

# BIOETANOL, A NOVA FONTE PARA A DEMANDA CRESCENTE POR CO<sub>2</sub>? <sup>1</sup>

*Emile T.M.J. Martynowicz*<sup>2</sup>  
*Varidots Dainis Thorvalds Mekss*<sup>3</sup>

## Resumo

Nos últimos anos, enquanto clientes exigem fontes produtoras de CO<sub>2</sub> mais sustentáveis e ecológicas, a demanda mundial por CO<sub>2</sub> de boa qualidade tem aumentado. No Brasil, um grande produtor de bioetanol, o CO<sub>2</sub> obtido a partir da produção do bioetanol é uma alternativa. A investigação concentrou-se no filtro de carvão ativado de uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub>, com relação à sua eficiência para remoção de compostos sulfurosos, como H<sub>2</sub>S e COS. Cinco diferentes tipos de carvões ativados foram utilizados, tanto em testes em escala piloto, assim como testes em escala industrial. Os diferentes comportamentos de adsorção do carvão ativado, com relação ao COS, foram atribuídos à variação da composição mineral do carvão ativado. Finalmente, foi selecionado um carvão ativado, que pode remover H<sub>2</sub>S, DMS e COS em baixas concentrações (ppm) para níveis inferiores a 20 ppb (peso) durante mais de 50 ciclos de adsorção/desorção térmica. Este carvão ativado foi testado em escala industrial e provou ser adequado às condições de processo encontradas em uma unidade produtora de bioetanol.

**Palavras chave:** CO<sub>2</sub>; Carvão ativado; Bioetanol; Adsorção; Componentes sulfurosos.

## BIO-ETHANOL, THE NEW SOURCE FOR GROWING CO<sub>2</sub> DEMAND?

### Abstract

In recent years, while customers demand a more sustainable greener CO<sub>2</sub> source, the worldwide demand for food-grade CO<sub>2</sub> is steadily increasing. In Brazil, a large bio-ethanol producer, the CO<sub>2</sub> from the bio-ethanol production is an alternative. The research focused on the activated carbon filter in a CO<sub>2</sub> recovery plant in respect to its removal efficiency for sulfurous compounds, such as H<sub>2</sub>S and COS. Five different types of activated carbons were investigated both in pilot scale tests as well as in full scale tests. The different adsorption behavior in respect to COS for the activated carbon was attributed to the variance in mineral trace element composition of the activated carbon. Finally, an activated carbon was selected, that could remove H<sub>2</sub>S, DMS and COS concentrations in the low ppm range to levels of less than 20 ppbw, in even more than 50 thermal adsorption/desorption cycles. This activated carbon was tested in a full scale plant and proved to be very suitable for the process conditions encountered in a bio-ethanol plant.

**Key words:** CO<sub>2</sub>; Activated carbon; Bio-ethanol; Adsorption; Sulfurous compounds.

<sup>1</sup> *Contribuição técnica ao 30° Seminário de Balanços Energéticos Globais e Utilidades e 24° Encontro de Produtores e Consumidores de Gases Industriais, 19 a 21 de agosto de 2009, São Paulo, SP*

<sup>2</sup> *Dr., Manager Research & Development, Norit Haffmans, Venlo, The Netherlands*

<sup>3</sup> *Eng., Gerente Técnico, Norit do Brasil Ltda., São Paulo, Brasil*

## 1 INTRODUÇÃO

Embora o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) receba hoje atenção como um dos principais gases causadores do efeito estufa, existem muitas aplicações industriais, tais como, carbonatação de cerveja e bebidas, produção de gelo seco, correção do pH no tratamento da água e a sua injeção para a recuperação de petróleo. Atualmente, a principal fonte de CO<sub>2</sub>, além de algumas fontes de água mineral, são subprodutos da indústria cervejeira e processos industriais, como por exemplo, plantas de uréia e amônia.

A pureza exigida para o CO<sub>2</sub> é muito diferente para as diversas aplicações industriais nas quais o CO<sub>2</sub> é utilizado. No caso da carbonatação da cerveja, é obrigatório o uso de CO<sub>2</sub> (grau alimentício) com traço de impureza baixo (faixa de ppb), enquanto que para a recuperação de petróleo (EOR) as exigências são menores. No entanto, nos últimos anos, a demanda mundial por CO<sub>2</sub> (grau alimentício) tem aumentado, enquanto clientes também exigem uma fonte de CO<sub>2</sub> mais sustentável e ecológica.

As especificações para CO<sub>2</sub> (grau alimentício), definidas por empresas de bebidas, são apresentadas nas orientações da International Society of Beverage Technologists (ISBT), conforme demonstrado na Tabela 1, para algumas das principais impurezas.

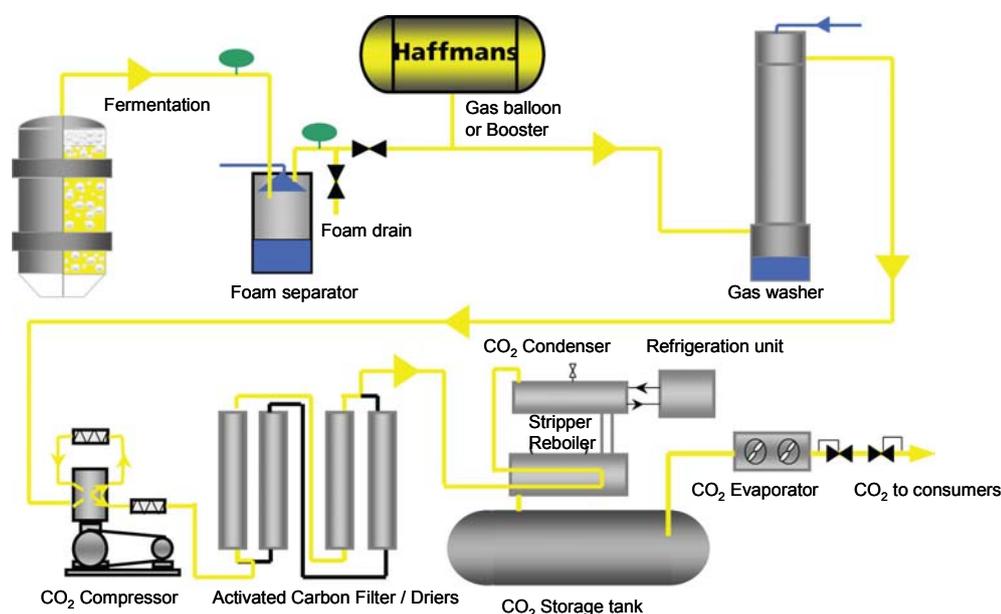
**Tabela 1.** As impurezas no CO<sub>2</sub> não tratado, dependente da origem e referência ISBT (ppm. vol.)

	<b>Cervejaria*</b>	<b>Bioetanol*</b>	<b>ISBT</b>
Etanol	2.600	20.000	20**
Acetaldeído	100	120	0,2
Etilacetato	100	50	20**
Gás sulfídrico (H <sub>2</sub> S)	1,3	12	0,1
Carbonila (COS)	0,05	0,15	0,1
Benzeno	0	0	0,02
Óxido de nitrogênio	0	0	2,5

\* Concentrações típicas para uma cervejaria / unidade produtora de bioetanol. Podem existir variações entre diferentes instalações; \*\* Compostos orgânicos voláteis máximos de 20 ppm vol.

Como demonstra a Tabela 1, os critérios de qualidade de CO<sub>2</sub> são muito rigorosos e uma purificação minuciosa do CO<sub>2</sub> é imperativa para satisfazer as referências ISBT. Processos fermentativos, em cervejarias ou unidades produtoras de bioetanol, apresentam, principalmente, impurezas orgânicas e componentes sulfurosos, enquanto os processos industriais, como por exemplo, unidades produtoras de amônia, uréia e óxido de etileno têm uma ampla variedade de impurezas desde compostos aromáticos, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio à fosfina. Cada um possui a necessidade de um tratamento especial.

Para ilustrar processo de purificação do CO<sub>2</sub>, uma instalação típica de recuperação de CO<sub>2</sub> de gases de fermentação em cervejaria é apresentada na Figura 1. O CO<sub>2</sub> da fermentação da cerveja com pureza de 95% a 99% é conduzido ao separador de espuma. A espuma é removida e em seguida um lavador de gás remove as impurezas solúveis em água, tais como alcoóis. Após a compressão 18 bar, os componentes orgânicos e sulfurosos são absorvidos pelo filtro de carvão ativado (ACF) e em seguida ocorre a remoção da água nos vasos secadores. Os ACFs e secadores são operados alternadamente, um tanque em modo de adsorção e outro em modo de regeneração (desorção). Na etapa final, o CO<sub>2</sub> é liquefeito a baixa temperatura (-24°C a -40°C) e então ocorre a separação dos gases não-condensáveis (oxigênio e nitrogênio), resultando em um CO<sub>2</sub> de pureza 99,998%.



**Figura 1.** Ilustração de uma instalação típica de recuperação de CO<sub>2</sub> da fermentação da cerveja

Muitas engarrafadoras de refrigerantes, que não dispõem de fonte fermentativa própria ou de outras fontes de CO<sub>2</sub>, recorrem à queima de combustível em condições controladas para recuperar o CO<sub>2</sub> dos gases de combustão, das chamadas unidades de produção. Estas unidades de produção são de baixa sustentabilidade, do ponto de vista ambiental, e deve-se dar preferência às fontes de CO<sub>2</sub>, que disponibilizam o CO<sub>2</sub> como um subproduto.

Como grande produtor de bioetanol, o Brasil produziu em 2008<sup>(1)</sup> 20 milhões de toneladas de CO<sub>2</sub> a partir da produção de bioetanol. Esta enorme quantidade de CO<sub>2</sub> de “boa qualidade” (>99% de pureza) se assemelha muito à qualidade do CO<sub>2</sub> produzido nas cervejarias (Tabela 1). Portanto, o CO<sub>2</sub> obtido na produção de bioetanol representa uma excelente alternativa ao CO<sub>2</sub> oriundo de fontes químicas ou de unidades de produção.

Comparada à fermentação em uma cervejaria, a sacarização do bioetanol e o processo de fermentação são bem mais rápidos, com uma grande variação das matérias-primas (melaço, bagaço de cana em vez de malte). Isto pode levar a um aumento das concentrações de compostos sulfurosos, aos quais deve ser dada atenção especial (Tabela 1). Especialmente, componentes como o gás sulfídrico

(H<sub>2</sub>S) e COS devem ser evitados a todo custo no produto final, uma vez que eles transmitem aromas indesejados a alimentos e bebidas. <sup>(2)</sup>

Para reduzir as concentrações de H<sub>2</sub>S e COS abaixo dos padrões ISBT, tratamentos químicos, como por exemplo, lavadores com permanganato de potássio, são uma opção, mesmo considerando-se os riscos da sua exposição a outros produtos químicos e o fato de não ser ambientalmente sustentável. É recomendada como alternativa mais segura, a otimização do uso do filtro de carvão ativado, através da escolha do carvão ativado adequado para a adsorção de H<sub>2</sub>S e COS, presentes no CO<sub>2</sub> gerado.

O objetivo desta pesquisa é investigar o desempenho de diferentes tipos de carvão ativado em relação à suas capacidades de adsorção de H<sub>2</sub>S e COS na faixa de concentração de 1 ppm - 10 ppm, em condições de escalas piloto e industrial do processo fermentativo na produção de bioetanol.

## **2 EXPERIMENTAL**

Para a investigação e avaliação dos diferentes tipos de carvão ativado, foram realizados: 1) ensaios em escala piloto com uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub> em escala laboratorial e 2) testes em escala industrial com uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub> de uma cervejaria, ambos com conhecidos elevados teores de enxofre nos gases brutos da fermentação.

### **2.1 Testes em Escala Piloto**

Para os testes em escala piloto, o filtro de carvão ativado (diâmetro de 10 cm, comprimento 50cm) foi preenchido com 1.800 gramas de carvão ativado de diversos tipos. Tipos A e D são carvões ativados, produzidos a partir de casca de coco, enquanto B, C e E são carvões ativados extrudados, produzidos a partir de outras matérias primas. Utilizou-se CO<sub>2</sub> com concentrações de H<sub>2</sub>S e COS entre de 0 ppm - 10 ppm (peso), uma vazão de 3,5 NL/h e pressão de entrada de 18 bar. Na saída do filtro foram coletadas amostras a intervalos regulares. A composição do gás foi analisada com um GC-MS: Cromatógrafo Gasoso - Espectrômetro de Massa (Shimadzu GC-17A / CGEM-QP5050A).

Para investigar a influência da regeneração (desorção) sobre o comportamento de adsorção de carvão ativado, os carvões B e E passaram por regeneração diversas vezes durante 6 horas a uma temperatura de 146,85°C sob uma atmosfera de gás CO<sub>2</sub> (pureza >99,998%), seguidos por ciclos de adsorção. Nestes ensaios, o desempenho em relação à adsorção H<sub>2</sub>S e COS foram investigados como uma função de adsorção/desorção (ciclo de regeneração).

### **2.2 Testes em Escala Industrial**

Durante quatro meses realizaram-se testes em uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub> instalada em uma cervejaria com elevado teor de enxofre no gás bruto captado do processo fermentativo. Esta instalação foi submetida às mesmas condições operacionais, ciclos de adsorção/desorção, conforme operado em escala piloto. A concentração máxima de H<sub>2</sub>S do gás captado da fermentação é de 8 ppm em peso, a uma vazão de 1.000 Nm<sup>3</sup>/h. A partir dos testes em escala piloto, o filtro de carvão ativado da usina de recuperação de CO<sub>2</sub> em escala industrial foi carregado com carvão ativado do tipo E. O CO<sub>2</sub> foi analisado em H<sub>2</sub>S e enxofre total, antes e depois

do filtro de carvão ativado, utilizando-se do método da fita impregnada com acetato de chumbo (Galvanic Applied Sciences, TS analyser Model 801W), assim como a análise com o GC-MS.

### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Testes em Escala Piloto

Na Tabela 2, são indicados as condições de processo e os resultados para diversos tipos de carvão ativado.

**Tabela 2.** Condições de processo dos vários testes executados

Teste No.	Tipo de AC	Duração (horas)	[H <sub>2</sub> S]entrada (ppm e peso)	[COS]entrada (ppb em peso)	[H <sub>2</sub> S]saída** (ppb em peso)	[COS]saída** (ppb em peso)
1	A	8,5	5,0 - 7,0	0-210	<20	0-90
2	A	9	4,0 - 8,4	60-210	<20	0-120
3	B	10	2,8 - 5,3	50-100	<20	<20
4	C	7	6,1 - 8,3	130-160	<20	<20
5	D	6	5,7 - 7,0	110-260	<20	60-150
6	A	6	5,0 - 7,4	80-160	<20	50-70
7	B	12	5,0 - 18	80-280	<20	<20
8	B	40	7,5 - 15	100-210	<20	<20

\*O tempo até que as concentrações de COS ou H<sub>2</sub>S indicam aumento repentino (>50ppb/h); \*\*20 ppb em peso é o limite de detecção para o GC-MS para estes componentes.

Na Tabela 2 observa-se que todos os quatro tipos de carvão ativado possuem bom desempenho em relação ao H<sub>2</sub>S, mas os tipos A e D têm má adsorção de COS. Embora todos os tipos de carvão ativado possuam superfície, composição e densidade semelhantes, a origem dos tipos A e D é diferente, ou seja, produzidos a partir casca de coco ao invés de ser carvão ativado extrudado.

**Tabela 3.** Condições de processo para os vários testes executados

Teste No.	Tipo de AC	No. do Ciclo	Duração (horas)	[H <sub>2</sub> S]entrada (ppm em peso)	[COS]entrada (ppb em peso)	
1	B	1	17	8,6	100	incremento de COS
2	B	2	4	11	230	incremento de COS
3	E	1	40	0	180	sem incremento
4	E	2	4	0	3.500	incremento de COS
5	E	3	30	0	180	sem incremento
6	E	4	12	0	2.300	incremento de COS
7	E	5	7	0	3.100	incremento de COS
8	E	6	6	0	180	incremento de COS
9	E	7	7	0	260	incremento de COS
10	E	8	7	0	690	incremento de COS
11	E	9	35	7,7	190	sem incremento
12	E	10	30	2,4	160	incremento de COS

\*O tempo até que as concentrações de COS ou H<sub>2</sub>S indiquem aumento repentino (>50 ppb/h). Em alguns casos, nenhum incremento ocorreu dentro 30-40 horas. Nestes casos, um novo ciclo de desorção foi iniciado também.

A Tabela 3 mostra que embora o carvão ativado tipo B adsorve de maneira eficiente os componentes no primeiro ciclo de adsorção, o carvão ativado tipo E superou o de tipo B, depois de repetidos ciclos de adsorção/desorção. Por esta razão o carvão ativado tipo E foi escolhido para teste em escala industrial.

### 3.2 Testes em Escala Industrial

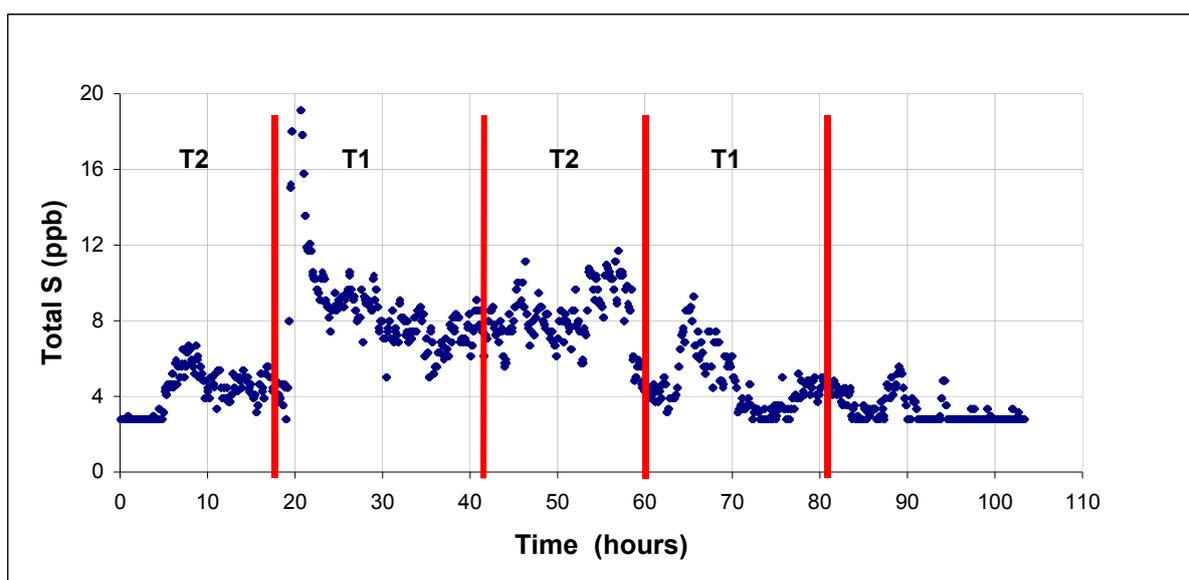
A Tabela 4 mostra a análise de CG-MS de várias amostras de gás bruto captado durante o processo fermentativo de uma cervejaria durante um período de 4 meses, com uma usina de recuperação de CO<sub>2</sub> em escala industrial. As amostras de CO<sub>2</sub> foram coletadas antes e depois do filtro de carvão ativado. Embora o teor de enxofre total no gás bruto seja bastante elevado, sua presença é atribuída à elevada concentração de DMS. Não foi detectado COS na entrada, nem na saída do filtro de carvão ativado.

**Tabela 4.** Concentrações de H<sub>2</sub>S, DMS e COS na entrada e na saída do filtro de carvão ativado, verificadas durante o período de 19 semanas.

Teste No.	Semana no.	Duração (horas)	[H <sub>2</sub> S] entrada (ppm)*	[DMS] entrada (ppm)*	[COS] entrada (ppm)*	[H <sub>2</sub> S] saída (ppb)*	[DMS] saída (ppb)*	[COS] saída (ppb)*
1	1	8.5	1,8	3,5	0	<20	<1	<1
2	1	9	1,8	3,3	0	<20	2	<1
3	3	10	1,1	4,7	0	<20	<1	<1
4	6	7	1,0	1,3	0	<20	<1	<1
5	6	6	0,9	1,2	0	<20	<1	<1
6	16	6	0,1	2	0	<20	<1	<1
7	19	12	3,2	5,1	0	<20	<1	<1
8	19	40	3,2	5,2	0	<20	<1	<1

\*Grandeza em relação de peso

A Figura 2 mostra a concentração de compostos de enxofre combinado (enxofre total) na saída do filtro de carvão ativado, medida com o método de fita impregnada com acetato de chumbo. A etapa da purificação da usina de recuperação de CO<sub>2</sub> consiste em dois filtros de carvão ativado que alternam entre adsorção ou desorção (regeneração). Um ciclo de adsorção varia de 12 horas à 20 horas, conforme a geração de gás bruto/CO<sub>2</sub> na cervejaria. A Figura 2 mostra a concentração de componentes sulfurosos nos dois filtros de carvão ativado, T1 e T2 durante a adsorção.



**Figura 2.** A concentração total de enxofre na saída do filtro de carvão ativado, durante os ciclos de T1 e T2 na usina de recuperação de CO<sub>2</sub> em escala industrial.

## 4 DISCUSSÃO

A partir da Tabela 2 conclui-se que, embora ocorra a presença de H<sub>2</sub>S em baixa concentração, há a boa adsorção por todos os tipos de carvão ativado utilizados durante os testes. A Tabela 2 mostra ainda, que o COS é melhor adsorvido por carvão ativado extrudado dos tipos B, C e E.

A diferença entre os tipos A, D e E, comparados aos tipos B e C não é explicada pela diferença interna de superfície (B.E.T) ou atividade CTC, respectivamente 1.100 m<sup>2</sup>/g e 50 g/100g - 60g/100g para todos os tipos. Tanto a superfície B.E.T. quanto a atividade CTC são medidas para determinar as características físicas de adsorção do carvão, o que confirma que a adsorção de COS ocorre por outro fator.

O provável mecanismo de adsorção é a catalise. Sakanishi et al. <sup>(3)</sup> descreve a decomposição catalítica de COS em CO e S, pela presença de determinados íons metálicos.

A Tabela 3 mostra que os tipos B e E de carvão ativado adsorvem o COS relativamente bem, indicando a reação do COS com os minerais presentes no carvão ativado. As boas características de regeneração do tipo E, ao contrário do tipo B, indicam abundância de locais ativos na superfície do tipo E ou vínculo mais fraco que permite produtos da reação do COS (provavelmente o enxofre) evaporar em condição de temperatura baixa (420 K) durante a regeneração do carvão ativado. A matéria prima de ambos os carvões ativados é de origem natural. A diferença entre o carvão ativado feito a partir da casca de coco e do extrudado pode provavelmente ser explicada pela diferença da composição mineral e do conteúdo de carvão ativado, fazendo com que o carvão ativado extrudado mais suscetível a adsorção do COS.

O desempenho do carvão ativado tipo E sob condições de processo reais é bom, como está apresentado na Tabela 4 e na Figura 2. Embora não tenha sido detectado COS no gás bruto, o elevado teor de H<sub>2</sub>S e DMS pode ser, na maioria dos casos, a causa da má adsorção do H<sub>2</sub>S. O fato do tipo E adsorver todos os componentes sulfurosos neste intervalo de concentração abaixo de 15 ppb, confirma a boa característica de adsorção do carvão ativado, mesmo após 19 semanas, ou seja, aproximadamente 100 ciclos de desorção (regeneração).

## 5 CONCLUSÕES

A investigação demonstrou que, para a remoção de H<sub>2</sub>S do CO<sub>2</sub> bruto (gás de fermentação) na faixa de concentração entre 0-10 ppm, vários tipos de carvão ativado são adequados. Porém, para uma melhor remoção de COS, a escolha do carvão ativado é mais criteriosa. A diferença de desempenho se torna maior quando o carvão ativado é regenerado termicamente (desorção) para sua reutilização.

A diferença na capacidade de adsorção pode ser atribuída ao conteúdo mineral do carvão ativado. Os íons metálicos podem catalisar a dissociação do COS para CO e S elementar, que se deposita nos poros do carvão ativado. A falta destes minerais no carvão ativado produzido a partir da casca de coco explica o mau desempenho à adsorção de COS.

O carvão ativado selecionado do tipo E, realiza adequadamente a adsorção de H<sub>2</sub>S, COS e DMS em condições de laboratório (planta piloto), bem como sob condições reais (planta industrial). Assim, o carvão tipo E é muito adequado para o

tratamento de gás bruto de CO<sub>2</sub> com elevado teor de enxofre, acima de 15 ppm, tais como o CO<sub>2</sub> a partir da fermentação do bioetanol.

### **Agradecimentos**

Agradeço a Jeroen Dircks pelo trabalho experimental e Charlotte Soors pela análise das amostras de gases.

### **BIBLIOGRAFIA**

- 1 RENEWABLE FUEL ASSOCIATION, <http://www.ethanolrfa.org/> Accessed: May 1, 2009
- 2 KARELITZ R., RADFORD T., DAL SIS D.E., Analysis of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide in carbon dioxide. Proceedings 28<sup>th</sup> Annual Meeting of Society of Soft Drink Technologists, Colorado Springs, Colorado, 1981.
- 3 SAKANISHI K. et al., Simultaneous removal of H<sub>2</sub>S and COS using activated carbons and their supported catalysts. Ultra-Clean Transportation Fuels Symposium, Philadelphia, 104 (1) p.104, 2005.