

Seletividade de adsorventes comerciais na remoção de H₂S de Biogás

Selectivity of commercial adsorbents in the removal of H₂S from Biogas

RESUMO

Tais Campagnaro

taiscampagnaro@alunos.utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Eduardo Ziglioli

eduardo.ziglioli@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Laercio Frare

laercio@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

Ilton José Baraldi

baraldi@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, Paraná, Brasil

O biogás é uma fonte de energia produzida através de tratamento primário de efluentes, é uma alternativa para as energias renováveis porque não é dependente de fatores climáticos e possui como principal vantagem poder ser armazenado por um período de tempo. Porém, apresenta em sua composição H₂S, que quando sofre combustão libera dióxido de enxofre para a atmosfera. Portanto, para remover H₂S da produção de biogás, a adsorção é uma alternativa, necessitando apenas de materiais que sejam seletivos ao H₂S. Diante disso, efetuou-se o estudo da seletividade de adsorção do H₂S em relação ao metano dos adsorventes carvão ativo e o adsorvente comercial MN200 (Purolite®). As amostras foram analisadas injetando-se 250 µL de amostra em cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (GC-TCD). Tanto o carvão ativo quanto o adsorvente comercial adsorveram o H₂S, porém o adsorvente MN200 adsorveu menor quantidade de CH₄ que o carvão, mostrando sua especificidade ao H₂S. Sendo assim, o adsorvente comercial MN200 (Purolite®) é mais seletivo na adsorção de H₂S de uma corrente de biogás quando comparado com o carvão ativo, sendo mais eficiente para a finalidade de purificação do biogás.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção. Purificação. Ácido sulfídrico.

ABSTRACT

Biogas is a source of energy produced through primary effluent treatment, is an alternative to renewable energy because it is not dependent on climate factors and has the main advantage that it can be stored for a period. However, it has in its composition H₂S, whose combustion releases sulfur dioxide into the atmosphere. Therefore, to remove H₂S from biogas production, adsorption is an alternative, requiring only materials that are selective for H₂S. Therefore, the adsorption selectivity of H₂S in relation to the methane of the activated carbon adsorbents and the commercial adsorbent MN200 (Purolite®) was studied. The samples were analyzed by injecting 250 µL of sample in a gas chromatograph with thermal conductivity detector (GC-TCD). Both active carbon and commercial adsorbent adsorbed H₂S, but adsorbent MN200 adsorbed less CH₄ than charcoal, showing its specificity to H₂S. Thus, the commercial MN200 adsorbent (Purolite®) is more selective in the adsorption of H₂S and CO₂ from a biogas stream when compared to active carbon, being more efficient for the purpose of biogas purification.

Recebido: 19 ago. 2019.

Aprovado: 01 out. 2019.

Direito autoral: Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.



KEYWORDS: Adsorption.Purification. Sulphidric gas.

INTRODUÇÃO

A qualidade de vida possui uma relação positiva com a taxa de consumo de energia per capita. Sendo assim, um pequeno incremento no uso de energia pode resultar em um aumento na qualidade de vida (PASTEN; SANTAMARINA, 2012). Porém, as fontes de energia predominante são as não renováveis (petróleo, carvão, gás natural, etc.), são esgotáveis e contribuem para a emissão de CO₂.

Uma possível mitigação do problema está em aumentar a participação das fontes de energias renováveis como: solar, eólica e hidroelétrica. A energia hidroelétrica tem impacto ambiental na construção de barragens e é dependente do ciclo da chuva, a energia eólica e solar também são intermitentes, dependendo da intensidade de vento e irradiação solar (CHANG; STARCHER, 2019).

Uma alternativa é o biogás, que pode ser produzido através do tratamento primário de efluentes, tanto na área urbana (esgoto doméstico e resíduo orgânico), como na área rural (dejetos de animais). A principal vantagem do biogás é que ele pode ser armazenado por um determinado período, sendo utilizado para produzir energia elétrica, complementando a intermitência das energias solar e eólica, formando os denominados *smart grids*.

Porém o biogás também produz impactos ambientais, pois possui em sua composição o gás sulfídrico (H₂S), que além de corroer metais, quando sofre combustão, forma óxidos de enxofre (SO_x). Para remover o H₂S em pequenas e médias unidades de produção de biogás, o processo de adsorção surge como uma alternativa viável, porém necessita-se encontrar materiais seletivos ao H₂S (DĄBROWSKI, 2001).

Diante disso, efetuou-se o estudo da seletividade de adsorção do H₂S em relação ao metano em carvão ativo (adsorvente usual) e no adsorvente comercial MN200 (Purolite®)

MATERIAIS E MÉTODOS

Utilizou-se os adsorventes carvão ativo (Dinâmica®) e MN200 (Purolite®), que foram secos em estufa à 105 °C até massa constante. 0,5 g de adsorvente seco foi adicionado em vial para cromatografia gasosa (CG) com 20 mL de capacidade, e os testes foram realizados em triplicatas, sendo três amostras para o carvão ativo e três amostras para MN200. Como amostra controle selecionou-se três vials vazios (sem adsorvente).

Os vials foram lacrados e conectados em bomba de vácuo até atingir pressão absoluta menor que 2 mBar, e em cada frasco adicionou-se biogás padrão cuja composição em (v/v) é 85,0% de CH₄, 10,0% de CO₂, 0,1% (1000 ppmv) de H₂S,

2,0% de O₂ e 2,9% de N₂. A adição do padrão foi feito com uma seringa até a pressão interna do vial se equilibrar com a pressão atmosférica, e os vials foram mantidos em ambiente a 25 °C por 16 horas, para garantir o equilíbrio termodinâmico.

As amostras foram analisadas injetando-se 250 µL de amostra em cromatógrafo gasoso com detector de condutividade térmica (GC-TCD) (Perkin Elmer, modelo Clarus 680), com coluna cromatográfica empacotada Plot Q, utilizando hélio como gás de arraste, trabalhando-se com 32 °C nos 3,5 minutos iniciais, seguido de rampa de aquecimento de 32 °C até 100 °C em uma taxa de aquecimento de 2 °C/min., permanecendo em 100 °C por mais dois minutos. Os resultados foram expressos em fração volumétrica ou molar dos componentes da mistura, e a amostra controle (sem adsorvente) foi considerada a condição inicial.

Para calcular a seletividade de adsorção para cada composto, utilizou-se a Eq. (1) que é derivado da equação proposta por Wu e Sircar (2016).

$$S_{jk} = \frac{(y_j^i - y_j^e) \cdot y_k^i}{(y_k^i - y_k^e) \cdot y_j^i} \quad (1)$$

Onde: S_{jk} é a seletividade de adsorção do componente j em relação ao componente k , y_j^i é a fração do componente j no início (controle), y_j^e é a fração do componente j após atingir o equilíbrio com os adsorventes, y_k^i é a fração do componente k no início (controle) e y_k^e é a fração do componente k após atingir o equilíbrio com os adsorventes.

Para comparar os resultados utilizou-se ANOVA e o teste de Tukey com $p < 0,05$.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados das análises cromatográficas encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição das amostras de biogás padrão

Compostos	Controle	Carvão ativo	MN200
CH ₄ (%v/v)	73,7 ± 3,4 ^a	64,3 ± 2,5 ^b	73,2 ± 3,3 ^a
CO ₂ (%v/v)	8,6 ± 0,4 ^a	3,2 ± 0,2 ^c	4,9 ± 0,3 ^b
H ₂ S (ppmv)	820 ± 24 ^a	0,0 ± 0,0 ^c	61 ± 3 ^b

M ± DP, n=3, teste de Tukey nas linhas ($p < 0,05$).

Fonte: Autoria própria (2019).

Observa-se que o H₂S foi totalmente adsorvido pelo carvão ativado enquanto no adsorvente MN200 restaram 61 ppm em equilíbrio na fase gasosa, verificando que o carvão ativado foi mais efetivo para reduzir o H₂S nas condições do ensaio. Considerando o volume de biogás tratado (20 mL) na concentração de 820 ppmv, e nas condições ambientes (1 atm e 25 °C), considerando a mistura um gás ideal, calcula-se que a quantidade de H₂S removida pelo carvão foi de 4,6 mg/g de carvão. Koonaphapdeelert et al. (2018) reportou adsorção na faixa de 46 a 76 mg/g de carvão, mostrando que os carvão teria capacidade de adsorver maior quantidade de H₂S.

Quando observamos a adsorção de CH_4 , o adsorvente MN200 praticamente não adsorveu este composto, apresentando concentração em equilíbrio estatisticamente igual ao controle, enquanto a composição de CH_4 em equilíbrio com o carvão ativo reduziu em 9,4%.

Na Tabela 2 temos os cálculos de seletividade de adsorção do H_2S em relação ao metano e do CO_2 em relação ao metano, que foram calculados de acordo com a Eq. (1).

Tabela 2 – Seletividade de adsorção de H_2S e CO_2 em relação ao CH_4

Seletividades	Carvão ativo	MN200
$S_{\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4}$	7,9	136,4
$S_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$	5,0	63,1

Fonte: Autoria própria (2019).

Comparando-se os dados de seletividade, observa-se que o adsorvente MN200 é muito mais seletivo ao H_2S (136,4), superior à sua seletividade em relação ao CO_2 (63,1), e também superior às seletividades apresentadas pelo carvão. Portanto o adsorvente MN200 é mais seletivo na purificação de biogás.

CONCLUSÕES

O adsorvente comercial MN200 (Purolite®) é mais seletivo na adsorção de H_2S e CO_2 de uma corrente de biogás quando comparado com o carvão ativo, sendo mais eficiente para a finalidade de purificação do biogás.

Quando observamos a capacidade de adsorção total o carvão ativo é mais eficiente, porém adsorve uma quantidade de CH_4 considerável, que acarretará em perdas do gás combustível durante o processo de purificação.

AGRADECIMENTOS

À UTFPR pela bolsa de Iniciação Científica e à disponibilização de infraestrutura de pesquisa, e à Purolite pelo fornecimento do adsorvente.

REFERÊNCIAS

CHANG, B.; STARCHER, K. Evaluation of wind and solar energy investments in Texas. **Renewable Energy**, v. 132, p. 1348–1359, 2019.

DĄBROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

KOONAPHAPDEELERT, S. et al. Low pressure biomethane gas adsorption by activated carbon. **Energy for Sustainable Development**, v. 43, p. 196–202, 2018.

PASTEN, C.; SANTAMARINA, J. C. Energy and quality of life. **Energy Policy**, v. 49, p. 468–476, 2012.

WU, C. W.; SIRCAR, S. Comments on binary and ternary gas adsorption selectivity.
Separation and Purification Technology, v. 170, p. 453–461, 2016.