adsorção neste adsorvente.

5.2 Unidade Experimental

As experiências foram realizadas numa unidade experimental projectada de raiz (Figura 10). O diagrama processual no Anexo 2 mostra a disposição dos equipamentos que fazem parte da unidade desenvolvida e que se descreve de seguida.



Figura 10 - Unidade experimental de purificação de biogás.

5.2.1 Alimentação e Produção

Ao contrário do que é habitual a alimentação é feita com metano, azoto e dióxido de carbono em garrafas de gás de 12,5 m³ (da Praxair) e não de uma linha pressurizada. Com os controladores de pressão (mano-redutores da GCE, específicos para cada gás) e de caudal (controladores da Brooks) é possível ajustar a composição da alimentação para os valores pretendidos. Embora a instalação tenha sido projectada para receber três linhas de alimentação, para o arranque da instalação foram usadas apenas duas garrafas, sendo uma de metano (a 99,5 %) e outra uma mistura de dióxido de carbono/azoto (90%/10%).

A linha de alimentação de metano passa por um filtro de carvão activado para que se eliminem possíveis vestígios de outros alcanos mais complexos como o butano ou o propano.

A mistura é depois feita num tanque de 2,7 dm³ (B03), passando por um distribuidor que reencaminha a corrente de alimentação para o sistema de análise e para a unidade de PSA

propriamente dita. Antes das colunas do PSA foi instalada uma válvula de globo (VG01) por motivos de segurança. Além da segurança, esta válvula também permite efectuar de forma mais simples a calibração do sistema de análise.

Depois do PSA, o produto é reencaminhado ao tanque de retro-enchimento (B04) que é idêntico ao tanque de alimentação. À saída deste tanque encontra-se novamente um distribuidor que reencaminha o biometano produzido para o sistema de análise e para o queimador.

5.2.2 Colunas

A unidade de PSA foi projectada de forma a poder ser instalada dentro de uma câmara a temperatura controlada. O controlo da temperatura elimina uma variável com muita influência nos processos de PSA. Além disso, numa etapa posterior, será possível realizar ensaios para prever o comportamento do sistema de PSA perante perturbações térmicas exteriores.



Figura 11 - Topo (ou base) das colunas e respectivas protecções: disco sinterizado, fibra de coco e tela.

Os topos e as bases das colunas foram protegidos com uma camada de tela, de fibra de coco e sinterizado (Figura 11). Esta protecção impede que o adsorvente se desloque em demasia obstruindo a circulação dos fluidos. Durante o enchimento, para garantir o máximo empacotamento das partículas, a parte lateral das colunas foi sujeita a vibração.

As dimensões das colunas, bem como a quantidade de adsorvente e algumas propriedades do leito encontram-se resumidas na Tabela 6. A regra empírica que diz que o diâmetro da coluna deve ser cerca de 12 vezes superior ao diâmetro médio das partículas foi cumprida. Depois com a razão L_c/D_c de aproximadamente 15 (habitual em unidades de PSA de purificação de biogás) chegou-se ao comprimento de leito de 50 cm.

Tabela 6 - Dimensões das colunas de adsorção.

Propriedades		Coluna B01	Coluna B02
Diâmetro Interno do Leito (D_c)	cm	3,2	3,2
Comprimento do Leito (L_c)	cm	50	50
Porosidade do Leito (ϵ_b)	-	0,363	0,366
Densidade do Leito (ρ_b)	g/cm ³	0,579	0,577

5.2.3 Segurança



Figura 12 - Queimador e chama-piloto

O facto do metano ser um gás combustível e também um importante gás de efeito estufa, torna necessário garantir a eliminação de qualquer fuga na instalação (à semelhança do que acontece nas instalações reais). Devido a esta particularidade, todas as ligações na instalação foram feitas em tubo de aço inoxidável 314 de 6 mm de diâmetro interno com o recurso a ligações bicónicas. Além disso o metano enriquecido e a pequena quantidade que pode seguir na corrente de despressurização seguem para um queimador anexo à instalação para evitar ao máximo a poluição atmosférica (Figura 12). A combustão do metano dá origem a água e a dióxido de carbono ($\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) pelo que assim se minimiza os efeitos ambientais negativos.

Para garantir que a queima das correntes de saída é contínua, foi criado um sistema de chama piloto, que consiste num maçarico ligado a uma botija comercial de butano. A corrente que passa pelo sistema de análise também segue para queima. A instalação está próxima de um extintor.

Conforme está indicado na Figura 24 no Anexo 3, o limite inferior de explosividade (i.e., a mínima concentração de metano que, misturada ao ar atmosférico, é capaz de provocar a combustão do produto, a partir do contacto com uma fonte de ignição) do metano é 5% e o limite superior é de 15%. Tendo em conta este facto optou-se por, no decorrer das experiências, alimentar a câmara de controlo de temperatura com uma corrente contínua de gás inerte, neste caso o azoto. Tendo em conta que os caudais de metano alimentados não serão superiores a 7 L/min, um caudal de 4-5 L/min será o suficiente para ultrapassar os riscos de explosão.

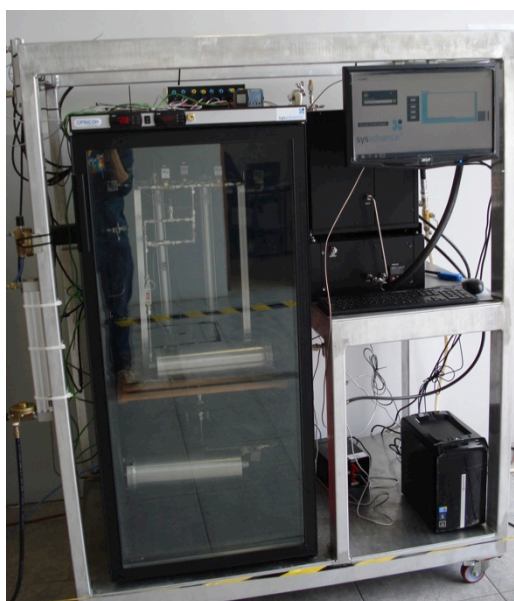


Figura 13 - Estrutura experimental

Todos os equipamentos estão suportados por uma estrutura de alumínio móvel (Figura 13) que foi desenvolvida para acondicionar a unidade de purificação de biogás. Esta estrutura móvel permite que as experiências sejam realizadas na zona de produção da Sysadvance, um local mais ventilado.

5.2.4 Medições e Aquisição



Figura 14 - Sensor de Pressão (esquerda) e programa de aquisição de pressões em LabView (direita).

Além dos componentes essenciais, a unidade foi apetrechada com caudalímetros (da empresa SMC, série PFM) e de sensores de pressão (também da SMC). O sistema foi concebido de forma a permitir a aquisição de pressões nas colunas, no tanque de mistura e no de retro-enchimento ao longo do ciclo de trabalho da unidade (Figura 14). A aquisição é intermediada pelo software *Labview* da National Instruments, com um programa desenvolvido no decurso da dissertação. Os caudais são medidos pelo operador.

5.2.5 Sistema de Análise – Espectrómetro de Massa

A composição das correntes de entrada e de saída da unidade experimental foram analisadas por espectrometria de massa. Este equipamento foi recentemente adquirido pela empresa, sendo uma das primeiras aplicações a sua integração na unidade experimental de purificação.



Figura 15 - Espectrómetro de Massa da AMETEK

O espectrómetro de massa (MS) é da marca AMETEK, modelo ProLine DM100M (Figura 15), e é essencialmente voltado para aplicações industriais, diferindo por isso dos habituais espectrómetros de laboratório. Graças ao sistema de controlo da pressão de aquisição, este MS permite trabalhar em gamas de pressão mais elevadas.

A aquisição de dados e controlo do equipamento faz-se de duas formas: por controlo do processador embutido no equipamento e por intermédio do software específico do MS e que permite diversos modos de tratar os dados obtidos. Para que o espectrómetro de massa funcione sem problemas, é necessário calibrá-lo alimentando uma mistura de composição conhecida. Com este equipamento são analisadas as composições das correntes de entrada e de saída, para controlar a qualidade da separação realizada.

5.2.6 Válvulas

Foram instalados diversos tipos de válvulas na unidade experimental. As válvulas de agulha instaladas na purga (VA01) e à saída da unidade (VA02) são da marca DK-LOK. São válvulas

micrométricas com um parafuso de Vernier. Estas válvulas foram escolhidas pois além da sua sensibilidade são também bidireccionais, ou seja, são independentes da direcção do fluido. Isto é particularmente importante para a corrente de purga.

A unidade de PSA possui também oito 8 válvulas solenóides (actuadas electricamente) da empresa KV, do grupo Parker. São estas válvulas que permitem o funcionamento cíclico do PSA. Antes da sua utilização na unidade experimental foi assegurado que as válvulas, quando fechadas, vedam totalmente o fluxo do fluido em ambas as direcções. A Figura 16 mostra os dois tipos de válvulas referidos anteriormente.

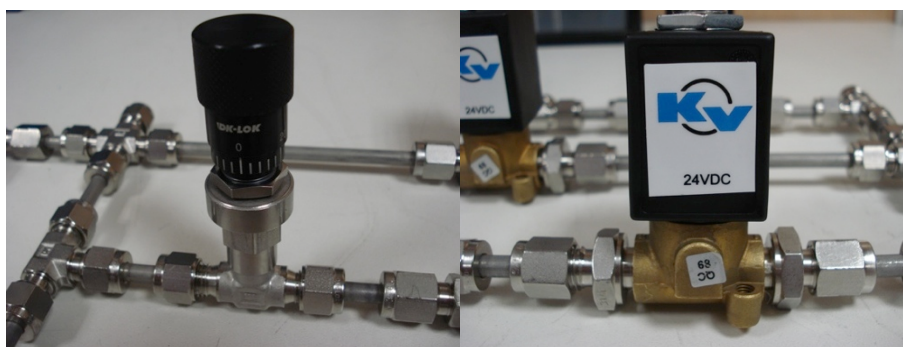


Figura 16 - Válvula de agulha da DK-LOK (esquerda) e válvula solenoide da Parker (direita).

5.2.7 Ciclo

Tendo em conta que o PSA opera em contínuo, tornou-se necessário definir um ciclo envolvendo as duas colunas da unidade. O ciclo utilizado para esta separação tem como base o ciclo de Skarstrom (pressurização, produção, despressurização e dessorção) ao qual são acrescentadas mais duas etapas: a igualização de pressão e o retro-enchimento (ou backfill). A evolução do ciclo faz-se pelo jogo simples de abertura e fecho alternados das 8 válvulas solenóides

Descreve-se de seguida os acontecimentos de cada uma das etapas, com base no diagrama processual no Anexo 2 e na Tabela 7.

5.2.7.1 Produção

Durante o decorrer da adsorção, a fase gasosa que está antes da frente de concentração que avança pela coluna é de composição próxima à composição da alimentação. No entanto, o gás presente imediatamente a seguir à frente de concentração vai sendo progressivamente enriquecido em metano, pois o dióxido de carbono e o azoto estão a ser adsorvido. Esta corrente rica em metano sai do topo da coluna que está a produzir. A corrente está a uma pressão mais baixa que a de alimentação e uma fracção desta é armazenada no tanque de retro-enchimento. O resto da corrente é utilizada para purgar a outra coluna que se encontra a dessorver. A etapa de produção é habitualmente a mais longa de todo o ciclo.

Quando a Coluna B01 está nesta etapa a válvula K00 está aberta para deixar passar a corrente de alimentação. A válvula K06 abre também para que o produto saia da unidade. Quando a produção está a acontecer na Coluna B02 são as válvulas K01 e K07 que desempenham essas funções.

5.2.7.2 Igualização

A adsorção é interrompida na coluna que está a produzir e a frente de concentração é impossibilitada de sair do leito. Assim, evita-se a contaminação da corrente de saída com dióxido de carbono e azoto.

Há várias formas de realizar a igualização, conjugando as correntes de topo e da base. Neste caso a igualização é feita topo-a-topo e base-a-base, ou seja, as colunas são ligadas tanto pelo topo como pela base, fazendo com que sejam utilizadas duas correntes da coluna que esteve anteriormente a produzir para pressurizar parcialmente a coluna que se encontrava a dessorver e a despressurizar. Para uma pressão de alimentação de 6 bar, a pressão atingida durante a igualização em ambas as colunas ronda os 3 bar. As vantagens da integração no ciclo da etapa de igualização tornam-se evidentes: menor consumo da corrente de alimentação na próxima etapa de produção, do qual advém um menor consumo energético.

Na prática a igualização faz-se garantindo a abertura das válvulas K02 e K05 com todas as outras encerradas. O tempo de igualização da pressão é, normalmente, curto para não perturbar em demasia o equilíbrio dos leitos - apenas se quer garantir a igualdade aproximada das pressões.

5.2.7.3 Despressurização e Dessorção

A despressurização e a dessorção ocorrem em simultâneo, após a igualização das pressões e em paralelo com com a pressurização e produção da outra coluna emparelhada.

A coluna que passa por esta etapa é despressurizada totalmente, fomentando a regeneração do leito pela saída de uma parte significativa do dióxido de carbono que se encontrava adsorvido no CMS. A despressurização dá-se do topo para a base até que se atinja a pressão atmosférica.

Para a coluna B01 ser despressurizada a válvula K03 terá que estar aberta. No caso da coluna B02 essa válvula é a K04.

Para garantir uma regeneração do adsorvente mais eficaz faz-se a purga da coluna que está a dessorver. A purga não é mais do que a utilização de uma corrente enriquecida em produto (que não foi para o tanque de produto) que passa em contra-corrente pela coluna que está a dessorver. É possível ajustar o caudal de purga através da válvula de agulha VA01 e este é uma variável importante do sistema de PSA e deve ser otimizada.

Tabela 7 - Esquema do Ciclo aplicado no PSA (Sequência: da direita para a esquerda e de cima para baixo). A verde estão assinalados os trajectos do gás dentro do sistema em cada uma das etapas.

Coluna B01	Coluna B02	Coluna B01	Coluna B02	Coluna B01	Coluna B02
Igalização		Retro-enchimento	Purga, Dessorção e Despressurização	Pressurização e Produção	Purga, Dessorção e Despressurização
Igalização		Purga, Dessorção e Despressurização	Retro-Enchimento	Purga, Dessorção e Despressurização	Pressurização e Produção

5.2.7.4 Retro-enchimento (Backfill)

A corrente de saída após a etapa de produção de cada uma das colunas, ou seja, o produto, é retida num tanque de produto (ou tanque de retro-enchimento). Contudo, durante esta etapa, há uma fracção deste volume que é alimentada à coluna que será pressurizada em seguida. Esta corrente é introduzida em contra-corrente no topo da coluna a pressurizar e, apesar de ser semelhante ao que se passa durante a igualização, o objectivo principal da introdução desta etapa é assegurar a pureza do processo de PSA.

A quantidade de produto retro-alimentada à coluna é adsorvida em primeiro lugar, retardando a adsorção da mistura de alimentação que será introduzida em seguida.

Para que se consiga realizar esta etapa é necessário incluir no ramal antes do tanque de produto uma válvula anti-retorno (VR04) e abrir para a coluna B01 a válvula K06 e para a coluna B02 a válvula K07.

5.2.7.5 Pressurização e Produção

A pressurização ocorre após as etapas de igualização de pressão e de backfill com o objectivo de elevar a pressão na coluna que irá produzir o metano até aos valores da mistura alimentada. Tendo em conta os passos prévios, a quantidade de mistura a alimentar para atingir a pressão pretendida é mais reduzida.

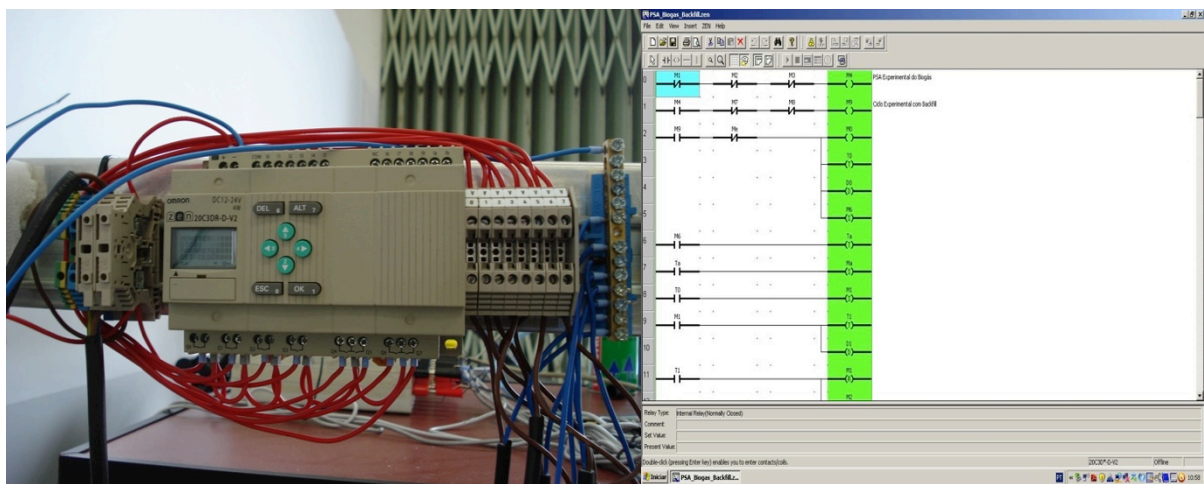


Figura 17 - PLC da OMRON (esquerda) e respectivo software (direita).

Com o intermédio do PLC da OMRON ZEN 20C3DR-D-V2 é possível ao operador alterar facilmente os tempos de cada um dos passos. Antes, contudo, é necessário fazer uma programação lógica básica com o intermédio software que vem com o controlador. Este programa dita quais as válvulas que abrem ou fecham numa determinada etapa do ciclo e o respectivo tempo de abertura ou fecho (Figura 17).

6 Resultados e Discussão

O arranque experimental da unidade ocorreu conforme esperado. As experiências decorreram num ambiente seguro: o biometano produzido e a pequena quantidade existente na despressurização foram queimados com sucesso em local arejado.

O programa de aquisição de pressões permitiu controlar a dinâmica do sistema ao longo das diferentes experiências. Na Figura 18 são visíveis os momentos de pressurização/despressurização e de igualização do ciclo. As colunas apresentam simetria de pressões.

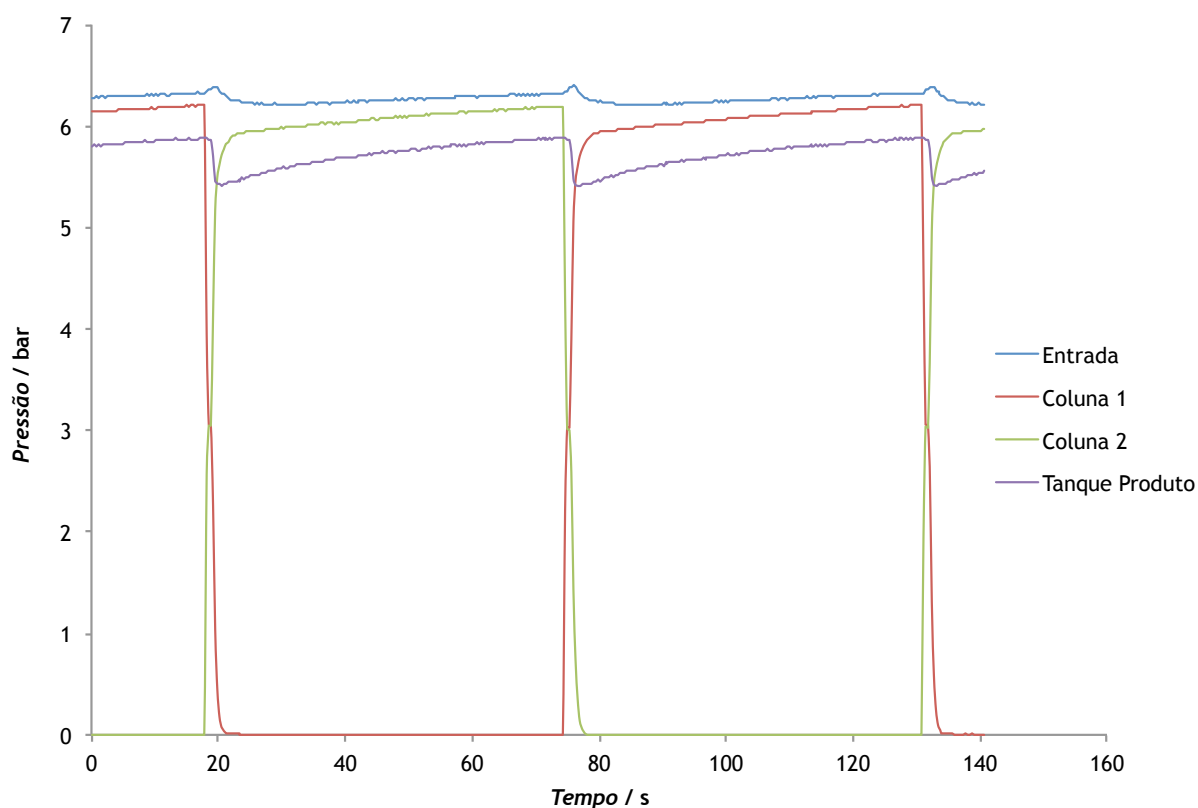


Figura 18 - Histórico de pressões num ciclo com etapa de produção de 50 s, igualização 1 s, e retroalimentação 0,5 s.

Esta primeira abordagem ao problema da separação de $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ foi feita com base no conhecimento técnico da Sysadvance, SA.

Pretendeu-se estudar o comportamento do adsorvente para dois tipos de alimentação com aproximadamente 70 % e 50 % de metano, respectivamente. A composição restante é constituída por dióxido de carbono e uma pequena quantidade de azoto.

Tabela 8 - Ensaios realizados na unidade experimental de purificação de biogás.

Ensaio	Caudal Total	Pressões				Tempo Produção ¹	Caudais			Composição Saída	
		Entrada	Colunas	Retro. Alta	Retro. Baixa		Purga	Retro.	Produto	CH ₄	CO ₂
	L/min	bar	bar	bar	bar	s	L/min	L/min	L/min	%	%
1*	7,24	6,50	6,20	6,00	5,60	40	0,30	6,0	3,3	0,96	0,04
2*	7,31	6,49	6,19	6,02	5,65	50	0,30	5,9	3,2	0,95	0,05
3*	7,39	6,52	6,21	6,05	5,70	60	0,30	6,0	3,2	0,94	0,06
4*	7,39	6,64	6,40	6,07	5,70	40	0,30	6,1	2,6	0,96	0,04
5*	7,46	6,51	6,20	4,39	4,15	40	0,30	5,9	4,0	0,95	0,05
6*	9,58	6,45	6,00	4,58	4,37	40	0,80	5,9	4,1	0,98	0,02
7*	9,50	6,50	5,80	4,30	4,96	50	0,80	7,1	4,1	0,98	0,02
8*	7,46	6,70	6,42	6,00	5,65	40	0,10	6,2	3,9	0,93	0,08
9*	7,31	6,20	5,82	5,60	5,20	40	0,50	5,7	3,3	0,97	0,03
10*	7,54	6,63	6,33	5,60	5,11	40	0,30	5,3	3,4	0,98	0,02
11*	7,69	6,80	6,55	5,50	5,15	40	0,30	4,7	3,4	0,99	0,01
12**	6,67	6,72	6,35	6,08	5,60	50	0,30	4,5	2,4	0,91	0,09
13**	6,82	6,80	6,50	6,15	5,70	60	0,30	4,4	2,4	0,89	0,11
14**	6,75	6,83	6,50	6,18	5,79	40	0,30	4,6	2,5	0,93	0,07

¹Em todos os ensaios: tempo de retro-enchimento 0,5 s, tempo de igualização 1 s

*Os ensaios 1 a 11 têm uma composição de alimentação de 70 % em CH₄, 27 % de CO₂ e 3 % de N₂

**Os ensaios 12 a 14 têm uma composição de alimentação de 50 % em CH₄, 45 % de CO₂ e 5 % de N₂

A Tabela 8 contém o resumo dos ensaios realizados no arranque experimental da unidade. Nesta fase inicial, foi estudada a influência dos tempos da etapa de produção na pureza e recuperação do processo para as duas diferentes composições. Foi também estudada para a alimentação mais rica em metano o efeito da restrição dos caudais de purga e de produto. Ao longo de todos os ensaios os tempos das etapas de retro-enchimento e de igualização foram mantidos constantes, sendo respectivamente de 0,5 s e de 1 s.

Apesar do sinal correspondente ao N₂ ter sido detectado no espectro, a sua composição foi sempre inferior a 0,005 % e portanto o seu valor não era apresentado no *software* do espectrómetro de massa. Isto indica que o adsorvente escolhido apresenta uma selectividade significativa para o azoto. O facto da concentração de azoto na alimentação ser reduzida pode também ter contribuído para este facto.

A estabilização do sistema após as perturbações induzidas foi relativamente rápida (cerca de 15 minutos). Após atingida a estabilidade não existiram flutuações nas concentrações de CH₄ e de CO₂ à saída.

A Tabela 9 apresentada de seguida contém os valores calculados de recuperação e produtividade para todos os ensaios realizados.

Tabela 9 - Valores calculados de recuperação e de produtividade.

Ensaio	Recuperação	Produtividade
	%	L CH ₄ /(h·kg)
1	65,2	403,0
2	63,7	399,4
3	63,4	398,0
4	51,7	324,4
5	77,2	491,4
6	60,6	504,8
7	61,0	502,6
8	73,7	476,4
9	64,2	409,0
10	63,9	413,1
11	63,6	416,7
12	72,5	298,7
13	69,4	292,5
14	74,2	305,8

O primeiro parâmetro a ser analisado foi a influência do tempo da etapa de produção na pureza e recuperação do biometano produzido. Conforme é visível nos gráficos das Figuras 19 e 20 o aumento do tempo da etapa de produção provoca uma diminuição da recuperação e da pureza. Este raciocínio é válido quer para os ensaios onde a mistura de alimentação tem cerca de 70 % de metano, quer nos ensaios onde a composição é de 50 %.

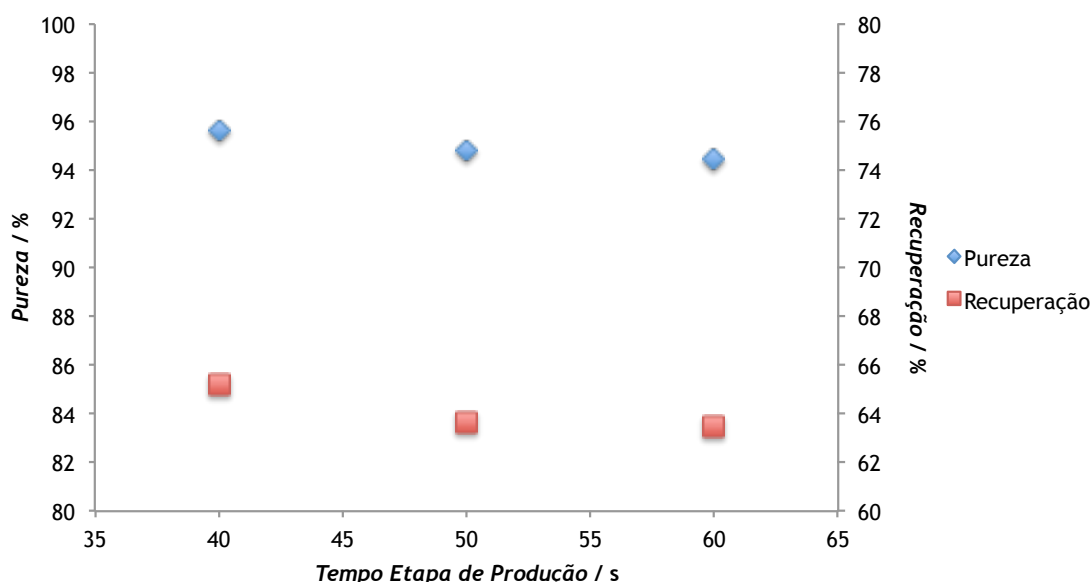


Figura 19 - Influência do tempo da etapa de produção na pureza do produto e recuperação do metano para uma composição de alimentação de 70% em metano (ensaios 1, 2 e 3)

Este facto, fornece um indicador importante para o ajuste do comportamento de uma unidade PSA para purificação de biogás a operar em condições reais. No caso de um aterro

onde a composição de metano no biogás apresenta habitualmente oscilações de 10 %, a unidade poderá diminuir o tempo da etapa de produção de forma a dar resposta à perturbação.

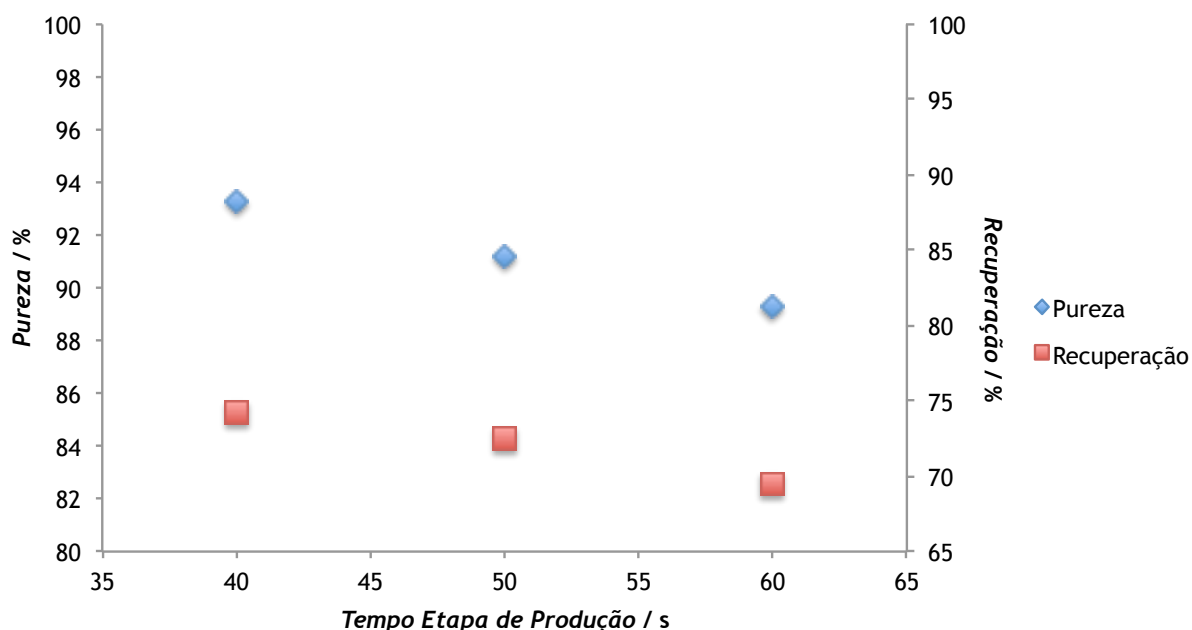


Figura 20 - Influência do tempo da etapa de produção do produto e recuperação do metano para uma composição de alimentação de 50% em metano (ensaios representados 12, 13 e 14).

Pelos ensaios 1, 4 e 5 é possível perceber, conforme seria esperado, que diminuindo o caudal de biometano produzido, a pureza do produto será maior, mas a recuperação diminuirá consideravelmente.

A recuperação (Equação 1) é um factor chave neste tipo de processo. A recuperação é definida como:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{Quantidade de metano na corrente de biogás}}{\text{Quantidade de metano recuperado no produto}} \times 100 \quad (1)$$

Recuperações altas asseguram a viabilidade económica e ambiental do processo pois implicam que o metano alimentado está a sair do sistema pela corrente de produto. Recuperações mais baixas implicam que a corrente de despressurização tem demasiado metano. Foi visível, durante o decorrer das experiências que, a porção inicial da corrente de despressurização continha algum metano (a intensidade da chama do queimador aumentava nos primeiros segundos). Num ambiente real, uma possível solução seria reencaminhar a pequena fracção de metano que segue nos instantes iniciais da etapa de despressurização para a corrente de alimentação de um motor de cogeração já existente na unidade de aproveitamento de biogás.

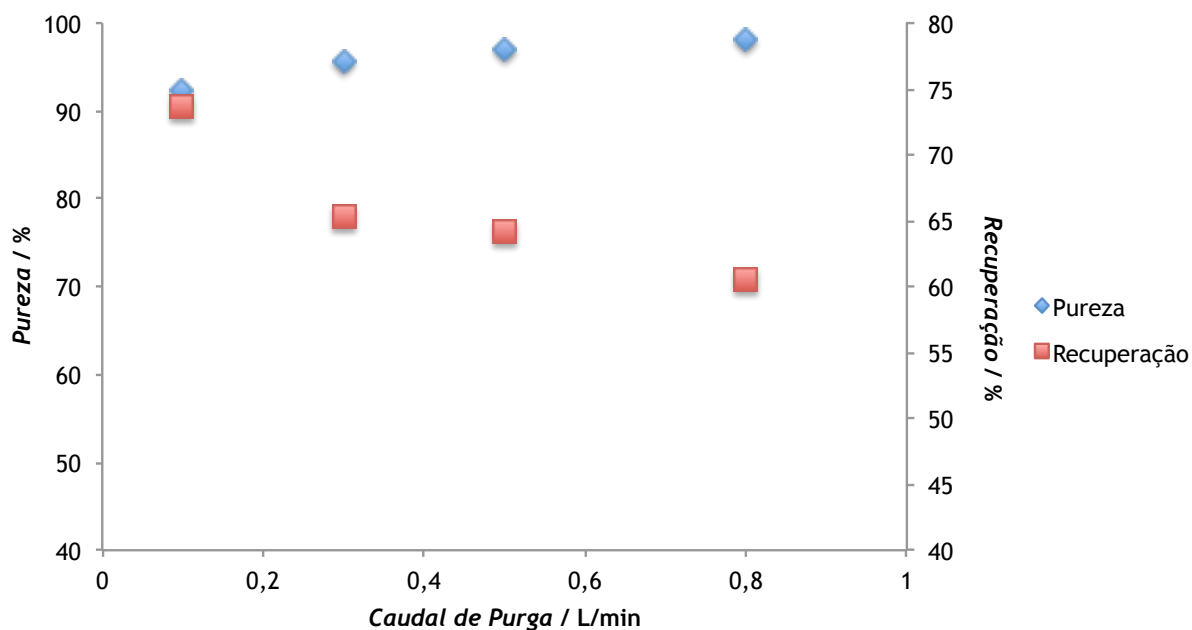


Figura 21 - Influência do caudal de purga na pureza e recuperação do processo com uma composição de alimentação de 70% em metano (ensaios 1, 6, 8 e 9).

A purga é também um factor chave para melhorar a separação. Contudo, os ajustes ao caudal de purga devem ser de baixa amplitude. O sistema é muito sensível a esta variável. A Figura 21 mostra que o aumento do caudal de purga aumenta a pureza do produto porque a regeneração das colunas é mais eficiente. No entanto, pela tendência observada na Figura 21 prevê-se que o caudal de purga óptimo se situe ligeiramente acima dos 0,8 L/min, já que um aumento adicional causará também um avanço mais rápido da frente de CO₂ na coluna pressurizada e consequente contaminação do produto. Além disso, o ajustamento da purga deve também resultar de um compromisso entre pureza e recuperação, uma vez que ao aumentar o caudal de purga, diminui o caudal de produto.

O objectivo a nível de pureza é obter um biometano com mais de 95 % de metano. Este objectivo foi conseguido para uma concentração de alimentação de 70 % em CH₄ mas não quando a alimentação é apenas de 50 %.

A produtividade é também uma variável importante no dimensionamento de unidades de PSA, pois permite saber qual a massa necessária para purificar um determinado caudal. Nesta primeira abordagem à purificação de biogás, o adsorvente utilizado atingiu uma produtividade máxima de cerca de 500 L de CH₄/(h·kg) para purezas da ordem de 98 % de CH₄.

Com este valor de produtividade, seriam necessários cerca de 600 kg de adsorvente para tratar uma corrente de 300 m³/h de biogás. Para suportar esta massa de adsorvente seriam necessárias três estruturas equivalentes ao gerador N 250 da Sysadvance. O uso de três

unidades de PSA permitiria também redundância de equipamentos para poder realizar possíveis manutenções sem interromper a purificação do biogás.

Este valor, quando comparado com outros CMS é mais elevado [23]. Isto indica que este adsorvente tem um potencial elevado para realizar esta separação.

7 Conclusões

A produção e utilização do biogás está em franco desenvolvimento em toda a Europa e Portugal não é excepção. O biometano, obtido a partir do biogás após limpeza e purificação deste, pode ser utilizado em todas as aplicações em que actualmente se usa o gás natural.

A tecnologia de Adsorção com Modulação de Pressão apresenta diversas vantagens na purificação do biogás, nomeadamente a sua versatilidade, eficiência e custo. Adapta-se facilmente a fontes de biogás com diferentes composições, podendo produzir correntes de metano de elevada pureza.

Foi projectada e construída uma unidade laboratorial de PSA para a purificação de biogás para produção de biometano. Os primeiros ensaios realizados na unidade, com um adsorvente CMS-X e uma mistura constituída por CH_4 , CO_2 N_2 , originaram, para os melhores ensaios, correntes de produto com uma concentração em metano superior a 95 % e uma recuperação ca. 80 %.

Com base neste estudo, a empresa Sysadvance decidiu avançar com a construção e optimização de uma unidade de PSA para produção de biometano a partir de biogás.

8 Avaliação do trabalho realizado

8.1 Objectivos Realizados

No decorrer desta dissertação em ambiente académico foram levadas a cabo as seguintes tarefas e objectivos:

- Elaboração de um estudo do mercado em torno do biogás, com especial ênfase para a situação europeia;
- Levantamento do estado da arte das tecnologias existentes para a purificação do biogás;
- Projecto de uma unidade experimental de purificação de biogás por PSA
- Construção da unidade experimental de purificação de biogás por PSA
- Arranque experimental da unidade experimental de purificação de biogás por PSA

8.2 Limitações e Trabalho Futuro

As experiências realizadas no âmbito desta dissertação são ainda escassas para caracterizar totalmente o processo de purificação de biogás desenvolvido. Futuramente terão que ser repetidos os ensaios realizados nas condições testadas, e explorar ainda mais os parâmetros-chave que influenciam a separação estudada.

Depois de caracterizado o comportamento da unidade experimental, o projecto de uma unidade piloto é o passo seguinte. A unidade piloto permitirá à empresa testar a solução em condições reais e definir em concreto a proposta de valor associada a esta tecnologia. No final desta etapa, os dados serão suficientes para fazer o aumento de escala definitivo, ou seja, o produto final.

Durante esta tese foi também iniciado o desenvolvimento de um simulador em *Aspen Adsorption* (software disponível nos recursos informáticos da FEUP) do processo de purificação de biogás por PSA. O funcionamento deste simulador está dependente do desenvolvimento do estudo e desenvolvimento de modelos que caracterizem a cinética do adsorvente utilizado.

9 Referências

- [1] Deublein, D. *Biogas from Waste and Renewable Resources - An Introduction*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2010.
- [2] Knaebel, K.S.; Reinhold, Reinhold. Landfill gas: From rubbish to resource. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 9, 87-94 (2003).
- [3] Relatório do Estado do Ambiente 2009. Agência Portuguesa do Ambiente, Amadora, 2010.
- [4] Biogas Barometer. EurObserv'ER 2010, Brussels, 2010.
- [5] Huguen, P. Perspectives for a European standard on biomethane: a Biogasmax proposal. Biogasmax, Lille, 2010.
- [6] Estudio de viabilidad de sistemas de purificación y aprovechamiento de biogás. PSE Probiogas, Madrid, 2010.
- [7] *Península Gás*. Disponível em: <http://www.peninsulagas.com>. Acedido em Maio de 2011.
- [8] Petersson, A; Wellinger, A. Biogas upgrading technologies - developments and innovations, IEA Bioenergy, Lille, 2007.
- [9] Energias Renováveis - Estatísticas Rápidas: Novembro 2010. Direcção Geral de Energia e Geologia, Lisboa, 2010.
- [10] Doble, C. Barriers to Renewable Heat: Analysis of biogas options. Enviro Consulting Limited, London, 2008.
- [11] *Capstone Microturbines*. Disponível: <http://www.capstoneturbine.com>. Acedido em Abril de 2011.
- [12] Zinn, E. Guidelines on technical, economical, and legal aspects of grid injection and possible strategies for different local conditions. Biogasmax, Lille, 2010.
- [13] Biogasmax 2006/2010 - The Synthesis. Biogasmax, Lille, 2010.
- [14] How to profit from biogas market developments. Global Intelligence Alliance, Chicago, 2010.
- [15] Smyth, B. M. *et al.*, Can grass biomethane be an economically viable biofuel for the farmer and the consumer? *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010.
- [16] Moreira, N. *et al.* Produção de Biometano - o gás natural renovável. *Renováveis Magazine*, 4, 60-64 (2010).

- [17] *Applied Filter Technology*. Disponível em: <http://appliedfiltertechnology.com/>. Acedido em Abril de 2011.
- [18] Hullu, J. *et al.* Comparing different biogas upgrading techniques. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 2008.
- [19] Abatzoglou, N.; Boivin, S. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 3, 42-71 (2009).
- [20] Ruthven, D. M. *et al.* *Pressure swing adsorption*. VCH Publishers, New York, 1994.
- [21] Cavenati, S. *et al.* Separation of CH₄/CO₂/N₂ mixtures by layered pressure swing adsorption for upgrade of natural gas. *Chemical Engineering Science*, 61, 3893-3906 (2006).
- [22] Babicki, M.; E Hall, A. PSA technology hits the fast lane. Disponível em: <http://www.chemicalprocessing.com/articles/2003/322.html>. Acedido em Abril de 2011.
- [23] Spoorthi, G. *et al.* Process intensification in PSA processes for upgrading synthetic landfill and lean natural gases. *Adsorption-Journal of the International Adsorption Society*, 17, 121-133 (2011).
- [24] Yang, R. T. *Gas separation by adsorption processes*. Imperial College Press, London, 1997.

Anexo 1 Porosimetria de Mercúrio

Apresenta-se de seguida a análise por porosimetria de mercúrio realizada no Laboratório de Granulometria do Instituto Pedro Nunes.

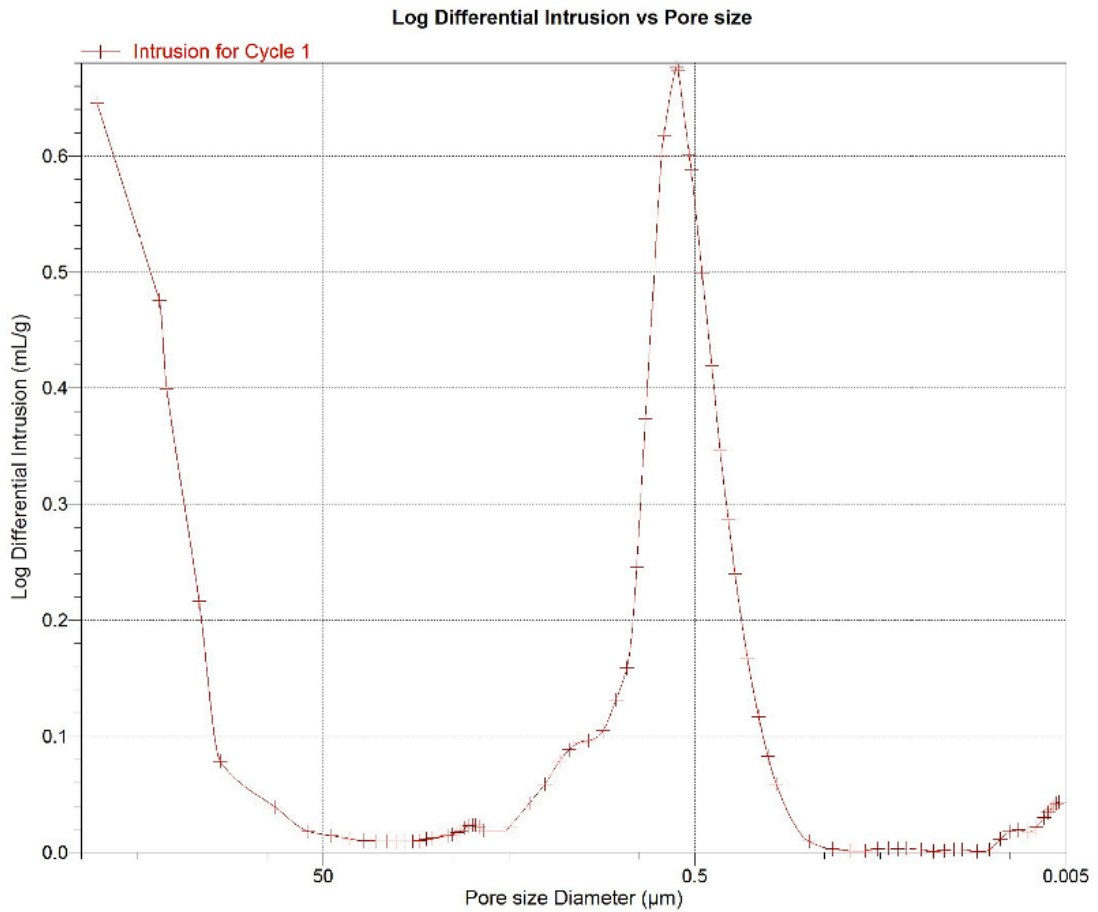


Figura 22 - Distribuição do tamanho dos macroporos obtida por porosimetria de mercúrio

Anexo 2 Diagrama Processual

Apresenta-se o diagrama processual da unidade experimental construída e a respectiva legenda.

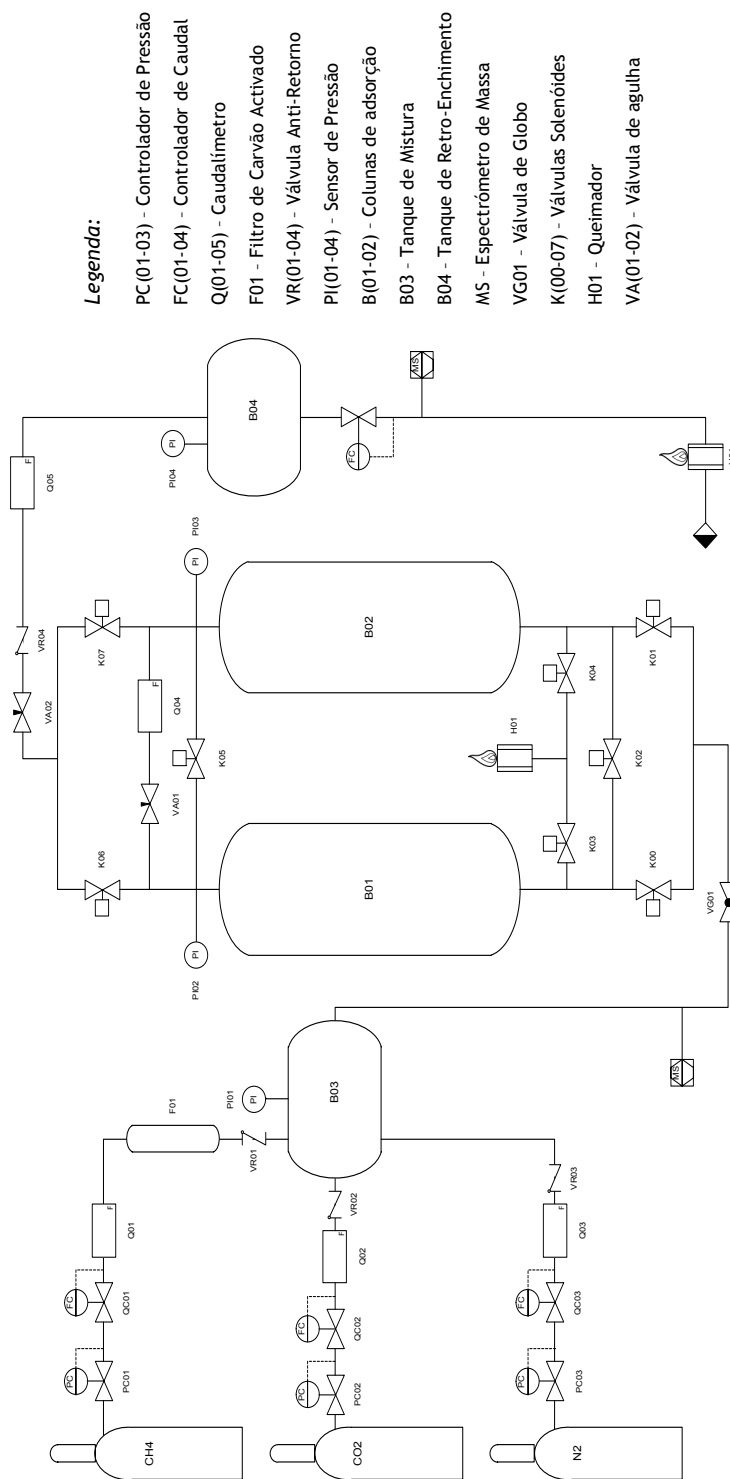


Figura 23 - Diagrama Processual da Unidade Experimental de PSA

Anexo 3 Diagrama de Explosividade

Apresenta-se de seguida o diagrama de explosividade do metano. Às siglas UEL e LEL correspondem, respectivamente, as composições de metano no Limite Superior de Explosividade e no Limite Inferior de Explosividade.

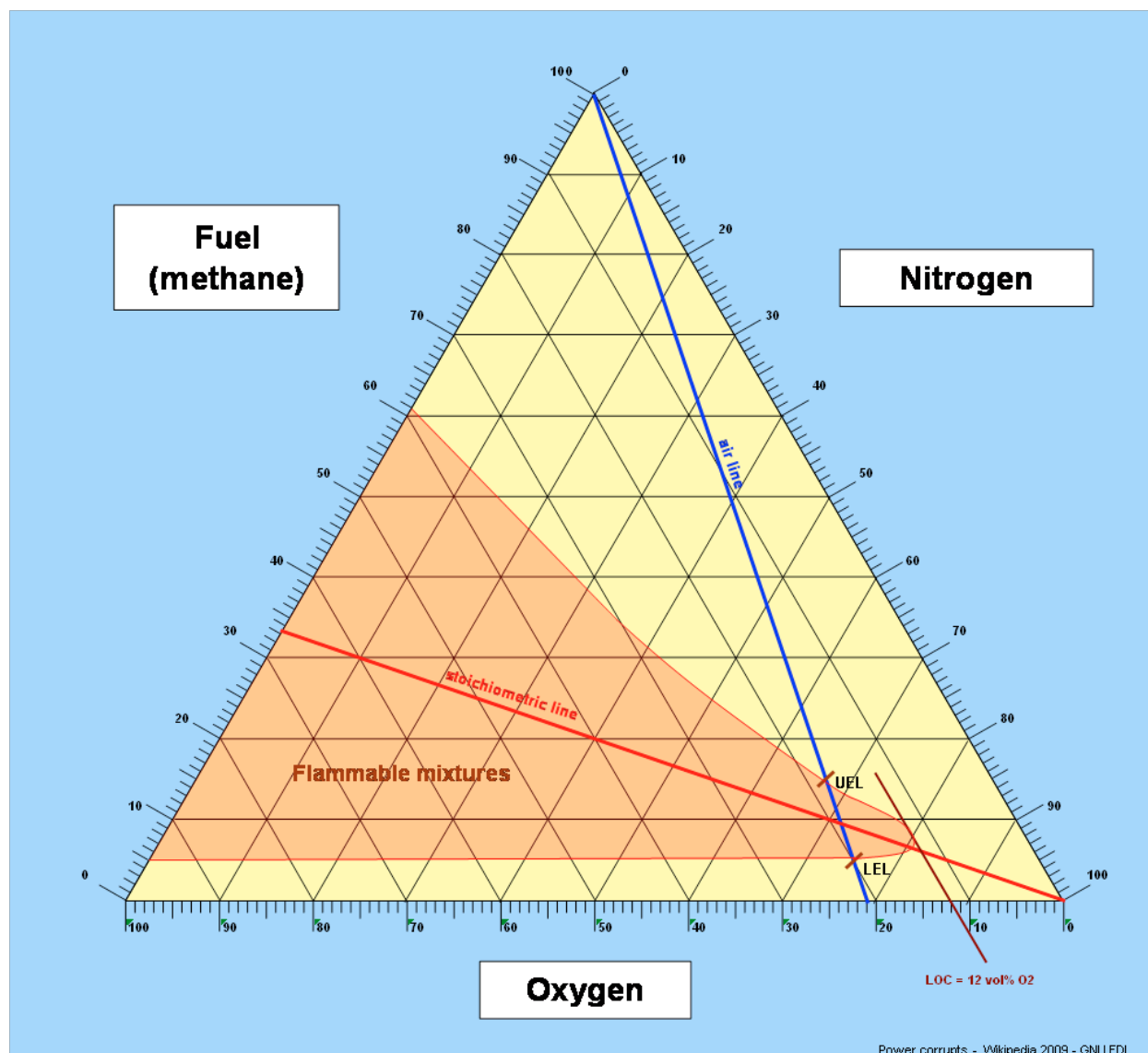


Figura 24 - Diagrama de Explosividade do metano