

ESTUDO DA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS PARA USO ENERGÉTICO PELA ABSORÇÃO DE H₂S E CO₂

D. C. SCHIAVON MAIA^{1*}, R. R. NIKLEVICZ², E. EYNG², L. M. FRARE², M. L. GIMENES¹ e N. C. PEREIRA¹

¹Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

²Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Ambiental

*e-mail: djeine.cr@ig.com.br

RESUMO

O biogás contém pequenas quantidades de sulfeto de hidrogênio (H₂S), gás altamente tóxico e corrosivo. A combustão do H₂S junto com o biogás resulta na produção de dióxido de enxofre (SO₂) que causa severos problemas ambientais. Portanto, a dessulfurização deste gás é um pré-requisito para seu uso como fonte de energia. Além disto, para a utilização energética, o dióxido de carbono (CO₂) presente no biogás é considerado como inerte. O processo de purificação utilizado no presente trabalho é baseado na absorção química do H₂S por meio de uma reação de oxirredução promovida por Fe/EDTA em solução aquosa. Neste processo o enxofre obtido a partir do H₂S é oxidado à sua forma elementar mais estável, de fácil remoção. Além disto, promove-se a regeneração do Fe/EDTA em condições de temperatura e pressão ambientes pela a injeção de ar atmosférico. Embora o Fe/EDTA seja seletivo ao H₂S, ocorre também a absorção física de dióxido de carbono na solução comercial por essa ser aquosa. Para avaliar a influência da remoção de H₂S e CO₂ do biogás foram variadas a concentração de Fe/EDTA na solução e a relação entre a vazão de líquido e gás (L/G) por meio de um planejamento experimental utilizando a metodologia do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR). A partir da análise dos resultados obtidos, pode-se comprovar que a eficiência de remoção de H₂S é influenciada, significativamente pelas duas variáveis investigadas e a remoção do CO₂ é unicamente dependente da relação L/G.

1 INTRODUÇÃO

A grande participação das fontes não renováveis na oferta mundial de energia coloca a sociedade diante de um desafio: a busca por fontes alternativas. Isso não pode demorar a ocorrer, sob o risco de o mundo, literalmente, entrar em colapso, pelo menos se for mantida a atual matriz energética, na qual o petróleo tem uma importância vital (MAGALHÃES et al., 2004).

O biogás é produzido por via anaeróbia da digestão de materiais orgânicos, tais como

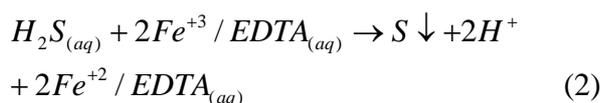
biomassa, lixo biodegradável, esgotos ou resíduos sólidos urbanos (SIGOT et al., 2014). Devido ao seu alto teor de metano, o biogás pode ser utilizado como um combustível para gerar eletricidade (KÁRÁSZOVÁ et al., 2012).

Frequentemente, as plantas de biogás são capazes de atingir sustentabilidade energética, utilizando o gás que produzem em suas próprias instalações (NUTIU, 2014).

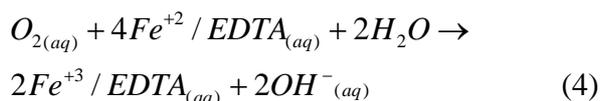
O biogás consiste, principalmente, de CH₄ e CO₂. Outros componentes em menores quantidades podem estar presentes no biogás,

como o vapor de água (H₂O), sulfeto de hidrogênio (H₂S), amônia (NH₃), oxigênio (O₂), monóxido de carbono (CO) e nitrogênio (N₂) (RYCKEBOSCH, DROUILLON e VERVAEREN, 2011). O CO₂ atua como um diluente no biogás (HINTON e STONE, 2014) e a remoção extra, mesmo que parcial, do dióxido de carbono aumenta, significativamente, seu poder calorífico. A presença do H₂S é extremamente indesejável devido ao seu efeito corrosivo nos queimadores e à formação de SO₂ decorrente do processo de combustão que causa severos problemas ambientais, como a chuva ácida. Portanto, a dessulfurização do biogás é um pré-requisito para o seu uso como fonte de energia (MAAT, HOGENDOORNB e VERSTEEG, 2005).

A purificação do biogás tem atraído uma grande atenção da comunidade científica (KÁRÁSZOVÁ et al., 2012). O H₂S pode ser removido de correntes gasosas pelo contato com soluções aquosas de Fe/EDTA. Segundo Wubs e Beenackers (1993), a absorção de H₂S é representada pelas Equações 1 e 2.



O composto Fe⁺²/EDTA é regenerado para a forma férrica pela oxidação da solução com o oxigênio, conforme as Equações 3 e 4.



Xiao et al. (2014), estudou a remoção de CO₂ a partir do biogás pelo sistema de lavagem com água. Foram analisados vários

parâmetros, incluindo a razão líquido/gás, a pressão, a temperatura e o teor de CO₂. Os resultados indicam que a taxa de remoção de CO₂ aumentou de 34,6% a 94,2% quando a razão líquido/gás aumentou de 0,14 para 0,50. A taxa de remoção de CO₂ pode chegar de 24,4% a 83,2% quando o teor de CO₂ no gás era entre 25% e 45%. Após a absorção, o menor teor de dióxido de carbono foi de 2,6% em 1,2 MPa com vazões de 400 L.h⁻¹ para o gás e 200 L.h⁻¹ para a água.

Schiavon Maia et al. (2015), avaliaram a purificação do biogás em batelada com um volume de 250 mL de Fe/EDTA, sintetizado em laboratório. Foram utilizadas concentrações de 0,02 e 0,04 mol.L⁻¹ na coluna de absorção química com a passagem de 250 mL.min⁻¹ de biogás. Os resultados de remoção de H₂S indicaram que a concentração da solução de Fe/EDTA exerce grande influência sobre a atividade catalítica. Foi possível remover completamente o H₂S do biogás em regime permanente utilizando uma razão L/G de 0,46, com um volume fixo de 250 mL de Fe/EDTA de concentração igual a 0,04 mol.L⁻¹ na coluna de absorção química.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

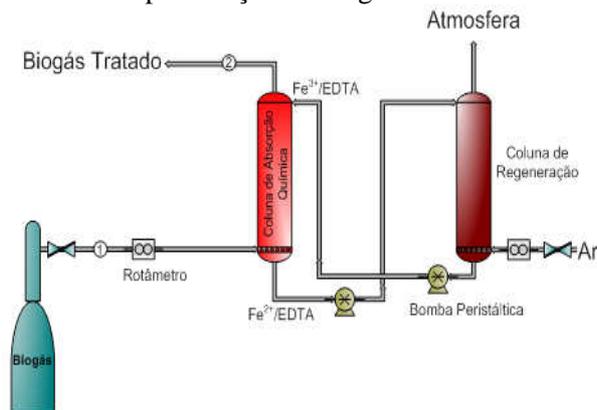
Segundo Horikawa et al. (2004), a solução de Fe/EDTA deve ser sintetizada em atmosfera inerte. Conforme descrito por Schiavon Maia et al. (2015), o tempo total para síntese desta solução pode levar, em média, até 10 horas.

Tendo em vista a grande dificuldade de síntese do Fe/EDTA em laboratório, avaliou-se neste trabalho, a utilização de um complexo comercial que contém Fe/EDTA para a absorção química de H₂S do biogás.

Nos ensaios realizados foi utilizado um biogás sintético, cuja composição mol/mol era igual a 2,2% de H₂S, 0,3% de O₂, 14% de CO₂, 2,4% de N₂ e 81,1% de CH₄. A fim de avaliar a remoção do H₂S e do CO₂ do biogás

foram realizados ensaios variando-se a concentração da solução de Fe/EDTA bem como a razão entre a vazão de líquido e gás (L/G) utilizando um sistema como o ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Diagrama da unidade experimental utilizada na purificação de biogás.



Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente. A pressão na linha do biogás foi de 34,5 kPa, utilizando uma vazão fixa de biogás de 341 mL.min⁻¹. O volume de líquido em cada coluna, de absorção química do H₂S e de regeneração da solução que contém Fe/EDTA, foi mantido constante em 250 mL para todos os experimentos. A composição do biogás foi medida por meio de Cromatografia Gasosa com Detector de Condutividade Térmica (GC/TCD) utilizando coluna capilar Plot U, com o auxílio do programa ChromQuest 4.1. Deste modo foi determinada a variação das composições de H₂S e CO₂ nas amostras de biogás na alimentação e após a etapa de purificação.

O poder calorífico do biogás foi estimado segundo a metodologia descrita por Magalhães et al. (2004), levando em consideração que ele depende da porcentagem de metano existente no biogás e que o metano puro apresenta um poder calorífico de 9,9 kWh.m⁻³.

As variáveis estudadas no DCCR, em regime permanente, foram a concentração da solução comercial de Fe/EDTA e a razão L/G,

nas quais os níveis utilizados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Níveis das variáveis avaliadas no planejamento DCCR de acordo com a concentração de Fe/EDTA (C) e razão L/G.

Níveis das Variáveis	C (mol.L ⁻¹)	L/G
-1,41	0,1000	0,73
-1	0,1145	0,81
0	0,1500	1,00
+1	0,1855	1,19
+1,41	0,2000	1,27

Na Tabela 2 é apresentada a matriz do planejamento experimental DCCR em termos de suas variáveis codificadas. As variáveis x1 e x2 representam a codificação de C e L/G, respectivamente. As codificações foram realizadas utilizando-se as Equações 5 e 6.

$$x1 = (C - 0,15)/0,0355 \quad (5)$$

$$x2 = (L/G - 1)/0,1915 \quad (6)$$

Tabela 2 - Matriz do planejamento DCCR.

Ensaio	x1	x2
1	+1	+1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	-1	-1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	+1,41
9	0	-1,41
10	+1,41	0
11	-1,41	0

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentadas as médias das eficiências de remoção de H₂S e CO₂ para as condições estabelecidas no planejamento DCCR.

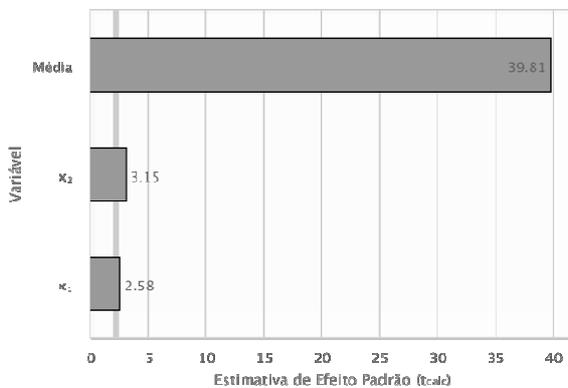
Tabela 3 – Resultados para a eficiência de remoção de H₂S e CO₂

Ensaio	Eficiência de Remoção de H ₂ S (%)	Eficiência de Remoção de CO ₂ (%)
1	64,90	28,06
2	54,32	18,69
3	59,68	26,88
4	46,11	17,34
5	64,90	26,18
6	62,41	24,85
7	60,88	28,39
8	71,02	30,43
9	55,95	16,80
10	75,47	30,28
11	58,63	22,44

3.1 Resultados para remoção de H₂S

Na Figura 2 é apresentado o Gráfico de Pareto relativo à remoção do H₂S.

Figura 2 – Gráfico de Pareto para a Remoção de H₂S.



A partir da Figura 2 é possível verificar que tanto a concentração de Fe/EDTA (x₁) quanto a razão L/G (x₂) foram significativas, na remoção de H₂S do biogás, ao nível de 5%. Estes parâmetros têm influência positiva sobre a purificação de biogás, indicando que caso haja um aumento no valor de L/G e da concentração de Fe/EDTA a eficiência de remoção de H₂S tende a aumentar, confirmando os maiores resultados obtidos nos ensaios 8 e 10 apresentados na Tabela 3.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados da Análise de Variância (ANOVA), para a remoção de H₂S do biogás. Embora o modelo matemático, que representa os resultados de remoção seja válido (p < 0,05), o coeficiente de correlação (R²) apresentou um baixo valor (67,42%), não sendo, entretanto, adequado para a predição de resultados. A equação 7 representa o modelo matemático obtido.

$$\% \text{RemH}_2\text{S} = 61,30 + 4,66.x_1 + 5,68.x_2 \quad (7)$$

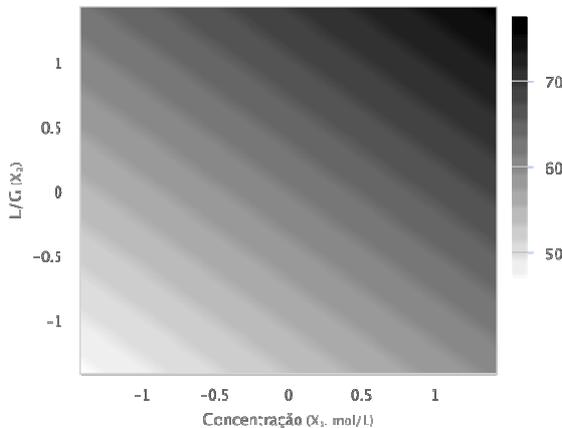
A ausência de termos quadráticos significativos nesta equação indica que a região ótima encontra-se em um intervalo que não foi contemplado nestes experimentos.

Tabela 4 – Análise de Variância para o Planejamento DCCR na Remoção de H₂S do Biogás.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	431,8	2	215,9	8,3	0,01127
Resíduos	208,7	8	26,1		
Total	640,4	10			

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de contorno para a eficiência de remoção de H₂S.

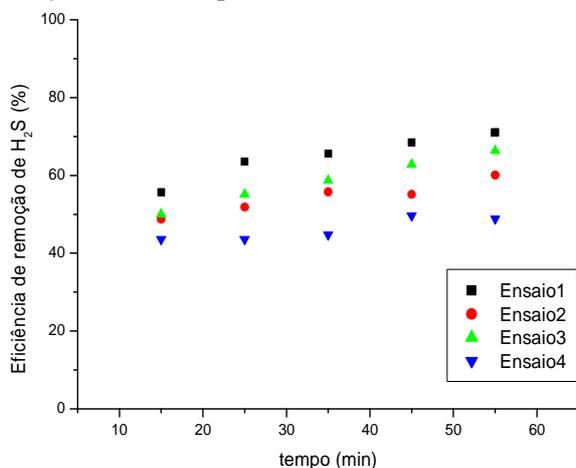
Figura 3 – Curvas de contorno para eficiência de remoção de H_2S em função das variáveis x_1 e x_2 .



A partir da análise das curvas de contorno, geradas a partir do modelo matemático observadas na Figura 3, é possível concluir que para valores elevados da razão L/G e de concentração de Fe/EDTA, maiores eficiências de remoção de H_2S são obtidas. Portanto, para alcançar uma remoção superior a 70%, deve-se utilizar valores maiores do que $0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ e 1,19 para C e L/G, respectivamente.

Na Figura 4 é possível observar a eficiência de remoção de H_2S ao longo do tempo para os ensaios experimentais 1, 2, 3 e 4 com a solução comercial que contém Fe/EDTA.

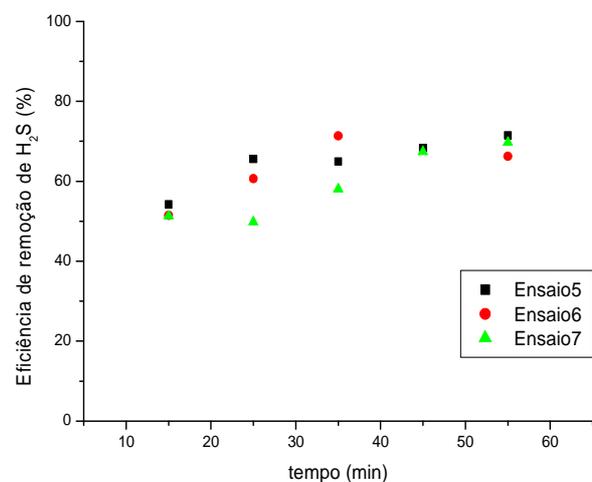
Figura 4 - Eficiência de remoção de H_2S com a solução comercial para os ensaios 1, 2, 3 e 4.



De acordo com a Figura 4, o ensaio 1 com maior L/G e maior concentração de Fe/EDTA ($0,1855 \text{ mol/L}$ e L/G 1,19) apresentou maior eficiência de remoção de H_2S ao longo do tempo, chegando a 71% no tempo de 55 min, confirmando o previsto nas curvas de contorno. De um modo geral, houve um aumento na eficiência com o tempo para os quatro ensaios, possivelmente devido à formação de partículas de enxofre no meio reacional, aumentando a resistência à passagem de biogás pela solução comercial, havendo maior contato entre gás e líquido, como se fosse uma coluna recheada.

As eficiências de remoção de H_2S , com a solução comercial que contém Fe/EDTA, para os ensaios 5, 6 e 7 estão apresentadas na Figura 5.

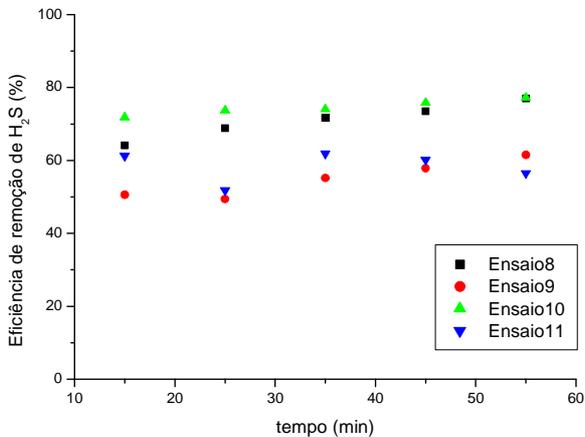
Figura 5 - Eficiência de remoção de H_2S com a solução comercial para os ensaios 5, 6 e 7.



Os ensaios 5, 6 e 7, ambos na concentração de $0,1500 \text{ mol/L}$ de Fe/EDTA e L/G 1,00 (ponto central do DCCR) apresentaram uma eficiência média de absorção de H_2S de 63%.

Na Figura 6 estão apresentadas as eficiências de remoção de H_2S com a solução comercial para os ensaios 8, 9, 10 e 11.

Figura 6 - Eficiência de remoção de H₂S com a solução comercial para os ensaios 8, 9, 10 e 11.

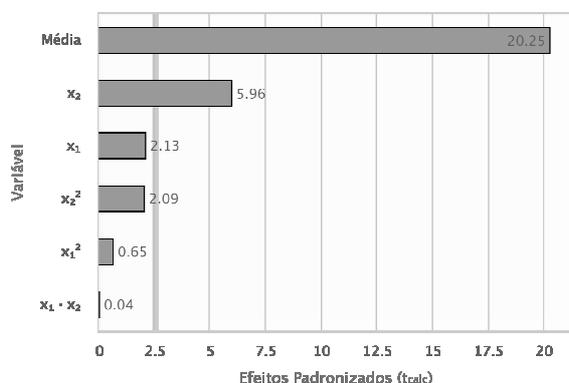


Comparando os ensaios 8 e 9, com mesma concentração de Fe/EDTA, a eficiência de absorção de H₂S do ensaio 8, com maior L/G, foi superior ao ensaio 9, conforme mostra a Figura 6. O ensaio 10, com o dobro da concentração do ensaio 11 e mesmo L/G, apresentou em média 75% de eficiência de absorção de H₂S ao longo do tempo, enquanto o ensaio 11 apresentou em média 59%.

3.2 Resultados para a remoção de CO₂

Na Figura 7 é apresentado o Gráfico de Pareto relativo à remoção do CO₂.

Figura 7 – Gráfico de Pareto para a remoção de CO₂.



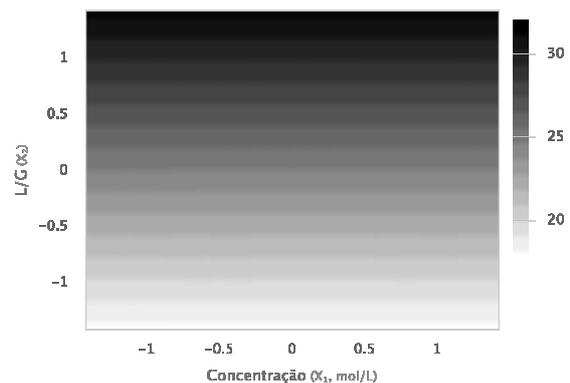
De acordo com o Gráfico de Pareto, apresentado na Figura 7, a razão L/G (x₂) é a única variável significativa ao nível de 5%

que possui influência na absorção do CO₂ do biogás. A variável C (x₁) não foi significativa, ou seja, o aumento da concentração de Fe/EDTA não gera um aumento da eficiência de remoção de CO₂. Desta forma, pode-se trabalhar em baixos valores de C durante os experimentos.

Portanto, se houver um aumento no valor de L/G, a eficiência de remoção de CO₂ tende a aumentar, como mostra o resultado obtido no ensaio 8 da Tabela 3.

Na Figura 8 são apresentadas as curvas de contorno para eficiência de remoção de CO₂.

Figura 8 – Curvas de contorno para eficiência de remoção de CO₂ em função das variáveis x₁ e x₂.



Observa-se nas curvas de contorno da Figura 8 que, nos intervalos investigados, as maiores eficiências de remoção ocorreram para níveis altos de L/G sem influência significativa da concentração de Fe/EDTA.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da análise de variância do modelo matemático para a remoção de CO₂ do biogás. O modelo matemático, que representa os resultados de remoção, mostrou-se válido ($p < 0,05$), com um coeficiente de correlação de 71,91%. A equação 8 representa o modelo matemático obtido.

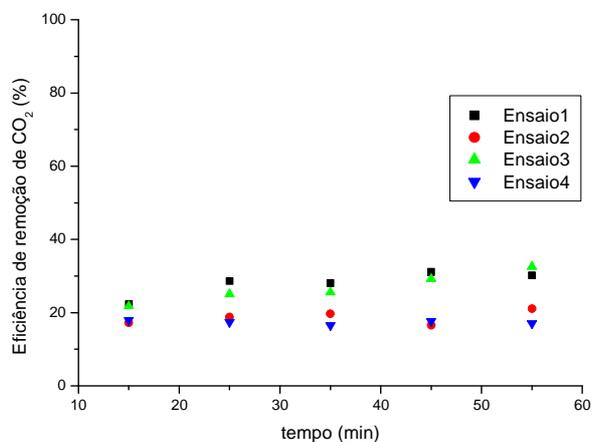
$$\% \text{RemCO}_2 = 24,54 + 4,77 \cdot x_2 \quad (8)$$

Tabela 5 – Análise de Variância Obtida para o Planejamento DCCR na Remoção de CO₂ do Biogás.

Fonte de Variação	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F _{calc}	p-valor
Regressão	182,3	1	182,3	23,0	0,00097
Resíduos	71,2	9	7,9		
Total	253,5	10			

Na Figura 9 pode-se observar a eficiência de remoção de CO₂ em função de C e L/G para os ensaios 1, 2, 3 e 4.

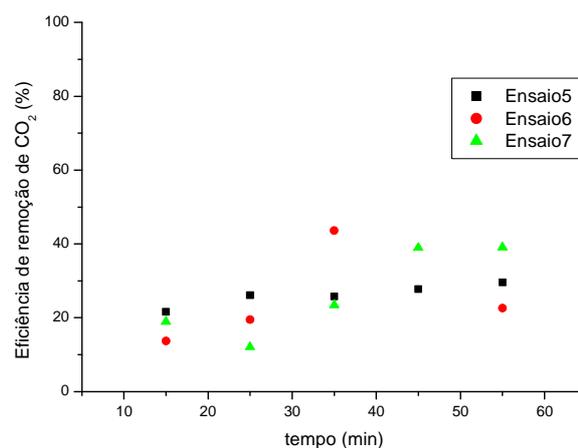
Figura 9 - Eficiência de remoção de CO₂ com a solução comercial para os ensaios 1, 2, 3 e 4.



De acordo com o observado na Figura 9, os ensaios 1 e 3, com L/G (1,19) maior que os ensaios 2 e 4, apresentaram maior eficiência de absorção de CO₂ ao longo do tempo, porém a concentração da solução não apresentou significância na retirada do CO₂, conforme previsto nas curvas de contorno da Figura 8.

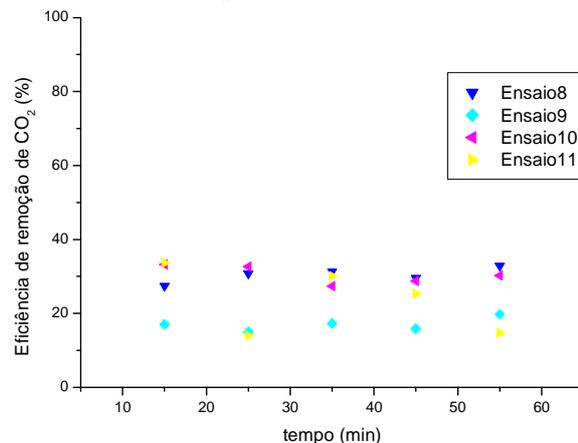
Na Figura 10 tem-se os resultados para as eficiências de remoção de CO₂ com a solução comercial para os ensaios 5, 6 e 7.

Figura 10 - Eficiência de remoção de CO₂ com a solução comercial para os ensaios 5, 6 e 7.



De acordo com a Figura 10, os ensaios 5, 6 e 7, ambos na concentração de 0,1500 mol/L de Fe/EDTA e L/G 1,00, apresentaram uma eficiência média de absorção de CO₂ de 26%. Os ensaios 8, 9, 10 e 11 estão apresentados na Figura 11.

Figura 11 - Eficiência de remoção de CO₂ com a solução comercial para os ensaios 8, 9, 10 e 11.



Os ensaios 8 e 10 foram mais eficientes na absorção física de CO₂, sendo que o ensaio

8 possuía maior L/G (1,27) e o ensaio 10 maior concentração de Fe/EDTA (2,0000 mol/L).

Como a composição de entrada na unidade experimental era de 14% mol/mol de CO₂, foi possível alcançar uma eficiência máxima de absorção de CO₂ de 30,43% (ensaio 8) do biogás de entrada na unidade experimental. Isso configura um acréscimo de 5,25% no poder calorífico do biogás.

4 CONCLUSÕES

A solução comercial que contém Fe/EDTA apresentou boa viabilidade para a remoção de H₂S do biogás. Nos intervalos investigados, os valores elevados da razão L/G e de concentração de Fe/EDTA levam a maiores eficiências de remoção de H₂S. Para o CO₂, a melhor remoção ocorreu em níveis altos de L/G sem influência significativa da concentração de Fe/EDTA. O aumento do poder calorífico do biogás, pela remoção do CO₂, foi de 8,03 kWh/m³ para 8,45 kWh/m³, o que representa um ganho de 5,25%.

NOMENCLATURA

C	Concentração de Fe/EDTA na solução	mol/L	
L/G	Razão entre a vazão de solução de Fe/EDTA e a vazão de biogás	-	
x1	Variável codificada para a concentração de Fe/EDTA	-	
x2	Variável codificada para a razão L/G	-	
%RemH ₂ S	Percentagem de remoção de H ₂ S	-	
%RemCO ₂	Percentagem de remoção de CO ₂	-	

REFERÊNCIAS

HINTON, N.; STONE, R. Laminar burning velocity measurements of methane and carbon dioxide mixtures (biogas) over wide ranging temperatures and pressures. **Fuel**, v. 116, Pg 743-750, 2014.

HORIKAWA, M.S.; ROSSI, F.; GIMENES, M.L.; COSTA, C.M.M.; SILVA, M.G.C. Chemical Absorption of H₂S for Biogas Purification. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 21, v. 03, pp. 415 - 422, 2004.

KÁRÁSZOVÁ, M.; VEJRAŽKA, J.; VESELÝ, V.; FRIESS, K.; RANDOVÁ, A.; HEJTMÁNEK, V.; BRABEC, L.; IZÁK, P. A water-swollen thin film composite membrane for effective upgrading of raw biogas by methane, **Separation and Purification Technology**, v. 89, 22, p. 212-216, 2012.

MAAT, H. ter; HOGENDOORN, J. A.; VERSTEEG, G. F. The removal of hydrogen sulfide from gas streams using an aqueous metal sulfate absorbent Part I. The absorption of hydrogen sulfide in metal sulfate solutions, **Separation and Purification Technology**, 43. 183–197, 2005.

MAGALHÃES, E. A.; SOUZA, S. N. M.; AFONSO, A. D. L.; RICIERI, R. P. Confecção e avaliação de um sistema de remoção do CO₂ contido no biogás. **Acta Scientiarum Technology**, v. 26, n. 1, p. 11-19, 2004.

NUTIU, E. Anaerobic Purification Installation with Production of Biogas and Liquid Fertilizers, **Procedia Technology**, v. 12, p. 632-636, 2014.

RYCKEBOSCH, E.; DROUILLON, M.; VERVAEREN, H. Techniques for transformation of biogas to biomethane,

Biomass and Bioenergy, Volume 35, Issue 5,
May 2011, Pages 1633-1645, 2011.

SCHIAVON MAIA, D. C.; LENZI, G. G.;
ARROYO, P. A.; FRARE, L. M.; GIMENES,
M. L.; PEREIRA, N. C. Desenvolvimento de
um Sistema para Purificação de Biogás
Utilizando Fe/EDTA como Absorvente.
Engevista, v. 17, n. 2, p. 219-231, 2015.

SIGOT, L.; DUCOM, G.; BENADDA, B.;
LABOURÉ, C. Adsorption of
octamethylcyclotetrasiloxane on silica gel for
biogas purification, **Fuel**, v. 135, p. 205-209,
2014.

XIAO, Y.; YUAN, H.; PANG, Y.; CHEN, S.;
ZHU, B.; ZOU, D.; MA, J.; YU, L.; LI, X.
CO₂ Removal from Biogas by Water Washing
System, **Chinese Journal of Chemical
Engineering**, v. 22, Issue 8, p. 950-953,
2014.

WUBS, H. J.; BEENACKERS, A. A. C. M.
Kinetics of the Oxidation of Ferrous Chelates
of EDTA and HEDTA in Aqueous Solution.
Ind. Eng. Chem. Res., 32, p. 2580 – 2594,
1993.