



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0813478-2 B1



(22) Data do Depósito: 27/06/2008

(45) Data de Concessão: 12/09/2017

(54) Título: MÉTODO PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS DE GÁS DE COQUERIA

(51) Int.Cl.: C10K 1/16; B01D 53/14

(30) Prioridade Unionista: 29/06/2007 DE 102007030367.1

(73) Titular(es): UHDE GMBH

(72) Inventor(es): HOLGER THIELERT; GÜNTER WOZNY; DIETHMAR RICHTER

MÉTODO PARA REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS DE GÁS DE COQUERIA

A invenção refere-se a um método para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos de gás de coqueria. O gás de coqueria é posto em contato com um fluido de lavagem em um lavador de gases, e os hidrocarbonetos aromáticos são separados do gás de coqueria por absorção. O fluido de lavagem enriquecido com hidrocarbonetos aromáticos é posteriormente aquecido e os hidrocarbonetos aromáticos são expulsos do fluido de lavagem por meio de extração com vapor de água. Após um resfriamento, o fluido de lavagem é então realimentado ao lavador de gases.

Na coqueificação de carvão, são liberados hidrocarbonetos aromáticos como componente dos gases de coqueria resultantes. Para direcionar os hidrocarbonetos aromáticos para um aproveitamento adicional, e não liberá-los ao ambiente, estes são, na maioria das vezes, lavados do gás de coqueria, durante a preparação do gás de coqueria e após a separação de alcatrão e amoníaco. Como fluido de lavagem é utilizado, na prática, óleo de lavagem à base de uma fração de creosoto, a qual é gerada através do processamento de carvão mineral. De acordo com os hidrocarbonetos aromáticos obtidos, principalmente benzeno, tolueno e xileno, esta etapa de processo é chamada genericamente de lavagem BTX ou lavagem de benzeno. Os mencionados hidrocarbonetos aromáticos, em conjunto, são também denominados de benzeno cru, sendo que a parcela de benzeno cru, dependente do carvão empregado no processo de coqueificação e da condução do processo, fica, tipicamente, entre 20 e 40 gramas por normal metro cúbico (Nm^3). O benzeno cru apresenta, tipicamente, 55 a 75% de benzeno, 13 a 19% de tolueno e 5 a 10% de xilenos. Adicionalmente, o gás de coqueria também contém hidrocarbonetos aromáticos multicíclicos, como, em especial, o naftaleno, os quais podem ser absorvidos pelo óleo de lavagem. Além disso, o gás de coqueria contém impurezas, em especial H_2S , HCN , NH_3 , bem como compostos orgânicos de enxofre. Uma composição típica de um gás de coqueria apresenta, por exemplo:

- 54 a 62% em volume de H_2 ,
- 23 a 28% em volume de CH_4 ,
- 6,2 a 8 % em volume de CO ,
- H_2S aprox. 7 g/Nm^3 ,
- HCN aprox. 1,5 g/Nm^3 ,
- NH_3 aprox. 7 g/Nm^3 ,

- S_{ORG} aprox. 0,5 g/Nm³,
- BTX até 40 g/Nm³ e
- Naftaleno até 2 g/Nm³.

Os métodos para a lavagem BTX são utilizados há décadas de forma inalterada em seus conceitos e são descritos, por exemplo, no livro especializado O. Grosskinsky, "Handbuch des Kokereiwesens", Volume 2, Edição 1958, Páginas 137 e seguintes. A lavagem BTX é realizada em um ou mais lavadores em cascata, sendo que, para a absorção dos hidrocarbonetos aromáticos pelo óleo de lavagem, deverá haver um contato profundo entre o gás de coqueria e o óleo de lavagem como fluido de lavagem. Um contato profundo pode ser alcançado, por um lado, por uma pulverização final do óleo de lavagem e, por outro lado, por um fino filme de óleo. Especialmente vantajosa é a combinação de um dispositivo de pulverização, por um lado, e, por outro lado, de massas, corpos de preenchimento ou demais insertos, sendo que as gotículas provenientes do dispositivo de pulverização são espalhadas em um filme de óleo com a maior superfície possível. A solubilidade do benzeno, tolueno e xileno é dependente, especialmente, da pressão de vapor dos diversos componentes, sendo por isso o óleo de lavagem adicionado ao lavador em temperaturas comparativamente baixas, preferencialmente à temperatura ambiente. Por outro lado, o óleo de lavagem deverá apresentar uma fluidez suficiente e uma reduzida viscosidade, para que possa ser bem pulverizável e formar uma grande superfície. O óleo de lavagem enriquecido com hidrocarbonetos aromáticos que se acumula no fundo do lavador, é subtraído, em que o benzeno cru subseqüentemente é expulso do óleo de lavagem por meio de extração com vapor de água em elevada temperatura. Após o resfriamento, o óleo de lavagem é então realimentado ao lavador. Para obter uma lavagem abrangente do benzeno cru, durante uma preferencialmente alta vazão de gás de coqueria, o óleo de lavagem é adicionado em excesso ao lavador. Para poder executar a lavagem BTX nas quantidades de gás de coqueria resultantes em modernas coquerias, são necessárias grandes quantidades de óleo de lavagem.

Como fluido de lavagem, experimentalmente, já foi empregado também óleo diesel fóssil. Constatou-se, entretanto, que na extração com vapor de água, nas temperaturas assim resultantes, originam-se no óleo de lavagem resíduos pegajosos, com consistência elástica, que são precipitados. Os resíduos resultam de reações de copolimerização, nas quais as impurezas contidas no gás de coqueria, especialmente HCN e H₂S, participam como complexantes. Para a

separação dos precipitados pegajosos e elásticos devem ser previstos decantadores no circuito do fluido de lavagem. Além disso, quando o óleo diesel fóssil é empregado como fluido de lavagem, é necessário canalizar para fora do circuito um fluxo parcial relativamente grande do fluido de lavagem e substituí-lo por fluido de lavagem novo. Os resíduos subtraídos pelo decantador, bem como o óleo diesel fóssil canalizado para fora, necessitam ser reciclados. As medidas descritas são dispendiosas e encarecem o processo. As reações com complexos são sensíveis à temperatura. Em altas temperaturas, de mais de 120°C, necessárias para possibilitar a execução economicamente viável da regeneração do fluido de lavagem por extração com vapor, a quantidade de resíduos pegajosos resultantes é tão grande que o processo não pode mais ser operado.

Mediante este cenário, torna-se tarefa da invenção melhorar a absorção de hidrocarbonetos aromáticos de gás de coqueria, no contexto de uma lavagem BTX. O fluido de lavagem empregado, em especial, deverá ser de fácil manuseio e de fácil regeneração por meio de extração com vapor de água a altas temperaturas.

Partindo de um método com as características inicialmente descritas, a tarefa é resolvida, segundo a invenção, utilizando-se biodiesel como fluido de lavagem. O termo “biodiesel”, no contexto da invenção, refere-se a um combustível orgânico, o qual, em contraste com o óleo diesel fóssil, é obtido de óleos vegetais e não de petróleo fóssil bruto.

Componentes principais do biodiesel são metilésteres de ácidos graxos (FAME). O biodiesel é obtido através da transesterificação de óleos vegetais e está disponível em grandes e econômicas quantidades. Comparado aos óleos e combustíveis fósseis, o biodiesel se caracteriza por quase não conter enxofre e apenas uma parcela pequena de outros poluentes. Constatou-se que o biodiesel, após a absorção de hidrocarbonetos aromáticos a altas temperaturas, em especial a temperaturas acima de 150°C, pode ser facilmente regenerado por meio de extração com vapor de água superaquecido e que, diferentemente da utilização de óleos diesel fósseis, não resulta na precipitação de substâncias pegajosas e elásticas. Além disso, o biodiesel é quase que integralmente biodegradável e apresenta um balanço de CO₂ melhorado. O biodiesel pode também, por conta de seus reduzidos riscos ao meio ambiente, ser facilmente transportado e armazenado, sendo que os gastos com reciclagem, na utilização do biodiesel como fluido de lavagem para a lavagem BTX, em comparação ao óleo de lavagem conhecido à base de alcatrão de hulha, são reduzidos.

A composição e as características químicas e físicas do biodiesel são descritas, por exemplo, nas normas DIN EM 14214 (novembro de 2003) e ASTM D 6751-07A. As mencionadas normas, referem-se ao emprego de biodiesel como combustível. Mediante este cenário, podem ser empregados como fluido de lavagem, para a absorção de hidrocarbonetos aromáticos, além dos tipos normalizados de biodiesel, variantes de biodiesel que, de certa forma, podem desviar das normas citadas.

Biodiesel caracteriza-se, especialmente nas baixas temperaturas almejadas para a execução da lavagem BTX, por uma capacidade muito boa de absorção com relação ao benzeno, tolueno e xileno. O gás de coqueria é posto em contato com o biodiesel em um lavador de gases, em que os hidrocarbonetos aromáticos do gás de coqueria são absorvidos pelo biodiesel. O biodiesel é apropriadamente adicionado na parte superior do lavador e flui através do lavador em contra corrente ao gás de coqueria. O biodiesel enriquecido com os hidrocarbonetos aromáticos é subtraído no fundo do lavador. O biodiesel é adicionado ao lavador, no contexto da invenção, usualmente a uma temperatura entre 10°C e 50°C, preferencialmente entre 20°C e 40°C, especialmente preferencial a 30°C. A lavagem do benzeno cru com o fluido de lavagem é um procedimento físico, no qual a distribuição da quantidade de matéria dos componentes BTX, sobre a fase gasosa e líquida, seja de forma que sua absorção resulte de um estado de equilíbrio. Para a relação de equilíbrio de fases, vale, simplificadamente:

$$y_i \cdot \varphi_i \cdot p = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_{oi}^{LV}$$

Aqui, y_i e x_i representam as frações molares dos componentes analisados i , nas fases gasosa e líquida, e p representa a pressão do sistema. No caso da pressão de vapor p_{oi}^{LV} , trata-se de uma característica da matéria do componente analisado i , a qual depende da temperatura. Para possibilitar a descrição de desvios do comportamento ideal, são empregados o coeficiente de fugacidade φ_i na fase gasosa, o qual usualmente difere muito pouco de 1, e o coeficiente de atividade γ_i na fase líquida. O coeficiente de atividade γ_i trata de uma grandeza que descreve decisivamente o comportamento das diferentes moléculas entre si, sendo assim uma função da composição no fluido como também da temperatura. Para garantir a absorção mais efetiva possível, são desejados valores de γ_i próximos de 1, mais especificamente, abaixo de 1, já que isso corresponde a um incremento da capacidade de absorção em comparação ao comportamento ideal. No uso de biodiesel como fluido de lavagem, observou-se, em especial a baixas

temperaturas de aproximadamente 30°C, coeficientes de atividade mais baixos do que para o convencional óleo de lavagem à base de creosoto, e assim uma capacidade de absorção visivelmente melhorada. Em comparação à lavagem BTX convencional, mediante a utilização de óleo de lavagem fóssil à base de uma fração de creosoto, podem, portanto, ser reduzidas as quantidades de fluidos de lavagem transportadas no circuito de fluido de lavagem, e reduzidos os custos operacionais. Adicionalmente, por conta da maior capacidade de absorção, poderá ser lavada uma parcela maior do benzeno cru do gás de coqueria.

Além do equilíbrio de fases, são de relevante importância para a absorção de hidrocarbonetos aromáticos de gás de coqueria por meio de um fluido de lavagem, também a densidade, a capacidade calorífica específica e a viscosidade do fluido de lavagem. O biodiesel apresenta uma capacidade calorífica superior à do conhecido óleo de lavagem fóssil. Como o aquecimento do fluido de lavagem no lavador leva a uma redução da capacidade de absorção, resultam aqui vantagens a favor do biodiesel. Enquanto a densidade do biodiesel é usualmente menor do que a densidade do óleo de lavagem, os valores de viscosidade são quase que coincidentes.

Para a regeneração, o biodiesel enriquecido com os hidrocarbonetos aromáticos é aquecido a uma temperatura entre 100°C e 250°C. A faixa de temperatura indicada fica acima dos pontos de ebulação do benzeno, tolueno e xileno, de modo que estes se desprendem do fluido de lavagem. Especialmente efetiva demonstrou-se a expulsão do benzeno cru com vapor de água. Na faixa de temperatura indicada, não são observadas nem uma evaporação considerável e nem uma decomposição do biodiesel. Uma decomposição térmica e uma ebulação do biodiesel ocorrem usualmente, dependendo da exata composição, apenas a temperaturas acima de 300°C.

O biodiesel é, preferencialmente, extraído para a expulsão dos hidrocarbonetos aromáticos absorvidos com vapor de água superaquecido que apresenta uma temperatura de mais de 150°C. Especialmente preferencial é uma temperatura de extração de aproximadamente 180°C ou mais. Também não seriam observadas precipitações de substâncias a altas temperaturas de extração, que seriam originárias de reações de copolimerização mediante a participação das impurezas contidas no gás de coqueria. Em um ensaio, o biodiesel foi aquecido a uma temperatura de 200°C e enriquecido com benzeno cru BTX, isto é, benzeno, tolueno e xileno, correspondentemente à composição contida no gás de coqueria, bem como com H₂S, que facilita a formação de

precipitações por reações de copolimerização no óleo diesel fóssil. Enquanto que no ensaio comparativo com óleo diesel fóssil se formaram partículas esféricas, que se depositaram no fundo do recipiente, não se observaram quaisquer precipitações na utilização de biodiesel.

- 5 O biodiesel é obtido de óleos vegetais. Típicas matérias primas são, dependendo das circunstâncias locais, óleo de colza, azeite de côco, óleo de girassol e óleo de soja, dos quais são formados os respectivos metilésteres. No contexto da invenção, o metiléster de colza (RME) é especialmente apropriado, o qual está comercialmente disponível e pode ser produzido em grandes
10 quantidades em regiões de clima ameno.

- A invenção é explicada a seguir por meio de um exemplo. Para fins de comparação entre biodiesel e um óleo de lavagem convencional como fluido de lavagem em uma lavagem BTX, foram comparadas as características de óleo de lavagem de alcatrão de hulha e de metiléster de colza (RME). A tabela 1 mostra,
15 ao lado do coeficiente de atividade γ , a capacidade calorífica c_p em J/gK (joules por grama por Kelvin) e a densidade em kg/l (quilogramas por litro) para óleo de lavagem e RME, respectivamente a 30°C.

Tabela1

	Óleo de lavagem	RME
γ Benzeno (30°C)	1,7	0,6
γ Tolueno (30°C)	2,7	0,7
γ m-Xileno (30°C)	4,6	2,4
c_p [J/gK]	1,7	2,2
ρ [kg/l]	1,07	0,88

- Para benzeno, tolueno e xileno, observa-se, no caso do RME, um
20 coeficiente de atividade menor do que no óleo de lavagem e, assim, uma melhor capacidade de absorção a 30°C. Com um aumento da temperatura, os valores dos coeficientes de atividade se aproximam de um valor de 1, sendo que o RME apresenta ainda uma capacidade melhor de absorção do que o óleo de lavagem convencional. Adicionalmente, o RME apresenta, de forma vantajosa, uma maior
25 capacidade calorífica e uma densidade menor do que o óleo de lavagem de alcatrão de hulha. Enquanto RME fresco apresenta uma viscosidade menor do que o óleo de lavagem, os valores das viscosidades se aproximam um do outro no emprego cíclico do fluido de lavagem e de uma repetida expulsão dos hidrocarbonetos aromáticos dissolvidos por aquecimento. O metiléster de colza

- apresenta também uma satisfatória resistência à temperatura. As maiores temperaturas são alcançadas no ciclo para a lavagem BTX durante a expulsão dos hidrocarbonetos aromáticos por vapor quente de água. Na adição de vapor a uma temperatura de 235°C, não ocorre nenhuma decomposição do biodiesel.
- 5 Além disso, perdas por evaporação em comparação ao óleo de lavagem também são insignificantes. Em um emprego de maior duração do RME, observa-se apenas um certo clareamento do biodiesel, o que pode ser explicado pelo desaparecimento de uma pequena parcela de componentes de fácil ebulição. Floculações ou uma sedimentação não são observadas, de modo que o biodiesel
- 10 é apropriado para o emprego de longo prazo na absorção de hidrocarbonetos aromáticos de gás de coqueria.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para remoção de hidrocarbonetos aromáticos de gás de coqueria, compreendendo as seguintes etapas:
 - i. um gás de coqueria é posto em contato com um fluido de lavagem em um lavador de gases, sendo que os hidrocarbonetos aromáticos contidos no gás de coqueria são removidos do gás de coqueria por absorção, e o fluido de lavagem é enriquecido com hidrocarbonetos aromáticos; e, subsequentemente,
 - ii. o fluido de lavagem enriquecido com os hidrocarbonetos aromáticos é aquecido, e os hidrocarbonetos aromáticos são removidos do fluido de lavagem através de extração com vapor de água, e
 - iii. o fluido de lavagem regenerado é reciclado ao lavador de gases após um resfriamento,
caracterizado pelo fato de que o biodiesel é utilizado como o dito fluido de lavagem.
- 15 2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o biodiesel consiste essencialmente em metil-éster de colza (RME).
3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o biodiesel é adicionado no topo do lavador de gases, fluindo através do lavador em contra-corrente em relação ao gás de coqueria, e o biodiesel enriquecido com hidrocarbonetos aromáticos é removido em uma parte inferior do lavador de gases.
- 20 4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo fato de que o biodiesel é alimentado ao lavador de gases a uma temperatura entre 10°C e 50°C.
- 25 5. Método de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que o biodiesel é alimentado ao lavador de gases a uma temperatura entre 20°C e 40°C.
- 30 6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo fato de que o biodiesel enriquecido com os hidrocarbonetos aromáticos absorvidos é aquecido a uma temperatura entre 100°C e 250°C para a remoção dos hidrocarbonetos aromáticos absorvidos.
7. Método de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que o biodiesel é separado dos hidrocarbonetos aromáticos absorvidos com vapor de água superaquecido que está a uma temperatura acima de 150°C.