

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

(21) **PI 1002696-7 A2**

(22) Data de Depósito: 27/08/2010
(43) Data da Publicação: 29/05/2012
(RPI 2160)



(51) *Int.Cl.:*
B01D 53/48
B01J 20/28
B01J 20/30

(54) Título: COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES, PREPONDERANTEMENTE DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, CONTIDOS EM CORRENTES LÍQUIDAS E GASOSAS, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA, PROCESSO DE REMOÇÃO DE IMPUREZAS, PREPONDERANTEMENTE COMPOSTOS DE ENXOFRE, INCLUINDO SULFETO DE HIDROGÊNIO, CONTIDAS EM CORRENTES LÍQUIDAS OU GASOSAS, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA

(73) Titular(es): Oxiteno S.A. Indústria e Comércio

(72) Inventor(es): Marcelo Brito de Azevedo Amaral, Marco Antonio Logli, Valéria Perfeito Vicentini

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES, PREPONDERANTEMENTE DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, CONTIDOS EM CORRENTES LÍQUIDAS E GASOSAS, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA, PROCESSO DE REMOÇÃO DE IMPUREZAS, PREPONDERANTEMENTE COMPOSTOS DE ENXOFRE, INCLUINDO SULFETO DE HIDROGÊNIO, CONTIDAS EM CORRENTES LÍQUIDAS OU GASOSAS, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA. A presente invenção se refere a uma composição absorvedora composta por um óxido e/ou hidróxido de ferro, carvão ativo, promotores e ligantes, na forma de pastilhas ou grânulos extrudados, capaz de absorver impurezas de correntes de fluidos para a eliminação de impurezas, principalmente compostos de enxofre, contidos nessas correntes. A presente invenção também se refere aos processos de obtenção dos absorventes, bem como à sua utilização para a eliminação de impurezas contidas em correntes líquidas e gasosas.

“COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES, PREPONDERANTEMENTE DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, CONTIDOS EM CORRENTES LÍQUIDAS E GASOSAS, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA, PROCESSO DE REMOÇÃO DE IMPUREZAS, PREPONDERANTEMENTE COMPOSTOS DE ENXOFRE, INCLUINDO SULFETO DE HIDROGÊNIO, CONTIDAS EM CORRENTES LÍQUIDAS OU GASOSAS, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA”.

10 Campo da invenção

A presente invenção se refere a um absorvedor sólido massivo, na forma de pastilhas ou na forma de extrudados, composto por óxidos e hidróxidos metálicos e aditivos especiais, bem como ao processo de sua manufatura, e de sua utilização no tratamento de correntes de fluidos para a eliminação de impurezas contidas nessas correntes. Mais precisamente, esta invenção se refere a um absorvedor composto por óxidos e hidróxidos de ferro, contendo aditivos (ativadores e ligantes) e, especialmente, carvão ativo que tem a propriedade de aumentar a capacidade do absorvedor de absorver impurezas contidas nas correntes que são tratadas com o referido absorvedor, e ainda melhorar sua resistência física durante a sua preparação e a sua utilização.

As correntes nas quais o absorvedor objeto desta invenção é utilizado são tipicamente misturas líquidas ou gasosas compostas principalmente por hidrocarbonetos contendo impurezas constituídas por compostos de enxofre, tipicamente sulfeto de hidrogênio (H_2S) e outros compostos tais como sulfeto de carbonila, sulfetos e di-sulfetos orgânicos, tioálcoois, compostos cíclicos de enxofre, e outros. Exemplos de correntes gasosas são o gás natural, gases de hidrocarbonetos associados à produção de petróleo, gases de refinaria e o biogás resultante da decomposição de resíduos

urbanos e agrícolas. Como exemplos de correntes líquidas podem ser citados as naftas do petróleo e o gás liquefeito do petróleo (GLP).

Antecedentes da Invenção

A presença de compostos de enxofre em correntes de hidrocarbonetos é indesejada porque esses compostos podem trazer diversos problemas quando do seu transporte, estocagem ou de sua utilização prática. Os compostos de enxofre são corrosivos para as tubulações utilizadas para o transporte desses fluidos, bem como para os tanques e vasos em que eles são armazenados. Quando as correntes de hidrocarbonetos são usadas como intermediários de processamentos químicos, os compostos de enxofre podem causar a desativação dos catalisadores utilizados nesses processamentos. Quando as correntes de hidrocarbonetos são utilizadas como combustíveis, os compostos de enxofre reagem dando óxidos de enxofre, e eventualmente outros compostos de enxofre, que ficam nos gases de combustão, os quais são emitidos para a atmosfera. Esses compostos têm sérias restrições quanto ao seu lançamento no meio ambiente. Por essas razões, se justifica o tratamento das correntes líquidas e gasosas de hidrocarbonetos para a eliminação dos compostos de enxofre contidos nelas, até os níveis de concentrações toleráveis.

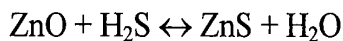
Sabe-se bem que certos produtos formulados com óxidos e hidróxidos metálicos podem ser utilizados para a remoção de compostos de enxofre de correntes líquidas ou gasosas. Os óxidos metálicos citados têm a fórmula genérica M_xO_y , e os hidróxidos metálicos têm a fórmula genérica $M_xO_y(OH)_z$, em que M representa um metal. Os principais metais constituintes desses óxidos são o zinco e o ferro ou as suas misturas. Outros metais como o cobre, o níquel, o cobalto, o molibdênio e o manganês também podem estar presentes, mas eles têm principalmente a função de incrementar a taxa de absorção das impurezas pelos metais principais. Os produtos finais à base desses óxidos e hidróxidos podem se apresentar na forma de pós, que são

usados na forma de lammas em mistura com a corrente a ser tratada, ou na forma de grânulos que são acomodados em leitos fixos através dos quais passa a corrente de fluido a ser tratado. Os grânulos podem ser suportados, quando os óxidos e/ou hidróxidos metálicos são depositados em sólidos inertes, ou os grânulos podem ser massivos quando são constituídos apenas pelos óxidos e ou hidróxidos metálicos e seus aditivos.

Depois de exaurir a sua capacidade útil, os absorvedores usados na forma de grânulos são removidos dos equipamentos em que são utilizados, sendo substituídos por cargas novas para dar continuidade ao processo. Por essa razão são utilizados múltiplos equipamentos de absorção, instalados em paralelo, de modo que sempre seja possível interromper a operação de um deles para substituir o absorvedor sem interromper a operação de tratamento do fluido como um todo.

É sempre desejável que o absorvedor exaurido possa ser recuperado e reprocessado para evitar a geração de resíduos sólidos que podem ter sérias restrições para descarte no meio ambiente. Também é desejável que o absorvedor tenha uma alta capacidade de absorção de impurezas para prolongar a sua utilização prática, tanto em termos de tempo de operação quanto em relação ao peso de absorvedor utilizado por unidade de peso de impureza removida. Maior capacidade de absorção significa mais tempo em operação e um número menor de operações de troca e menor incidência de custo de remoção das mesmas quantidades de impurezas.

Para o tratamento de correntes gasosas em temperaturas relativamente elevadas (acima de 100°C), um dos produtos mais utilizados é formulado principalmente com óxido de zinco (ZnO). A eliminação do H₂S envolve a seguinte reação química:



Nas condições de operação, a água produzida vaporiza, transformando-se num gás, que se incorpora à corrente gasosa que está sendo

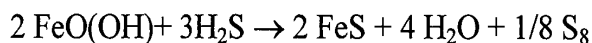
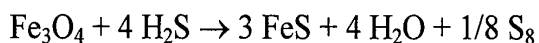
tratada.

Os absorvedores à base de óxido de zinco são quase sempre massivos, onde o óxido de zinco é utilizado juntamente com um ligante para manter a integridade física do produto final.

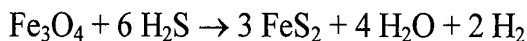
5 Em temperaturas relativamente baixas, operando com correntes de gases saturadas de água, os produtos formulados à base de óxido de zinco, geralmente, não são os preferidos por causa de sua baixa taxa de absorção e da possibilidade da desintegração física dos grânulos do produto, podendo aumentar muito a queda de pressão através do leito do absorvedor
10 antes de sua saturação química.

O carvão ativo já foi empregado na absorção de H_2S de correntes de gás natural e outros gases, devido à sua alta área específica. Entretanto, ele tem baixa capacidade de retenção de H_2S , operando a baixas temperaturas. Por essa razão, o uso do carvão ativo em aplicações dessa
15 natureza tem sido muito limitado. O uso do carvão ativo é mais comum na remoção de odores indesejáveis (incluindo o de H_2S) em gases descarregados diretamente para a atmosfera.

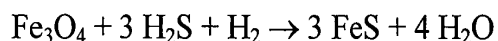
Para operar em temperaturas relativamente baixas e com correntes saturadas com vapor d'água são, geralmente, preferidos os
20 absorvedores à base de óxido de ferro na forma de magnetita cristalina (Fe_3O_4), podendo também conter hidróxidos de ferro ($FeO(OH)$). Assim, como no caso dos absorvedores à base de óxido de zinco, a remoção do H_2S também ocorre por reação química, envolvendo a redução do ferro de valência 3 para a valência 2:



25 Também é possível, e desejável, que ocorra uma dissolução redutora, como mostrado na equação abaixo:



O hidrogênio pode participar da reação de absorção do H₂S com a formação de FeS:



Alguns aditivos podem acelerar a taxa de absorção de impurezas contidas nas correntes tratadas com absorvedores à base de óxido e hidróxido de ferro. Exemplos desses aditivos são os óxidos de cobre (cúprico ou cuproso), como proposto por Dalbert Scranton no pedido de patente WO 98/07501, publicado em 26 de fevereiro de 1998.

Os primeiros absorvedores à base de óxidos de ferro foram preparados utilizando suportes sólidos inertes sobre os quais eram depositados os óxidos. Um dos suportes sólidos inertes era constituído por pedaços de madeira impregnados com óxido de ferro. Absorvedores desse tipo foram usados comercialmente por muito tempo, mas apresentam sérios inconvenientes. Alguns dos inconvenientes são a baixa capacidade de absorção de impurezas, por unidade de volume de absorvedor, e a tendência ao empacotamento excessivo do leito, que pode ser causada pela retenção de água, levando a um aumento progressivo da perda de carga até níveis muito altos que exigem a sua substituição. Outro problema está na dificuldade de recuperar e reciclar o produto exaurido de forma prática e econômica.

Foram propostos vários materiais para substituir a madeira como suporte dos óxidos e hidróxidos metálicos. Um deles é o óxido de ferro III (Fe₂O₃) amorfo, como proposto, por exemplo, por Irwin Fox e colaboradores na patente US 4.366.131. Por outro lado, Jerome Gross, no pedido de patente WO 91/03422, página 4, propõe o uso de montmorilonita calcinada como suporte de absorvedores à base de óxido de ferro. Uma formulação preferida por Jerome Gross indica uma proporção de 59% de montmorilonita, 22% de óxido de ferro, 18% de água e 1% de sulfito de sódio. Num dos testes, esse produto apresentou um teor de 288 kg/m³ de óxido de ferro por m³ de leito (18 libras de óxido de ferro por pé cúbico de

leito).

Os absorvedores suportados têm uma deficiência inerente que é a presença de material inerte (suporte), quando se deseja maximizar a quantidade de óxido e hidróxido de ferro reativo por unidade de volume. O material inerte ocupa espaço sem contribuir para a retenção das impurezas da corrente tratada. Por outro lado, absorvedores massivos podem permitir acondicionar quantidades muito maiores de óxidos e/ou hidróxidos de ferro reativos por unidade de volume. Absorvedores massivos à base de óxidos de ferro extrudados úteis para remoção de compostos de enxofre de correntes de processo já são indicados para uso comercial no livro “Catalyst Handbook”, editado por *Wolfe Scientific Books*, Londres, 1970.

Uma das principais dificuldades da utilização de absorvedores massivos de óxidos de ferro, particularmente de magnetita, está na dificuldade de manter a integridade da forma do produto final durante a sua preparação e manuseio antes de sua utilização e principalmente depois de exaurido, quando a magnetita se transforma nos sulfetos de ferro. Vários fatores estão associados à manutenção da integridade das partículas durante o uso e descarregamento. O material conformado pode não se manter agregado na presença de água, que é comumente arrastada em algumas correntes gasosas, e que pode causar a compactação do leito. Além disso, quanto maior a conversão dos óxidos a sulfetos, maior será a probabilidade de desintegração dos grânulos. A desintegração dos grânulos durante a utilização do produto pode levar à formação de partículas finas que se acomodam nos espaços vazios do leito do absorvedor, aumentando a resistência à passagem do fluido (elevação da perda de carga), podendo ser necessário parar e substituir o absorvedor antes mesmo de atingir a sua saturação química. Assim, mesmo com teores elevados de óxidos metálicos, pode não se obter maior capacidade de remoção de compostos de enxofre. A desintegração do material também pode acarretar a liberação de pó durante o manuseio e descarregamento da

carga exaurida, o que é um inconveniente sério sob o ponto de vista de higiene industrial. Além disso, a formação de pó representa uma perda de produto para o meio ambiente, podendo isso significar um problema sério de poluição.

5 A preparação de materiais granulados por compactação ou extrusão quase sempre requer o uso de pelo menos um ligante capaz de manter unidas as partículas dos óxidos e hidróxidos metálicos. Os ligantes podem ser compostos inorgânicos ou compostos orgânicos. Exemplos de ligantes inorgânicos são a bentonita, caulim, cimento e alumina. Materiais
10 deste tipo são descritos, por exemplo, por Gyanesh P. Khare, na patente US 5.306.685. Ele utilizou esses materiais para preparar absorvedores extrudados constituídos de misturas de óxido de zinco e óxido de ferro (Fe_2O_3). Exemplos de ligantes orgânicos podem ser a pasta de amido, o açúcar (sacarose), a glicose, a gelatina e outros, citados de forma genérica em
15 PERRY's Chem. Eng. Handbook, 6ª Edição (1984). O polietilenoglicol (PEG) e o poli(álcool vinílico) são citados por Koichi Kitahara e colaboradores na patente US 5.670.445. Além deles, Mahesh C. Jha e colaboradores, na patente US 4.732.888, indicam o uso de amido, além de metil-celulose e melaço, para produzir pastilhas de absorvedores contendo
20 óxidos de ferro e zinco.

 Para obter absorvedores extrudados, é necessário preparar uma massa com plasticidade suficiente para que ela flua através de uma extrusora. A adição de água em proporções adequadas pode produzir uma massa com as propriedades desejadas para a extrusão. Água em excesso pode produzir um
25 extrudado com resistência mecânica muito baixa para manuseio nas operações seguintes (corte, transporte e secagem). Baixa quantidade de água pode deixar a massa sem fluidez e muito abrasiva ao ponto de inviabilizar a operação de extrusão. A adição de água para obter uma massa de óxido de ferro com as propriedades reológicas adequadas à extrusão está descrita por Paul R. Pine e

colaboradores, na patente US 2.457.719, e na patente US 2.461.147. E. P. Daves e colaboradores também descrevem a adição de água a óxidos de ferro para obter massas com plasticidade suficiente para extrusão. Eles também indicam o uso de outros auxiliares de extrusão, tais como ácido esteárico, óleo vegetal hidrogenado e ácido tânico.

Sumário da Invenção

A presente invenção descreve a preparação de uma composição absorvedora, também chamada absorvedor, e de seu uso em processos de remoção de impurezas, principalmente compostos de enxofre, de correntes líquidas e gasosas. Verificou-se agora que a adição de carvão, surpreendentemente, melhora muito a capacidade de absorção de impurezas e a resistência à desintegração de absorvedores massivos à base de óxido e/ou hidróxido de ferro. Esse efeito é observado quando o carvão, e especialmente o carvão ativo, é adicionado de forma que o teor de carvão no produto final fique entre 0,5% e 50%, em peso, e preferivelmente entre 3% e 20%, em peso.

Não está inteiramente esclarecido o mecanismo exato de atuação do carvão durante a absorção. Entretanto, os resultados inesperados e aperfeiçoados verificados na presente invenção podem ser devido ao fato de que o carvão, ao provocar um aumento da área superficial do produto final, permite, possivelmente, que uma quantidade maior de metal ativo fique exposta e mais facilmente disponível para a reação com as impurezas encontradas nas correntes que estão sendo tratadas. Também é possível que o próprio carvão colabore na absorção de alguns compostos indesejados que normalmente não reagem com o metal ativo.

A presença de carvão também melhora as características físicas dos grânulos tanto os recém preparados como os já exauridos após a saturação com as impurezas absorvidas. Essa melhoria é muito importante porque reduz as perdas de material durante o descarregamento, reduzindo a

formação de pó e, conseqüentemente, melhorando as condições de trabalho, bem como reduzindo as perdas para o ambiente de produtos contendo enxofre (absorvedor exaurido). Os grânulos exauridos podem ser, assim, retirados dos vasos onde são utilizados, acondicionados em embalagens adequadas e enviados para reprocessamento ou co-processamento. Uma das formas de co-processamento é misturar os grânulos exauridos em piritas naturais usadas nos processos de ustulação (reação com ar em alta temperatura) para produzir óxidos de ferro usados na produção de ferro gusa e dióxido de enxofre. O dióxido de enxofre é utilizado na produção de ácido sulfúrico.

Uma das formas preferidas de adicionar carvão é misturá-lo a uma massa de óxidos e/ou hidróxidos de ferro sintéticos, ligantes, outros aditivos orgânicos e inorgânicos opcionais e água, dependendo do processo de conformação das pastilhas. A mistura desses materiais pode ser feita utilizando um misturador de sólidos comum, para depois submeter a massa final a um processo de conformação para obter os grânulos desejados. Caso a mistura seja submetida a um processo de empastilhamento, a adição de água pode não ser necessária. Para obter pastilhas pelo processo de compressão mecânica pode ser necessário adicionar um lubrificante, tipicamente grafite ou o próprio carvão constituinte da composição, para facilitar a liberação das pastilhas dos moldes em que elas são comprimidas para obter o absorvente final. O tamanho preferido das pastilhas é de 2 mm a 10 mm de diâmetro e, preferivelmente 3 mm a 10 mm de altura. Para obter grânulos extrudados é necessária a adição de água na proporção de 5% a 30% e, preferivelmente, de 15% a 25%, em peso, à massa de forma a obter plasticidade suficiente para alimentar a máquina extrusora. Os extrudados são cortados em grânulos de 1 a 9 mm de diâmetro e de 3 a 25 mm de comprimento, e preferivelmente de 5 mm a 15 mm de comprimento. O material obtido é então seco a uma temperatura inferior a 130°C até se obter um produto com 0,5 a 8%, em peso, de água, para se atingir a máxima resistência mecânica.

A adição de carvão é igualmente eficiente, independentemente da forma de preparar os grânulos da composição absorvedora, seja ela o empastilhamento ou a extrusão.

5 A composição absorvedora conformada, ou absorvedor, da presente invenção, destinada à remoção de contaminantes, e preponderantemente de compostos de enxofre contidos em correntes líquidas e gasosas, compreende os seguintes ingredientes:

- (i) óxido e/ou hidróxido de ferro,
- (ii) de 0% a 15%, em peso, em relação ao peso da composição
10 final, de um aglutinante, e preferencialmente de 0,5% a 15%, em peso,
- (iii) de 0% a 5%, em peso, em relação ao peso da composição final, de um lubrificante, e preferencialmente de 0,5% a 5%, em peso,
- (iv) água, e
- (v) de 0% a 5%, em peso, em relação ao peso da composição
15 final, de aditivos promotores, e preferencialmente de 0,1% a 5%, em peso, e se caracteriza por compreender ainda:

- (vi) de 0,5% a 50%, em peso, em relação ao peso da composição final, de carvão, sendo que a composição apresenta uma relação de área específica entre o carvão e o óxido e/ou hidróxido de ferro que varia
20 de 2,5 a 600, e tem uma resistência mecânica maior do que 9,81 N (1 kgf), mantendo sua integridade física antes e após a saturação por impurezas.

A composição da presente invenção compreende, preferivelmente, de 3% a 20%, em peso, em relação ao peso da composição final, de carvão.

25 O carvão pode ser de origem vegetal ou mineral ou suas misturas, e, mais preferencialmente, de origem vegetal. O carvão mais preferido para a realização da presente invenção é o carvão ativo.

Para o preparo da composição absorvedora da presente invenção, o carvão pode apresentar uma granulometria entre as peneiras de

malha 60 e 325 do Sistema Tyler e uma área específica de 100 a 1200 m²/g.

O óxido de ferro preferido para preparar a composição absorvedora objeto da presente invenção é a magnetita sintética. Existem várias maneiras de preparar essa magnetita sintética. Uma delas consiste na precipitação de Fe(OH)₂ a partir de uma solução de sulfato ferroso. O hidróxido de ferro II é então aquecido em condições controladas, em presença de ar, para obter magnetita cristalina. Esta é a rota preferida para produzir comercialmente a magnetita utilizada como Pigmento Preto usado na produção de tintas. Outra forma de obter a magnetita cristalina é a decomposição térmica de um sal básico de ferro III de um ácido carboxílico, hidróxi-acetato de ferro III, por exemplo, em atmosfera de gás inerte. Em qualquer caso, a magnetita sintética utilizada para preparar o absorvente objeto desta invenção produz sempre resultados equivalentes.

O hidróxido de ferro preferido para preparar o absorvedor objeto desta invenção pode ser obtido pela precipitação de um sal de ferro II em presença de ar. O hidróxido de ferro adequado para uso na presente invenção é o FeO(OH) ou similar.

Na composição de acordo com a presente invenção, o óxido e/ou o hidróxido de ferro têm uma área específica variando de 2 a 40 m²/g.

O aglutinante é selecionado dentre cimento, alumina, sílica, montmorilonita, bentonita, óleo vegetal, estearatos, poliglicol, sacarose, amido, celulose, hidróxi-etil-celulose, carbóxi-etil-celulose, ou misturas dessas substâncias.

O lubrificante é selecionado dentre grafite e estearato ou misturas dessas substâncias

A água adicionada na presente composição está presente numa proporção variando de 0,1% a 30%, em peso, em relação à composição final.

O aditivo promotor é um óxido de metal de transição e, de preferência, é selecionado dentre óxido de cobre I, óxido de cobre II, óxido de

níquel, óxido de manganês, óxido de cobalto ou suas misturas.

Preferencialmente, a composição absorvedora está na forma de um sólido granulado que tem um diâmetro superior a 1,0 mm.

Um outro objetivo da presente invenção é fornecer um
5 processo para obtenção da composição absorvedora conformada, conforme acima definida, que compreende as seguintes etapas:

a) preparação de uma mistura do óxido e/ou hidróxido de ferro com pelo menos um aglutinante, água, e carvão e, opcionalmente, um aditivo promotor,

10 b) homogeneização da mistura formada em a) em um misturador de sólidos com controle da umidade com água adicional de no máximo 30%, em peso, em relação ao peso da composição final,

c) extrusão para obter grânulos com um diâmetro entre 1,0 mm e 9,0 mm e um comprimento de 3 mm a 25 mm,

15 d) secagem do material extrudado a uma temperatura inferior a 130°C, e

e) peneiramento para separar os finos eventualmente formados.

Numa forma alternativa de realização da presente invenção, é
20 fornecido um processo para obtenção da composição absorvedora conformada, conforme acima definida, que compreende as seguintes etapas:

a) preparação de uma mistura do óxido e/ou hidróxido de ferro com pelo menos um aglutinante e/ou lubrificante, carvão e, opcionalmente, um aditivo promotor e água,

25 b) homogeneização a seco da mistura formada em a) em um misturador de sólidos,

c) peletização para obter grânulos cilíndricos com um diâmetro entre 2 mm e 10 mm e um comprimento de 3 mm a 10 mm, e

d) peneiramento para separar os finos eventualmente

formados.

A presente invenção também se refere a um processo de remoção de impurezas, preponderantemente compostos de enxofre, incluindo sulfeto de hidrogênio, contidas em correntes líquidas ou gasosas, que
5 compreende as seguintes etapas:

- a) carregamento da composição absorvedora, conforme acima definida, em um leito ou um conjunto de leitos arranjados em série ou em paralelo, ou em combinações de arranjos em série e em paralelo,
- b) absorção de contaminantes através da passagem de
10 correntes líquidas ou gasosas contendo os ditos contaminantes, em fluxo ascendente ou descendente, através do dito leito durante um período de tempo suficiente para que o leito fique saturado com os referidos contaminantes, sendo esta saturação definida pela especificação de impurezas na corrente de saída, e
- c) remoção da composição absorvedora saturada, sendo
15 substituída por outra carga de composição absorvedora equivalente à carga inicial, e assim sucessivamente.

Na etapa b) do processo de remoção de impurezas da presente invenção, opera-se a uma temperatura de absorção superior a 5°C e inferior a
20 125°C e a uma pressão igual ou superior à pressão atmosférica.

A corrente gasosa a ser tratada pode ser gás natural ou gás associado à produção de petróleo, podendo esta corrente conter ainda água até a sua concentração de saturação.

A corrente líquida a ser tratada pode ser, preferencialmente,
25 gás liquefeito de petróleo (GLP).

A composição absorvedora retém impurezas das correntes a serem tratadas até uma quantidade equivalente a pelo menos 360 kg de enxofre por m³ da composição absorvedora, sem perda da integridade física da composição absorvedora, mantendo o teor de impurezas na corrente de

saída abaixo do nível especificado.

A composição absorvedora exaurida pode ser removida do leite onde foi utilizada, sem uma perda muito significativa de material na forma de pó ou de partículas muito pequenas, de forma que ela pode ser reprocessada ou co-processada para recuperar o ferro e o enxofre na forma de substâncias úteis.

O presente pedido de patente se refere também ao uso da composição absorvedora para a remoção de impurezas em fluidos, tais como, gás natural, gás de refinaria, biogases, e outros fluidos líquidos ou gasosos, contendo hidrocarbonetos contaminados por compostos à base de enxofre.

Foram preparadas e comparadas composições absorvedoras conformadas de acordo com a presente invenção e de acordo com o estado da técnica, as quais serão denominadas aqui a seguir de absorvedores.

Exemplo 1

Preparação da magnetita:

Uma quantidade de 25 mol de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ foi dissolvida em água destilada e depois o volume foi completado para 25 litros. A essa solução foram adicionados, sob agitação, 12,5 litros de uma solução de hidróxido de amônio a 25%, em peso, à temperatura ambiente. A adição da solução de hidróxido de amônio foi feita lentamente no início (10% do volume) e depois rapidamente. Obteve-se um precipitado gelatinoso marrom. Foram depois adicionados 10 litros de água para reduzir a viscosidade do meio. Depois de 15 minutos de agitação vigorosa, a suspensão foi centrifugada a 2000 rpm, por 5 minutos. O líquido sobrenadante foi descartado. O gel foi lavado com uma solução de acetato de amônio a uma concentração de 2% e depois novamente centrifugado a 2000 rpm, por 5 minutos. O processo de lavagem e centrifugação foi repetido por mais seis vezes, até se obter uma massa de hidróxi-acetato de ferro III. Esse material foi então seco em estufa a uma temperatura entre 90°C e 110°C, por 3 horas, em

atmosfera de nitrogênio, obtendo-se 2,7 kg de produto intermediário. Esse material foi depois moído num moinho de rolos e o material resultante foi peneirado utilizando uma peneira de malha 200 (mesh) do Sistema Tyler para separar os finos. O produto selecionado foi calcinado a 320°C num forno, onde foi mantida uma atmosfera de nitrogênio durante todo o processo, incluindo a etapa final de resfriamento até a temperatura ambiente. Foram obtidos aproximadamente 2,0 kg de magnetita com uma área superficial de aproximadamente 30 m²/g.

Preparação do absorvedor 1:

Uma quantidade de 1,0 kg de magnetita preparada como descrito acima foi misturada com 100 g de carvão ativo pulverizado, 40 g de amido e a água requerida para obter uma pasta extrudável. Essa pasta foi depois alimentada a uma extrusora provida de trefilas com furos de 3,2 mm (1/8'') de diâmetro, obtendo-se extrudados que foram cortados imediatamente para obter cilindros com 10 mm a 15 mm de comprimento. O material obtido foi submetido a um processo de secagem em estufa a uma temperatura em torno de 110°C, por 10 horas. Depois de seco, o material foi peneirado para separar os finos formados durante o processo de secagem. O material obtido foi identificado como absorvedor 1.

Para efeito de comparação foi preparado um absorvedor semelhante ao absorvedor 1, mas sem a adição de carvão ativo: 1,0 kg de magnetita preparada como descrito acima foi misturado com 100 g de amido e a água requerida para obter uma pasta extrudável. Essa pasta foi alimentada a uma extrusora obtendo-se um material extrudado com 3,2 mm (1/8'') de diâmetro. Esses extrudados foram cortados imediatamente para obtê-los na forma de cilindros com 10 a 15 mm de comprimento. O material foi então submetido a um processo de secagem em estufa, a uma temperatura em torno de 110°C, por 10 horas. Depois de seco, o material foi peneirado para separar os finos formados durante o processo de secagem. O material obtido foi

identificado como absorvedor 2.

Os absorvedores 1 e 2 apresentaram as propriedades mostradas na Tabela 1:

Tabela 1

Propriedade	Absorvedor 1	Absorvedor 2
Óxido de ferro (% em peso)	90	98
Densidade aparente (kg/m ³)	900	1000
Área superficial (m ² /g)	120	30
Porosidade (mL/g)	> 0,40	0,30
Resistência mecânica (N)	> 58,84	> 58,84
(kgf)	(> 6)	(6)

5 Teste de desempenho:

Os absorvedores 1 e 2 preparados como descrito acima foram submetidos a testes de desempenho em um reator tubular com 2,54 cm (1”) de diâmetro nominal, no interior do qual foram acondicionados 100 mL de amostra. O reator foi alimentado com nitrogênio saturado com vapor de água e contendo 50 vpm (volumes por milhão) de H₂S. A temperatura foi mantida em 40°C, a uma pressão de 5884 kPa (60 kgf/cm²) absoluta e a velocidade espacial em 450 h⁻¹. O efluente apresentou um teor de H₂S inferior a 0,02 vpm, sendo essas condições mantidas por um determinado tempo. Para avaliar a capacidade do absorvente, o teor de H₂S na alimentação foi elevado para 1,0% em volume e a velocidade espacial foi aumentada para 1000 h⁻¹, sendo que essas condições foram mantidas até que a concentração de H₂S no efluente do reator apresentasse um valor de aproximadamente 80% do valor de entrada. A partir desse ponto a alimentação foi novamente trocada, passando para uma concentração de 50 vpm de H₂S, e a velocidade espacial foi reduzida para 450 h⁻¹. Essas condições foram mantidas até que a concentração de H₂S no efluente apresentasse um valor superior a 0,02 vpm, definido como “*break through*”.

O teste do absorvedor 2 teve de ser interrompido antes de ser atingido o valor de “*break through*”, quando a perda de carga no leito passou a apresentar valores excessivamente altos.

Avaliação dos resultados:

5 A avaliação dos absorvedores foi feita determinando-se a quantidade de enxofre absorvido por unidade de volume de leito. Os cálculos foram feitos por balanço material do gás (análise cromatográfica da entrada e da saída) e pela variação de peso da amostra utilizada. Os valores médios da absorção total de enxofre dos absorvedores 1 e 2 foram respectivamente 462
10 kg e 320 kg de enxofre por m³ de leito. O valor obtido para o absorvedor 1 foi muito superior ao que se encontra em documentos do estado da técnica referentes a absorvedores usados em condições semelhantes.

Depois da conclusão dos testes, os reatores foram abertos. O absorvedor 1 pode ser descarregado com facilidade porque ele manteve
15 características mecânicas semelhantes ao material virgem. A sua resistência mecânica foi determinada obtendo-se um valor de 88,26 N (9 kgf). Por outro lado, o absorvedor 2, preparado sem carvão ativo, estava compactado no leito, sendo necessário usar jatos de água para sua remoção. Obteve-se assim uma suspensão de material desagregado em água, não sendo possível medir a sua
20 resistência mecânica pelos métodos padronizados.

O absorvedor 1 exaurido apresentou uma composição química em que prevaleceu o FeS₂ e aproximadamente 10% de carbono.

Este exemplo demonstra que a incorporação de carvão ativo não só aumenta a capacidade de absorção de enxofre do absorvedor, mas
25 também permite que ele mantenha sua integridade física, facilitando o descarregamento do material exaurido e viabilizando o seu reprocessamento para obter produtos úteis.

Exemplo 2

Preparação do absorvedor:

Uma quantidade de 50 kg de magnetita sintética comercial (Pigmento Preto II) foi misturada com 12 kg de carvão ativo pulverizado, 2 kg de amido e 16 kg de água, utilizando um misturador de sólidos até a obtenção de uma massa com plasticidade suficiente para injeção numa extrusora, obtendo-se um material extrudado com 3,2 mm de diâmetro. Esses extrudados foram cortados imediatamente para obter cilindros com 10 mm a 15 mm de comprimento. Esse material foi submetido a um processo de secagem em estufa a uma temperatura em torno de 110°C, por 10 horas. Depois de seco, o material foi peneirado para separar os finos formados durante o processo de secagem. O material selecionado foi separado e identificado como o absorvedor 3.

Para efeito de comparação, foi preparado um absorvedor semelhante ao absorvedor 3, mas sem a adição de carvão ativo: 50 kg de magnetita sintética comercial (Pigmento Preto II) foram misturados com 2 kg de amido e 10 kg de água utilizando um misturador de sólidos até a obtenção de uma massa com plasticidade suficiente para injeção numa extrusora, obtendo-se um material com 3,2 mm de diâmetro. Esses extrudados foram cortados imediatamente para obtê-los na forma de cilindros com 10 a 15 mm de comprimento. O material foi então submetido a um processo de secagem em estufa, a uma temperatura em torno de 110°C, por 10 horas. Depois de seco, o material foi peneirado para separar os finos formados durante o processo de secagem. O material final foi identificado como o absorvedor 4. Os absorvedores 3 e 4 apresentaram as propriedades mostradas na Tabela 2:

Tabela 2

Propriedade	Absorvedor 3	Absorvedor 4
Óxido de ferro (% em peso)	78	96
Densidade aparente (kg/m ³)	900	1300
Área superficial (m ² /g)	135	8
Porosidade (mL/g)	0,55	0,20

Resistência mecânica (N)	> 58,84	> 58,84
(kgf)	(> 6)	(> 6)

Teste de desempenho:

O procedimento do teste de desempenho do absorvedor 3 foi o mesmo utilizado para os absorvedores 1 e 2, como foi descrito no Exemplo 1.

A avaliação dos absorvedores foi feita determinando a
 5 quantidade de enxofre absorvido por unidade de volume de leite. Os cálculos foram feitos por balanço material do gás (análise cromatográfica da entrada e da saída) e pela variação de peso da amostra utilizada. O valor médio da absorção total foi de 460 kg de enxofre por m³ de leite para o absorvedor 3, e de 350 kg de enxofre por m³ de leite para o absorvedor 4.

10 O teste do absorvedor 4 teve de ser interrompido antes de ser atingido o valor de “*break through*”, quando a perda de carga no leite passou a apresentar valores excessivamente altos.

Depois que o absorvedor 3 teve a sua capacidade exaurida, o reator foi aberto e o absorvedor 3 pode ser descarregado com facilidade
 15 porque ele manteve características mecânicas semelhantes ao material virgem. A sua resistência mecânica foi determinada obtendo-se um valor de 88,26 N (9 kgf). Por outro lado, o absorvedor 4, preparado sem carvão ativo, estava compactado no leite, sendo necessário usar jatos de água para sua remoção. Obteve-se, assim, uma suspensão de material desagregado em água, não
 20 permitindo medir a sua resistência mecânica pelos métodos padronizados.

Exemplo 3

Preparação do Absorvedor:

Uma quantidade de 25 kg de magnetita sintética comercial (Pigmento Preto II) e 25 kg de hidróxido de ferro (Pigmento Amarelo 42)
 25 foram misturados com 5 kg de carvão ativo pulverizado, 2 kg de hidróxi-etil-celulose (HEC) e 16 kg de água utilizando um misturador de sólidos até a obtenção de uma massa com plasticidade suficiente para injeção numa

extrusora, obtendo-se um material extrudado com 3,2 mm de diâmetro. Esses extrudados foram cortados imediatamente para obtê-los na forma de cilindros com 10 a 15 mm de comprimento. Esse material foi submetido a um processo de secagem em estufa a uma temperatura em torno de 110°C, por 10 horas.

- 5 Depois de seco, o material foi peneirado para separar os finos formados durante o processo de secagem. Este material foi identificado como absorvedor 5.

Uma quantidade de 25 kg de magnetita sintética comercial (Pigmento Preto II) e 25 kg de hidróxido de ferro (Pigmento Amarelo 42) 10 foram misturados com 5 kg de carvão ativo pulverizado, 0,25 kg de óxido de cobre II, 2 kg de hidróxi-etil-celulose (HEC) e 16 kg de água, utilizando um misturador de sólidos até a obtenção de uma massa com plasticidade suficiente para injeção numa extrusora, obtendo-se um material extrudado com 3,2 mm de diâmetro. Esses extrudados foram cortados imediatamente 15 para obtê-los na forma de cilindros com 10 a 15 mm de comprimento. Esse material foi submetido a um processo de secagem em estufa a uma temperatura em torno de 110°C, por 10 horas. Depois de seco o material foi peneirado para separar os finos formados durante o processo de secagem. Este material foi identificado como absorvedor 6.

- 20 Os materiais obtidos apresentaram as propriedades mostradas na Tabela 4.

Tabela 4

Propriedade	Absorvedor 5	Absorvedor 6
Óxido de ferro (%p)	89	89
Densidade aparente (kg/m ³)	960	960
Área superficial (m ² /g)	95	94
Porosidade (mL/g)	0,30	0,30
Resistência mecânica (N)	> 78,45	> 78,45
(kgf)	(> 8)	(> 8)

Avaliação dos resultados

A avaliação dos absorvedores foi feita determinando a quantidade de enxofre absorvido por unidade de volume de leite. Os cálculos foram feitos por balanço material do gás (análise cromatográfica da entrada e da saída) e pela variação do peso da amostra utilizada. Os resultados foram, respectivamente, 452 kg e 460 kg de enxofre por m³ de leite, para os absorvedores 5 e 6. Estes valores são muito superiores aos observados em documentos do estado da técnica referentes a absorvedores usados em condições semelhantes.

O material exaurido descarregado do reator foi avaliado quanto à sua resistência mecânica. Os absorvedores foram descarregados, tal qual como carregado, e as suas resistências mecânicas após descarregamento foram superiores a 88,26 N (9 kgf).

Foi realizado outro teste com o absorvedor 5, utilizando um gás composto por 40% dióxido de carbono e 60% nitrogênio (base seca) saturado com água. As condições operacionais foram iguais às utilizadas nos exemplos anteriores. O absorvedor 5 apresentou uma absorção de 452 kg S/m³.

Exemplo 4

Foi utilizado o absorvedor 3, preparado como descrito no exemplo 2, no tratamento de uma corrente de GLP. O absorvedor 3 foi submetido a teste de desempenho em um reator tubular com 2,54 cm (1”) de diâmetro nominal, no interior do qual foram acondicionados 45 mL de amostra. O reator foi alimentado com GLP líquido com velocidade espacial líquida igual a 1,56 h⁻¹. A temperatura foi mantida em 32°C, a pressão em 1275 kPa (13 kgf/cm²) absoluta. O efluente foi analisado segundo o método ASTM D 1838 para determinar a corrosividade, item de especificação do gás liquefeito de petróleo e o mesmo apresentou-se especificado.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição absorvedora conformada para a remoção de contaminantes, preponderantemente de compostos de enxofre, contidos em correntes líquidas e gasosas, constituída por óxido e/ou hidróxido de ferro, um
5 aglutinante e/ou um lubrificante, água e, opcionalmente, aditivos promotores, caracterizada pelo fato de que contém carvão na proporção de 0,5% a 50%, em peso, em relação ao peso da composição final, sendo que ela apresenta uma relação de área específica entre o carvão e o óxido e/ou hidróxido de ferro entre 2,5 e 600, tendo resistência mecânica maior que 9,81 N (1 kgf)
10 mantendo sua integridade física antes e após a saturação por impurezas.
2. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que contém carvão na proporção preferivelmente entre 3% e 20%, em peso, em relação ao peso da composição final.
3. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada
15 pelo fato de que o carvão apresenta granulometria entre as peneiras de malha 60 e 325 do Sistema Tyler para o preparo da composição absorvedora.
4. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o carvão é de origem vegetal ou mineral ou suas misturas.
5. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada
20 pelo fato de que o carvão é de origem vegetal.
6. Composição de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o carvão de origem vegetal é carvão ativo.
7. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o óxido de ferro é magnetita sintética.
- 25 8. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o hidróxido de ferro é o $\text{FeO}(\text{OH})$.
9. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a área específica do carvão é de 100 a 1200 m^2/g .
10. Composição de acordo com a reivindicação 1,

caracterizada pelo fato de que a área específica do óxido e/ou hidróxido de ferro é de 2 a 40 m²/g.

11. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o aglutinante é selecionado dentre cimento, alumina, sílica, montmorilonita, bentonita, óleo vegetal, estearatos, poliglicol, sacarose, amido, celulose, hidróxi-etil-celulose, carboxil-etil-celulose, ou misturas dessas substâncias, na proporção de 0,5% a 15%, em peso, em relação ao peso da composição final.

12. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o lubrificante é selecionado dentre grafite e estearato ou misturas dessas substâncias, na proporção de 0,5% a 5%, em peso, em relação ao peso da composição final.

13. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a água está presente na proporção de 0,1% em peso a 30% em peso em relação à composição final.

14. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o aditivo promotor é um óxido de metal de transição.

15. Composição de acordo com a reivindicação 14, caracterizada pelo fato de que o aditivo promotor é óxido de cobre I, óxido de cobre II, óxido de níquel, óxido de manganês, óxido de cobalto ou suas misturas, na proporção de 0,1% a 5%, em peso, em relação ao peso da composição final.

16. Composição de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que está na forma de um sólido granulado com um diâmetro superior a 1,0 mm.

17. Processo para obtenção de uma composição absorvedora conformada, conforme definida de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) preparação de uma mistura do óxido e/ou hidróxido de ferro com pelo menos um aglutinante, água, e carvão e, opcionalmente, um aditivo promotor,

5 b) homogeneização da mistura formada em a) em um misturador de sólidos com controle da umidade com água adicional de no máximo 30%, em peso, em relação ao peso da composição final,

c) extrusão para obter grânulos com um diâmetro entre 1,0 mm e 9,0 mm e um comprimento de 3 mm a 25 mm,

10 d) secagem do material extrudado a uma temperatura inferior a 130°C, e

e) peneiramento para separar os finos eventualmente formados.

18. Processo para obtenção de uma composição absorvedora conformada, conforme definida de acordo com a reivindicação 1,
15 caracterizada pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) preparação de uma mistura do óxido e/ou hidróxido de ferro com pelo menos um aglutinante e/ou lubrificante, carvão e, opcionalmente, um aditivo promotor e água,

20 b) homogeneização a seco da mistura formada em a) em um misturador de sólidos,

c) peletização para obter grânulos cilíndricos com um diâmetro entre 2 mm e 10 mm e um comprimento de 3 mm a 10 mm, e

d) peneiramento para separar os finos eventualmente formados.

25 19. Processo de remoção de impurezas, preponderantemente compostos de enxofre, incluindo sulfeto de hidrogênio, contidas em correntes líquidas ou gasosas, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) carregamento da composição absorvedora, conforme

definida na reivindicação 1, em um leito ou um conjunto de leitos arranjados em série ou em paralelo, ou em combinações de arranjos em série e em paralelo,

5 b) absorção de contaminantes através da passagem de correntes líquidas ou gasosas contendo os ditos contaminantes, em fluxo ascendente ou descendente, através do dito leito durante um período de tempo suficiente para que o leito fique saturado com os referidos contaminantes, sendo esta saturação definida pela especificação de impurezas na corrente de saída, e

10 c) remoção da composição absorvedora saturada, sendo substituída por outra carga de composição absorvedora equivalente à carga inicial, e assim sucessivamente.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a temperatura de absorção na etapa b) é superior a 5°C e inferior a 125°C e a pressão é igual ou superior à pressão atmosférica.

21. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a dita corrente gasosa é gás natural ou gás associado à produção de petróleo, podendo esta corrente conter água até a sua concentração de saturação.

20 22. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a dita corrente líquida é gás liquefeito de petróleo (GLP).

23. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a composição absorvedora retém impurezas das ditas correntes até uma quantidade equivalente a pelo menos 360 kg de enxofre por m³ da composição absorvedora, sem perda da integridade física da composição absorvedora, mantendo o teor de impurezas na corrente de saída abaixo do nível especificado.

24. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que a composição absorvedora exaurida pode ser removida do

leito onde foi utilizada, sem uma perda muito significativa de material na forma de pó ou de partículas muito pequenas, de forma que ela pode ser reprocessada ou co-processada para recuperar o ferro e o enxofre na forma de substâncias úteis.

- 5 25. Uso de uma composição absorvedora, conforme definida de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 16, caracterizado pelo fato de ser para remoção de impurezas em fluidos, como, gás natural, gás de refinaria, biogases, e outros fluidos líquidos ou gasosos, contendo hidrocarbonetos contaminados por compostos à base de enxofre.

RESUMO

“COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES, PREPONDERANTEMENTE DE COMPOSTOS DE ENXOFRE, CONTIDOS EM CORRENTES LÍQUIDAS E GASOSAS, PROCESSO PARA OBTENÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA CONFORMADA, PROCESSO DE REMOÇÃO DE IMPUREZAS, PREPONDERANTEMENTE COMPOSTOS DE ENXOFRE, INCLUINDO SULFETO DE HIDROGÊNIO, CONTIDAS EM CORRENTES LÍQUIDAS OU GASOSAS, E, USO DE UMA COMPOSIÇÃO ABSORVEDORA”.

A presente invenção se refere a uma composição absorvedora composta por um óxido e/ou hidróxido de ferro, carvão ativo, promotores e ligantes, na forma de pastilhas ou grânulos extrudados, capaz de absorver impurezas de correntes de fluidos para a eliminação de impurezas, principalmente compostos de enxofre, contidos nessas correntes. A presente invenção também se refere aos processos de obtenção dos absorventes, bem como à sua utilização para a eliminação de impurezas contidas em correntes líquidas e gasosas.