(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 666 323**

(51) Int. Cl.:

B01J 20/02	(2006.01)
B01J 20/06	(2006.01)
B01J 20/08	(2006.01)
B01J 20/10	(2006.01)
B01J 20/16	(2006.01)
B01J 20/28	(2006.01)
C10G 25/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.01.2009** **PCT/GB2009/050085**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.08.2009** **WO09101429**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.01.2009** **E 09711437 (5)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018** **EP 2244826**

(54) Título: **Absorbentes**

(30) Prioridad:

15.02.2008 GB 0802828

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.05.2018

(73) Titular/es:

JOHNSON MATTHEY PLC (100.0%)
5th Floor, 25 Farringdon Street
40-42 Hatton GardenLondon EC1N 8EE, GB

(72) Inventor/es:

COUSINS, MATTHEW JOHN;
YOUNG, CHRISTOPHER JOHN y
LOGAN, ROBERT

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 666 323 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Absorbentes

Esta invención se refiere a absorbentes y, en particular, a absorbentes de sulfuro metálico adecuados para capturar mercurio y/o arsénico y antimonio a partir de corrientes de fluidos.

El mercurio se encuentra en pequeñas cantidades en corrientes de fluido tales como hidrocarburos u otras corrientes de gas y líquido. El arsénico y el antimonio también pueden encontrarse en pequeñas cantidades en las corrientes de hidrocarburos. El mercurio, además de su toxicidad, puede causar fallas en los intercambiadores de calor de aluminio y otros equipos de procesamiento. Por lo tanto, existe la necesidad de eliminar de manera eficiente estos metales de las corrientes de fluido, preferiblemente tan pronto como sea posible en el diagrama de flujo del proceso.

Se conocen materiales de eliminación de mercurio de sulfuro de cobre. El documento US 4094777 divulga el uso de un absorbente sulfurado previamente que comprende sulfuro de cobre para la absorción de mercurio de una corriente de gas natural que contiene mercurio. El absorbente sulfurado previamente se prepara formando un precursor que comprende carbonato de cobre básico y un aglutinante de cemento refractario, y luego pone en contacto el precursor con una corriente gaseosa que contiene un compuesto de azufre, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, para sulfurar el compuesto de cobre. El absorbente sulfurado previamente se usa luego para eliminar el mercurio de una corriente de gas natural.

El documento EP 0480603 describe un proceso para la eliminación de mercurio de una corriente en la que se prepara in situ un absorbente que comprende sulfuro de cobre, preferiblemente mediante una corriente que contiene mercurio que también contiene un compuesto de azufre preparando concomitantemente el absorbente de mercurio y absorbiendo el mercurio, de tal manera que se evita la formación de compuestos metálicos ineficaces y no deseados, por ejemplo, se sulfatos metálicos, formados por oxidación de sulfuros metálicos. Los ejemplos utilizan materiales de sulfuro de cobre y zinc. Sin embargo, no todas las corrientes de gas que contienen mercurio también contienen compuestos de azufre.

Se ha encontrado que la presencia de sulfatos metálicos, tales como sulfato de cinc, formado por la oxidación de sulfuros metálicos distintos del sulfuro de cobre, pueden provocar la aglomeración del absorbente como resultado de la disolución y la redeposición de sulfato metálico por el agua presente en la corriente de fluido. La redeposición en uso puede causar una reducción en la capacidad del mercurio a través de la pérdida en el área superficial de sulfuro de cobre reactivo. La aglomeración puede causar un aumento inaceptable en la caída de presión y puede hacer que la descarga del absorbente del recipiente de absorción sea difícil y prolongada. Esto puede causar un problema particular cuando se requiere purificación como parte de un proceso de extracción de hidrocarburos mar adentro o cuando se requiere purificación en corrientes de gas húmedo tales como gases de regeneración de unidades de deshidratación o corrientes húmedas de dióxido de carbono.

De acuerdo con esto, la invención proporciona una composición absorbente adecuada para eliminar mercurio, arsénico o antimonio de una corriente de fluido que comprende 5-50% en peso de un compuesto de cobre sulfurado en partículas, 30-90% en peso de un material de soporte en partículas seleccionado de una alúmina, alúmina hidratada, óxido de titanio, óxido de zirconio, sílice o aluminosilicato, o una mezcla de dos o más de estos, y el resto uno o más aglutinantes que comprenden un primer aglutinante y un segundo aglutinante, en el que el primer aglutinante es un aglutinante de cemento de aluminato de calcio y el segundo aglutinante es un aglutinante de arcilla de aluminosilicato de alta relación de aspecto que tiene una relación de aspecto > 2, y en el que el contenido de sulfuro metálico del absorbente, distinto del sulfuro de cobre, es ≤ 5% en peso.

La invención proporciona además un método para elaborar de la composición absorbente que comprende las etapas de:

i) formar una composición que comprende un compuesto de cobre en partículas capaz de formar sulfuro de cobre, un material de soporte en partículas seleccionado de alúmina, alúmina hidratada, óxido de titanio, óxido de zirconio, sílice o aluminosilicato, o una mezcla de dos o más de estos, y uno o más aglutinantes que comprenden un primer aglutinante y un segundo aglutinante, en el que el primer aglutinante es un aglutinante de cemento de aluminato de calcio y el segundo aglutinante es un aglutinante de arcilla de aluminosilicato de alta relación de aspecto que tiene una relación de aspecto > 2,

ii) dar forma a la composición para formar un precursor absorbente,

iii) secar el material precursor absorbente, y

iv) sulfurar el precursor para formar el absorbente.

La invención proporciona además un proceso de eliminación de mercurio, arsénico o antimonio que comprende poner en contacto un fluido de proceso que contiene mercurio, arsénico o antimonio con el absorbente.

El absorbente comprende 5-50% en peso de un compuesto de cobre sulfurado en partículas. Por lo tanto, el compuesto de cobre sulfurado comprende sulfuro de cobre. Preferiblemente > 90% en peso del cobre está sulfurado, preferiblemente > 95% en peso. Los absorbentes usados en la presente invención preferiblemente comprenden cobre en una cantidad del 10-45% en peso (expresado como el óxido, CuO), preferiblemente, más preferiblemente 15- 30% en peso de Cu (como óxido) en la composición sulfurada.

El compuesto de cobre adecuado para usar en el absorbente es uno que puede sulfurarse fácilmente tal como óxido de cobre, hidróxido y/o carbonato básico. Se pueden usar uno o más compuestos de cobre que pueden ser sulfurados. Un compuesto de cobre particularmente adecuado es el carbonato de cobre básico (es decir, un hidroxicarbonato de cobre). Preferiblemente, el compuesto de cobre usado para formar el absorbente se seca previamente. Los compuestos de cobre están en forma de partículas y deseablemente están en forma de polvos, preferiblemente con un tamaño de partícula promedio, es decir, D_{50}, en el intervalo de 10-100 µm.

A diferencia del documento US No. 4.094.777 mencionado anteriormente, los absorbentes de la presente invención comprenden 30-90% en peso de un material de soporte en partículas. El material de soporte ofrece un medio para adaptar las propiedades físicas del absorbente al cometido. Por lo tanto, el área superficial, la porosidad y la resistencia a la trituración del absorbente se pueden adaptar de manera adecuada a su uso. Además, la presencia de partículas de soporte puede aumentar la resistencia y durabilidad de la composición absorbente actuando como un diluyente. La composición absorbente es entonces más capaz de retener su integridad física durante el proceso de sulfuración, que causa un cambio volumétrico en el compuesto de cobre cuando se forma el sulfuro de cobre. Los materiales de soporte son deseablemente materiales de óxido tales como alúminas, óxidos de titanio, óxidos de zirconio, sílices y aluminosilicatos, o mezclas de dos o más de estos. También se pueden usar óxidos hidratados, por ejemplo, trihidrato de alúmina o bohemita. Los soportes particularmente adecuados son alúminas de transición, tales como alúmina gamma, theta y delta, y alúminas hidratadas. El soporte puede estar presente en una cantidad del 30-90% en peso, preferiblemente del 50-80% en peso (con base en la composición sulfurada). Los materiales de soporte están deseablemente en forma de polvos con un tamaño de partícula <100 µm, preferiblemente 5-65 µm.

En la presente invención, el contenido total de sulfuro metálico del absorbente, distinto del sulfuro de cobre, es inferior al 5% en peso. Esto es para que los sulfatos metálicos solubles en agua correspondientes se formen en niveles suficientemente bajos para no causar el problema de redeposición y aglomeración, indeseables. Preferiblemente, el contenido total de sulfuro metálico, distinto del sulfuro de cobre, es ≤1% en peso, más preferiblemente ≤0,5% en peso, especialmente ≤0,1% en peso. El sulfuro metálico contaminante puede ser uno o más de sulfuro de zinc, sulfuro de hierro, sulfuro de níquel, sulfuro de cromo y sulfuro de manganeso. Se pueden introducir por contaminación del compuesto de cobre, material de soporte o aglutinantes. En consecuencia, el bajo nivel de sulfuro metálico contaminante requerido por la presente invención se puede lograr mediante la selección de compuestos de cobre de alta pureza, soporte y material aglutinante, y mediante la exclusión de compuestos metálicos contaminantes de la composición. Los compuestos de cobre, por ejemplo, hidroxicarbonatos de cobre, a menudo contienen pequeñas cantidades de zinc. Por lo tanto, es preferible que su contenido de cinc sea <0,5% en peso (expresado como el óxido, ZnO), más preferiblemente <0,2% en peso (como óxido).

Debe entenderse que el compuesto de cobre sulfurado puede ser susceptible a la formación de sulfato de cobre, pero hemos encontrado que esto es menos importante que la formación y presencia de otros sulfatos metálicos, en particular sulfato de zinc, que tiene una solubilidad considerablemente más alta en agua que el sulfato de cobre en las condiciones típicas para la eliminación de mercurio.

La composición absorbente comprende uno o más aglutinantes, que constituyen la parte restante del absorbente. Preferiblemente, la cantidad total de uno o más aglutinantes está en el intervalo de 2-20% en peso (con base en la composición sulfurada). Los aglutinantes preferidos incluyen materiales de cemento, incluyendo cementos de aluminato de calcio y materiales relacionados tales como cemento fusionado. Los aglutinantes de cemento reaccionan cuando se tratan con agua para formar hidratos estables que se unen al compuesto de cobre en partículas y a las partículas de soporte para formar una composición fuerte.

Los materiales absorbentes pueden experimentar cambios fisicoquímicos considerables tras el tratamiento con compuestos de azufre para formar la fase de sulfuro de cobre activo que se sabe que es efectiva para la eliminación de mercurio, arsénico o antimonio. El cambio fisicoquímico, incluso cuando se incluyen materiales de soporte, puede dar como resultado una menor resistencia al aplastamiento y una mayor susceptibilidad al desgaste, particularmente con materiales con alto contenido de sulfuro metálico. Por lo tanto, es deseable aumentar la resistencia al aplastamiento mientras se mantiene la resistencia al desgaste. Hemos encontrado que una combinación de aglutinantes y material de soporte en el absorbente supera este problema. Además, al usar los dos aglutinantes, se ha encontrado que la cantidad de material de soporte puede aumentarse en comparación con los materiales de la técnica anterior sin sacrificar la tasa de absorción de mercurio, resistencia o resistencia al desgaste.

Por tanto, en la presente invención, la composición absorbente comprende un primer aglutinante y un segundo aglutinante, en la que el primer aglutinante es un aglutinante de cemento y el segundo aglutinante es un aglutinante de alta relación de aspecto que tiene una relación de aspecto > 2.

El primer aglutinante es un aglutinante de cemento, en particular un cemento de aluminato de calcio. Mediante el término cemento de aluminato de calcio, se incluyen compuestos de aluminato de calcio como monoaluminato de calcio ($CaO.Al_2O_3$), aluminato tricálcico ($3CaO.Al_2O_3$), trialuminato pentacálcico ($5CaO.3Al_2O_3$), pentaluminato tricálcico ($3CaO.5Al_2O_3$), heptaluminato decacálcico ($12CaO.7Al_2O_3$) y cementos con alto contenido de alúmina que pueden contener alúmina en mezcla con, disuelta en, o combinada con tales compuestos de aluminato de calcio. Por ejemplo, un cemento comercial bien conocido tiene una composición correspondiente a aproximadamente 18% en peso de óxido de calcio, 79% en peso de alúmina y 3% en peso de agua y otros óxidos. Otro cemento de aluminato de calcio adecuado comercialmente disponible tiene una composición que corresponde a aproximadamente 40% en peso de óxido de calcio, aproximadamente 37% en peso de alúmina, aproximadamente 6% en peso de sílice y aproximadamente 20% en otros óxidos.

El segundo aglutinante es un aglutinante de alta relación de aspecto que tiene una relación de aspecto > 2. Por el término alta relación de aspecto se quiere indicar que la relación entre la dimensión máxima y la dimensión mínima de las partículas es > 2. Por lo tanto, las partículas pueden tener forma de placa donde la longitud y el ancho son al menos el doble del espesor. Alternativamente, y preferiblemente, las partículas son aciculares, en las que la longitud promedio es al menos dos veces, preferiblemente al menos 2,5 veces, el ancho, por ejemplo, que tiene una configuración de "varilla" en la que las dimensiones de la sección transversal, es decir, el ancho y el espesor son aproximadamente iguales, o una configuración de "listón", en la que el espesor es significativamente menor que el ancho. Los aglutinantes de alta relación de aspecto adecuados incluyen arcillas tales como arcillas de silicato de aluminio, preferiblemente una arcilla de silicato de aluminio y magnesio, comúnmente denominada arcilla de Atapulgita. Sin pretender estar ligado a ninguna teoría en particular, se cree que la naturaleza acicular de este aglutinante que comprende partículas alargadas con una relación de aspecto > 2 contribuye a las propiedades físicas mejoradas obtenidas. Se ha encontrado sorprendentemente que la combinación de estos dos tipos de aglutinante en combinación con el compuesto de cobre sulfurado y el soporte son capaces de proporcionar materiales absorbentes de alta resistencia al aplastamiento y bajo desgaste, y que son tolerantes al agua, además de proporcionar una tasa alta adecuada de absorción de mercurio.

La cantidad del primer aglutinante puede estar en el intervalo de 1 a 10% en peso basado en la composición precursora absorbente no sulfurada. La cantidad del segundo aglutinante puede estar en el intervalo de 1 a 10%, preferiblemente de 2 a 5% en peso en el precursor absorbente no sulfurado. Preferiblemente, las cantidades relativas de los aglutinantes son 1:1 a 3:1 del primero con respecto al segundo aglutinante.

Una composición absorbente particularmente preferida comprende uno o más compuestos de cobre sulfurados en partículas y una alúmina en partículas o material de soporte de alúmina hidratada, unidos junto con el primero y segundo aglutinantes, en la que el contenido de cinc del absorbente es ≤ 0,1% en peso (expresado como óxido).

El absorbente puede ser preparado de manera útil mediante la formación de una composición que comprende un compuesto de cobre en partículas capaz de formar sulfuro de cobre, un material de soporte en partículas y uno o más aglutinantes, dar forma a la composición para formar un precursor absorbente, secar el material precursor absorbente, y sulfurar el precursor absorbente para formar el absorbente. Por lo tanto, la invención también proporciona un precursor absorbente de acuerdo con la reivindicación 13 que comprende un compuesto de cobre capaz de formar sulfuro de cobre, un material de soporte en partículas y uno o más aglutinantes, en la que el contenido de metal que puede ser sulfurado del precursor absorbente, diferente al cobre, es inferior a 5 % en peso (como óxido).

El absorbente que comprende el compuesto de cobre sulfurado puede estar en cualquier forma física adecuada, por ejemplo, como un granulado, extrudido o comprimido de manera que la corriente que contiene mercurio se pueda poner en contacto con un lecho de partículas sólidas absorbentes. La composición absorbente tiene preferiblemente un tamaño de partícula dentro del intervalo de 1-15 mm, más preferiblemente 1-10 mm.

El precursor absorbente puede estar en forma de comprimidos o pellas formadas moldeando una composición en polvo adecuada, que generalmente contiene un material tal como grafito o estearato de magnesio como adyuvante de moldeo, en moldes de tamaño adecuado, por ejemplo, como en la operación convencional de formación de comprimidos o pellas. Alternativamente, las unidades conformadas pueden estar en forma de extrudidos formados forzando una composición adecuada, que contiene el material precursor absorbente y a menudo un poco de agua y/o un coadyuvante de moldeo a través de un troquel seguido por el corte del material que emerge del troquel en trozos cortos. Por ejemplo, se pueden fabricar extrudidos utilizando un molino de pellas del tipo utilizado para formar pellas de alimentos para animales, en el que la mezcla que va a formar pellas se carga en un cilindro perforado giratorio a través de cuyas perforaciones se fuerza la mezcla mediante una barra o rodillo dentro del cilindro: la mezcla extrudida resultante se corta de la superficie del cilindro giratorio mediante una cuchilla raspadora colocada para producir pellas extrudidas de la longitud deseada. Alternativamente, y preferiblemente, el absorbente o

precursor absorbente puede estar en forma de aglomerados formados mezclando el material precursor absorbente con un poco de agua, insuficiente para formar una suspensión, y luego haciendo que la composición se aglomere en gránulos casi esféricos, pero generalmente irregulares. Son especialmente preferidos los absorbentes granulados con un intervalo de tamaño de partícula de 2 a 5 mm.

Si se desea, el absorbente o precursores absorbentes pueden calentarse o tratarse de otra manera para acelerar el fraguado del aglutinante cementante.

Los diferentes métodos de conformación tienen un efecto sobre el área superficial, la porosidad y la estructura de poros dentro de los artículos conformados y a su vez esto a menudo tiene un efecto significativo sobre las características de absorción y sobre la densidad aparente.

El agente sulfurante usado para sulfurar el precursor absorbente puede ser uno o más compuestos de azufre tales como sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, mercaptanos y polisulfuros, o mezclas de estos. Se prefiere sulfuro de hidrógeno. Usar una mezcla de gases que contiene sulfuro de hidrógeno es considerablemente más fácil y más rápido que usar alternativas como soluciones de azufre o compuestos de azufre tales como polisulfuros. La mezcla de gases puede, si se desea, contener otros compuestos de azufre tales como sulfuro de carbonilo o mercaptanos volátiles. También pueden estar presentes gases inertes tales como nitrógeno, helio o argón. La mezcla de gases de sulfuración está preferiblemente libre de gases reductores tales como hidrógeno y monóxido de carbono, pero estos pueden estar presentes cuando la etapa de sulfuración se realiza a temperaturas por debajo de 150ºC, particularmente por debajo de 100ºC. El sulfuro de hidrógeno se proporciona preferiblemente al precursor en las corrientes de gas a concentraciones de 0,1 a 5% en volumen. Se pueden usar temperaturas de sulfuración en el intervalo de 1-100ºC, preferiblemente 5-50ºC.

La etapa de sulfuración puede realizarse en el precursor absorbente seco *ex situ* en un recipiente de sulfuración a través del cual se pasa un agente sulfurante, o la etapa de sulfuración puede realizarse *in situ*, en cuyo caso se instala un precursor absorbente y se somete a sulfuración en el recipiente en el que se usa para absorber compuestos de mercurio. La sulfuración *in situ* se puede lograr utilizando una corriente de agente sulfurante o cuando la corriente que contiene mercurio también contiene compuestos de azufre, la corriente que contiene mercurio. Cuando se produce tal absorción concomitante de sulfuro y mercurio, la cantidad de compuesto de azufre que está presente depende del tipo de compuesto de azufre y compuesto metálico utilizado. Usualmente, se usa una relación de concentración, definida por la relación de concentración de compuesto de azufre (expresada como sulfuro de hidrógeno) (v/v) con respecto a la concentración de mercurio (v/v), de al menos uno, y preferiblemente de al menos 10, de modo que el precursor está suficientemente sulfurado. Si la concentración inicial del compuesto de azufre en la corriente de alimentación está por debajo del nivel necesario para establecer la relación deseada de concentración de compuesto de azufre con respecto a al compuesto de mercurio, entonces se prefiere que la concentración del compuesto de azufre se aumente mediante cualquier método adecuado.

En contraste con los absorbentes previos, por ejemplo, como se describe en el documento EP 0480603 antes mencionado, el absorbente de acuerdo con la presente invención preferiblemente está sulfurado previamente. La sulfuración previa evita los problemas causados por el cambio en el volumen y la resistencia del absorbente que puede acompañar la etapa de sulfuración.

La capacidad del mercurio del absorbente es proporcional a su contenido de azufre. Sin embargo, los absorbentes con muy alto contenido de sulfuro de cobre a menudo no tienen la resistencia y durabilidad necesarias. Además, el cobre es un componente metálico costoso. La presente invención proporciona una combinación optimizada de contenido de azufre y propiedades físicas en comparación con los materiales actuales comercialmente disponibles.

Con el fin proporcionar materiales eficientes para. el proceso que permitan tamaños de recipientes de absorción adecuados, se prefiere que la densidad del absorbente, expresada como densidad de azufre, esté en el intervalo de 50 a 200 kg S/m^3.

La presente invención se puede usar para tratar fluidos tanto líquidos como gaseosos que contienen mercurio, arsénico o antimonio. En una realización, el fluido es una corriente de hidrocarburo. La corriente de hidrocarburo puede ser una corriente de hidrocarburo de refinería tal como nafta (por ejemplo, que contiene hidrocarburos con 5 o más átomos de carbono y un punto de ebullición a presión atmosférica final de hasta 204ºC), destilado medio o gasóleo atmosférico (por ejemplo, que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica en el intervalo de 177ºC a 343ºC), gasóleo al vacío (por ejemplo, punto de ebullición a presión atmosférica en el intervalo de 343ºC a 566ºC) o residuo (punto de ebullición a presión atmosférica superior a 566ºC) o una corriente de hidrocarburos producida a partir de tal materia prima por ejemplo reformado catalítico. Los vapores de hidrocarburos de refinería también incluyen corrientes de transporte tales como "petróleo de ciclo" como se usa en los procesos de FCC e hidrocarburos usados en la extracción de solventes. La corriente de hidrocarburos también puede ser una corriente de petróleo crudo, particularmente cuando el petróleo crudo es relativamente ligero, o una corriente de crudo sintético como la producida a partir de aceite de alquitrán o extracción de carbón, por ejemplo. Los hidrocarburos

gaseosos se pueden tratar usando el proceso de la invención, por ejemplo, gas natural o parafinas u olefinas refinadas, por ejemplo. Las corrientes de gas natural mar adentro y de crudo mar adentro, en particular, pueden tratarse con el absorbente de la presente invención. Los combustibles contaminados como gasolina o diésel también pueden ser tratados. Alternativamente, el hidrocarburo puede ser un condensado tal como el gas natural líquido (LGN) o el gas licuado de petróleo (GLP), o gases tales como metano de lecho de carbón, gas de vertedero o biogás.

Los fluidos no hidrocarbonados que pueden tratarse según la invención incluyen dióxido de carbono, que puede usarse en procesos mejorados de recuperación de petróleo o en la captura y almacenamiento de carbono, disolventes para el descafeinado de café, extracción de sabor y fragancia, extracción con disolvente de carbón etc. Los fluidos, tales como alcoholes (incluyendo glicoles) y éteres usados en procesos de lavado o procesos de secado (por ejemplo, trietilenglicol, monoetilenglicol, Rectisol^{MR}, Purisol^{MR} y metanol), pueden tratarse mediante el proceso de la invención. El mercurio también puede eliminarse de las corrientes de amina utilizadas en las unidades de eliminación de gases ácidos. Los aceites y grasas naturales tales como aceites vegetales y de pescado se pueden tratar mediante el procedimiento de la invención, opcionalmente después de un procesamiento adicional tal como hidrogenación o transesterificación, por ejemplo, para formar biodiesel

Otras corrientes de fluido que pueden tratarse incluyen los gases de regeneración de unidades de deshidratación, tales como gases de escape de tamices moleculares, o gases de regeneración de secadores de glicol.

Las corrientes de alimentación que son susceptibles de ser tratadas por los absorbentes también pueden incluir aquellas que contienen intrínsecamente tanto mercurio, arsénico o antimonio como un compuesto de azufre, por ejemplo, ciertas corrientes de gas natural, o una corriente que contiene mercurio, arsénico o antimonio a la cual se ha agregado un compuesto de azufre para efectuar la absorción de mercurio, arsénico o antimonio.

La presente invención es de utilidad particular cuando el fluido contiene agua, preferiblemente en niveles bajos en el intervalo de 0,02 a 1% en volumen. Se pueden tolerar niveles más altos de hasta 5% de volumen durante períodos cortos. Los absorbentes de la presente invención pueden regenerarse simplemente después de una exposición prolongada al agua simplemente purgando con un gas seco, preferiblemente un gas inerte seco tal como nitrógeno.

Preferiblemente, la absorción de mercurio se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 150ºC, preferiblemente a o por debajo de 120ºC, ya que a tales temperaturas aumenta la capacidad global para la absorción de mercurio. Se pueden usar temperaturas tan bajas como 4ºC con buen efecto en la presente invención. Un intervalo de temperatura preferido es de 10 a 60ºC.

El mercurio puede estar en forma de mercurio elemental, o compuestos organomercúricos u organomercurosos. La presente invención es particularmente efectiva en la eliminación de mercurio elemental, aunque otras formas de mercurio pueden eliminarse durante períodos cortos. Típicamente, la concentración de mercurio en una corriente de alimentación gaseosa es de 0,01 a 1.100 µg/Nm^3, y más habitualmente de 10 a 600 µg/Nm^3.

En uso, el material absorbente puede colocarse en un recipiente de absorción y la corriente de fluido que contiene mercurio se pasa a través de él. Deseablemente, el absorbente se coloca en el recipiente como uno o más lechos fijos de acuerdo con métodos conocidos. Se puede emplear más de un lecho y los lechos pueden ser iguales o diferentes en composición. La velocidad espacial horaria del gas a través del absorbente puede estar en el intervalo normalmente empleado.

La invención se describe adicionalmente mediante referencia a los siguientes ejemplos y figuras en los que:

La Figura 1 es un gráfico que representa los perfiles de absorción de Hg de un absorbente de Cu/Zn/alúmina comparativo previamente sulfurado en húmedo y en seco no de acuerdo con la invención,

La Figura 2 es un gráfico que representa los perfiles de absorción de Hg de dos absorbentes de Cu/alúmina previamente sulfurados en seco de acuerdo con la invención en comparación con un absorbente de alúmina impregnado con 9% en peso de Cu (como óxido) previamente sulfurado comercialmente disponible, no de acuerdo con la invención, y

La Figura 3 es un gráfico que representa los perfiles de absorción de Hg de un absorbente de Cu/alúmina previamente sulfurado en húmedo de acuerdo con la invención en comparación con un absorbente de alúmina impregnado con 9% en peso de Cu (como óxido) previamente sulfurado comercialmente disponible.

A menos que se indique lo contrario, las partículas precursoras absorbentes se prepararon usando una técnica de granulación en la que los componentes sólidos se combinaron con un poco de agua y se mezclaron para formar gránulos en un mezclador Hobart. Los precursores se sulfuraron usando una corriente diluida de sulfuro de

hidrógeno usando métodos conocidos. Los materiales precursores se llevaron a un estado totalmente sulfurado usando 1% de H_2S en un gas portador inerte (típicamente N_2) a temperatura y presión ambiente.

Ejemplo 1 (comparativo)

Para evaluar los problemas causados cuando hay agua, se cargaron 25 mL de un absorbente granulado en forma de partículas de 1-2 mm que comprende compuestos de cobre y zinc sulfurados, soporte de alúmina y un aglomerante cementante individual en un recipiente de absorción tubular a escala de laboratorio (diámetro interno 18 mm). El contenido de cobre del absorbente sulfurado fue de 45% en peso (como óxido) y el contenido de zinc fue de 22% en peso (como óxido).

El 25% en peso más bajo en volumen del lecho se preparó a partir de un absorbente previamente empapado. El material se sumergió en agua desmineralizada durante 30 minutos a temperatura ambiente, luego el agua se separó por decantación y las partículas se secaron por contacto con papel absorbente. El 75% restante superior en volumen del lecho era material seco. N-hexano saturado con mercurio elemental hasta aproximadamente 1 ppm (p/v) se paso hacia arriba a través del lecho a temperatura ambiente (aproximadamente 20ºC) de manera que el fluido entró en contacto con el material empapado en agua y luego con el material seco a una velocidad espacial horaria líquida (LHSV) de 7,0 h^{-1} durante 750 horas. Las muestras de salida se tomaron de la línea de salida del reactor y se analizaron en un GC Hewlett Packard 6890 modificado por PSA para controlar los niveles de mercurio. Al final de la prueba, el lecho se descargó en 9 sublechos discretos equivalentes, que se analizaron para determinar el contenido total de mercurio mediante espectroscopía de emisión óptica ICP.

El perfil del lecho del absorbente cargado con la entrada al 25% húmedo en comparación con un lecho completamente seco usado en la misma prueba se muestra en la Figura 1.

No se detectó mercurio elemental de la corriente de salida del reactor durante las 750 horas en las que se llevó a cabo la prueba. A medida que avanzaba la prueba, se observó que se formaba un sólido blanco en la interfaz entre los gránulos inicialmente húmedos y los gránulos secos. La aglomeración también se observó en esta interfaz.

En comparación con el material húmedo, el perfil absorbente seco es nítido, con la mayor parte del recolector de mercurio confinado a los primeros 6-10 mL del volumen del lecho. Sin embargo, con agua presente en la entrada al 25% del volumen del lecho, el captador de mercurio se desliza hacia abajo del lecho y da como resultado un perfil mucho más conciso con la zona de reacción extendida. Esto daría lugar eventualmente a un avance más rápido del mercurio del recipiente. También se observa un segundo frente de reacción, donde la captación de mercurio del lecho aumenta alrededor del 48% a lo largo del lecho después de un mínimo. El punto mínimo a aproximadamente 30% hacia abajo del lecho corresponde a la sección del lecho que era de color blanco y se había aglomerado. A medida que se avanza más hacia abajo del lecho, aumenta la captación de mercurio.

A partir de estos datos puede concluirse que el área que era de color blanco y que se había aglomerado tenía una capacidad reducida para eliminar el mercurio de la corriente de hidrocarburo líquido.

Cuando hay agua presente, los sulfuros de cobre y zinc se convierten en sulfatos. Sin desear ceñirse a ninguna teoría, se cree que la reducción de la absorción de mercurio se debe a una combinación de alta solubilidad en agua del sulfato de zinc y su posterior recubrimiento de gránulos ricos en sulfato y sulfuro de cobre más abajo del lecho, lo que resulta en una disminución en la capacidad del lecho para eliminar el mercurio.

Ejemplo 2 (prueba en seco)

Las composiciones precursoras absorbentes se prepararon en un granulador con las siguientes composiciones:

20 o 30 partes en peso de un hidroxicarbonato de cobre secado por evaporación súbita,

80 o 70 partes en peso de trihidrato de alúmina,

14 partes en peso de aglutinantes que comprenden 10 partes de un cemento de aluminato de calcio que tiene un contenido de CaO de aproximadamente 40% en peso, más 4 partes de arcilla de Atapulgita).

Los gránulos se secaron a 105ºC al aire durante 16 horas después de un período de 2 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 20ºC). El intervalo de tamaño de los gránulos obtenidos fue de 1-5 mm.

Los materiales granulados se sulfuraron en el laboratorio hasta saturación en 1% de H_2S para generar el absorbente activo.

Los absorbentes sulfurados se introdujeron en la prueba como se describe en el Ejemplo 1, aunque los lechos en cada caso se introdujeron en seco y no previamente humedecidos. La prueba se repitió en un absorbente de alúmina impregnado con 9% en peso de Cu (como óxido) previamente sulfurado comercialmente disponible. Los resultados se representan en la Figura 2. Los resultados muestran que ambas composiciones de acuerdo con la invención fueron efectivas para eliminar Hg del fluido, proporcionando el material con mayor contenido de Cu un perfil de lecho más agudo. Las composiciones de acuerdo con la presente invención también proporcionan un perfil de lecho más agudo que el Cu impregnado comercialmente disponible sobre material de alúmina.

Ejemplo 3 (prueba en húmedo)

Se preparó una composición precursora absorbente en un granulador con la siguiente composición:

25 partes en peso de un hidroxicarbonato de cobre secado por evaporación súbita,

75 partes en peso de trihidrato de alúmina,

14 partes en peso de aglutinantes que comprenden 10 partes de un cemento de aluminato de calcio que tiene un contenido de CaO de aproximadamente 40% en peso, más 4 partes de arcilla de Atapulgita).

Los gránulos se secaron a 105ºC al aire durante 16 horas después de un período de 2 horas a temperatura ambiente (aproximadamente 20ºC). El intervalo de tamaño de los gránulos obtenidos fue de 1-5 mm.

Los materiales granulados se sulfuraron en el laboratorio hasta saturación en 1% de H_2S para generar el absorbente activo.

El absorbente sulfurado se introdujo como se probó en el Ejemplo 1 con el primer 25% en volumen del lecho empapado previamente en agua desmineralizada. La prueba se repitió en un absorbente de alúmina impregnado con 9% en peso de Cu (como óxido) previamente sulfurado comercialmente disponible, nuevamente con el primer 25% del lecho empapado previamente. Los resultados se representan en la Figura 3.

El absorbente de acuerdo con la presente invención no mostró signos de aglomeración o cambio de color en la interfaz húmedo/seco. El material comparativo de alúmina impregnado con 9% en peso de Cu, aunque es solamente cobre, sufría de la presencia de agua, y la absorción de mercurio continuaba en aproximadamente el 72% del espesor del lecho.

Se realizó una serie de pruebas para establecer las propiedades físicas de los absorbentes sulfurados en los Ejemplos 1 y 3, y el material comercialmente disponible de 9% en peso de Cu. Con respecto a la composición de Cu/Zn del Ejemplo 1, las propiedades físicas se determinaron en un granulado de 2-5 mm para una mejor comparación.

i) Densidades aparentes compactadas (TBD)

Se pesaron 60 mL de gránulos absorbentes (tamaño de corte 2-5 mm) en un cilindro plástico de medición de 100 mL. La densidad se calculó dividiendo la masa por el volumen. El cilindro fue golpeado manualmente para lograr un volumen constante. La densidad se calculó dividiendo la masa por el volumen compactado (TBD).

ii) Resistencia media al aplastamiento

Se usó un Engineering Systems CT-5 para medir la resistencia media al aplastamiento (MCS) de los gránulos absorbentes. El instrumento se equipó con una celda de carga de 5 kg y se calibró. Los gránulos seleccionados para la prueba tenían un tamaño de 3-4 mm, con el fin de reducir el efecto del tamaño del gránulo sobre la resistencia al aplastamiento. Veinte gránulos de cada absorbente fueron triturados y se realizó un análisis estadístico.

iii) Análisis de azufre

El análisis del contenido de azufre se realizó usando un LECO SC632, por combustión y la medición infrarroja posterior de dióxido de azufre.

iv) Análisis de la estructura de poros

Las muestras se desgasificaron a 140ºC durante 1 hora con una purga de nitrógeno antes de las mediciones de área superficial/isoterma BET.

v) Fluorescencia de rayos X (XRF)

El análisis de XRF semicuantitativo se realizó usando un Philips Magix-Pro/Bruker SRS3400. Los resultados estiman la abundancia relativa de cada elemento en las muestras absorbentes en comparación con sus intensidades de pico relativas.

Los resultados se muestran en la Tabla 1. Las composiciones para los materiales de los Ejemplos 1 y 3 se han calculado a partir de balances de masa teóricos, mientras que la composición del material impregnado se determinó por análisis de XRF.

Tabla 1

Descripción	Ejemplo 1 Comparativo, Cu/Zn sobre alúmina granulada con aglutinante de cemento	Ejemplo 3. Cu sobre alúmina granulada con aglutinantes mixtos	Soporte comparativo de alúmina impregnada con 9% en peso de Cu
Precursor			
Cu (% en peso como óxido)	54	21,75	-
Zn (% en peso como oxido)	27	0,06	-
Al (% en peso como oxido)	14	72	-
Ca (% en peso como oxido)	3	4	-
Mg (% en peso como oxido)	0,00	0,43	-
Na (% en peso como oxido)	0,07	0,07	-
Sulfurado			
Cu (% en peso como oxido)	47	20	11,1
Zn (% en peso como oxido)	23	0,05	0,00
Al (% en peso como oxido)	12	64	83
Ca (% en peso como oxido)	2	3	0,04
Mg (% en peso como oxido)	0,00	0,40	0,00
Na (% en peso como oxido)	0,05	0,06	0,19

Descripción	Ejemplo 1 Comparativo, Cu/Zn sobre alúmina granulada con aglutinante de cemento	Ejemplo 3. Cu sobre alúmina granulada con aglutinantes mixtos	Soporte comparativo de alúmina impregnada con 9% en peso de Cu
Pruebas sobre absorbente sulfurado			
TBD (g cm^3)	0,76	1,06	0,65
MCS (kg)	1,13	2,39	1,33
Azufre (%)	21	8	6,7
Densidad de azufre kg/m^3	160	85	43,6
Área superficial BET (m^2g^{-1})	53,6	12,3	59,2
Volumen de poro (cm^3g^{-1})	0,27	0,05	0,41
Diámetro promedio de poro (Å)	203	174	276

Se observa un aumento en la resistencia al aplastamiento para el absorbente de la presente invención. La densidad de azufre también es más alta que para el material impregnado.

REIVINDICACIONES

1. Una composición absorbente, adecuada para eliminar mercurio, arsénico o antimonio de una corriente de fluido, que comprende 5-50% en peso de un compuesto de cobre sulfurado en partículas y 30-90% en peso de un material de soporte en partículas seleccionado de una alúmina, alúmina hidratada, óxido de titanio, óxido de zirconio, sílice o aluminosilicato, o una mezcla de dos o más de estos, y el resto, uno o más aglutinantes que comprenden un primer aglutinante y un segundo aglutinante, en el que el primer aglutinante es un aglutinante de cemento de aluminato de calcio y el segundo aglutinante es un aglutinante de arcilla de aluminosilicato de alta relación de aspecto que tiene una relación de aspecto > 2, y en el que el contenido de sulfuro metálico del absorbente, distinto del sulfuro de cobre, es ≤ 5% en peso.

2. Un absorbente de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto de cobre sulfurado es carbonato de cobre básico sulfurado, hidróxido de cobre sulfurado, óxido de cobre sulfurado o mezclas de estos.

3. Un absorbente de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el contenido de aglutinante del absorbente está en el intervalo de 5-20% en peso.

4. Un absorbente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el segundo aglutinante es una arcilla de Atapulgita.

5. Un absorbente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido total de sulfuro metálico, distinto del sulfuro de cobre, es ≤ 1% en peso, más preferiblemente ≤ 0,5% en peso, especialmente ≤ 0,1% en peso.

6. Un método para elaborar la composición absorbente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que comprende las etapas de:

i) formar una composición que comprende un compuesto de cobre en partículas capaz de formar sulfuro de cobre, un material de soporte en partículas seleccionado de alúmina, alúmina hidratada, óxido de titanio, óxido de zirconio, sílice o aluminosilicato, o una mezcla de dos o más de estos, y uno o más aglutinantes que comprenden un primer aglutinante y un segundo aglutinante, en el que el primer aglutinante es un aglutinante de cemento de aluminato de calcio y el segundo aglutinante es un aglutinante de arcilla de aluminosilicato de alta relación de aspecto que tiene una relación de aspecto > 2,

ii) dar forma a la composición para formar un precursor absorbente,

iii) secar el material precursor absorbente, y

iv) sulfurar el precursor para formar el absorbente.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la etapa de sulfuración se realiza haciendo reaccionar un compuesto de azufre seleccionado entre sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, mercaptanos y polisulfuros con el compuesto de cobre capaz de formar un sulfuro de cobre en el precursor absorbente seco.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la etapa de sulfuración se realiza en el precursor absorbente seco *ex situ* en un recipiente de sulfuración a través del cual se pasa un agente sulfurante, que es un compuesto de azufre seleccionado de sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, mercaptanos y polisulfuros, o mezclas de estos, o *in situ* en un recipiente en el que se usa el absorbente para absorber compuestos de mercurio usando una corriente del agente sulfurante, o una corriente que contiene mercurio que también contiene los compuestos de azufre.

9. Un proceso para eliminar mercurio, arsénico o antimonio de un fluido del proceso que comprende poner en contacto dicho fluido con un absorbente de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

10. Un proceso de eliminación de mercurio de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el fluido que contiene mercurio contiene agua en una cantidad en el intervalo de 0,02 a 5% en volumen.

11. Un proceso de eliminación de mercurio de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en el que el fluido es una corriente de hidrocarburo.

12. Un proceso de eliminación de mercurio de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, en el que el fluido es una corriente de hidrocarburos mar adentro o una corriente de regeneración de una unidad de deshidratación de hidrocarburos.

13. Una composición precursora absorbente para preparar una composición absorbente de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende un compuesto de cobre capaz de formar sulfuro de cobre a partir de un material de soporte en partículas seleccionado entre una alúmina, alúmina hidratada, óxido de titanio, óxido de zirconio, sílice o aluminosilicato, o una mezcla de dos o más de estos, unidos entre sí por uno o más aglutinantes que comprenden un primer aglutinante y un segundo aglutinante, en el que el primer aglutinante es un aglutinante de cemento de aluminato de calcio y el segundo aglutinante es un aglutinante de arcilla de aluminosilicato de alta relación de aspecto que tiene una relación de aspecto > 2, y en el que el contenido de metal que puede sulfurarse del precursor absorbente, distinto del cobre, es inferior al 5% en peso (como óxido).

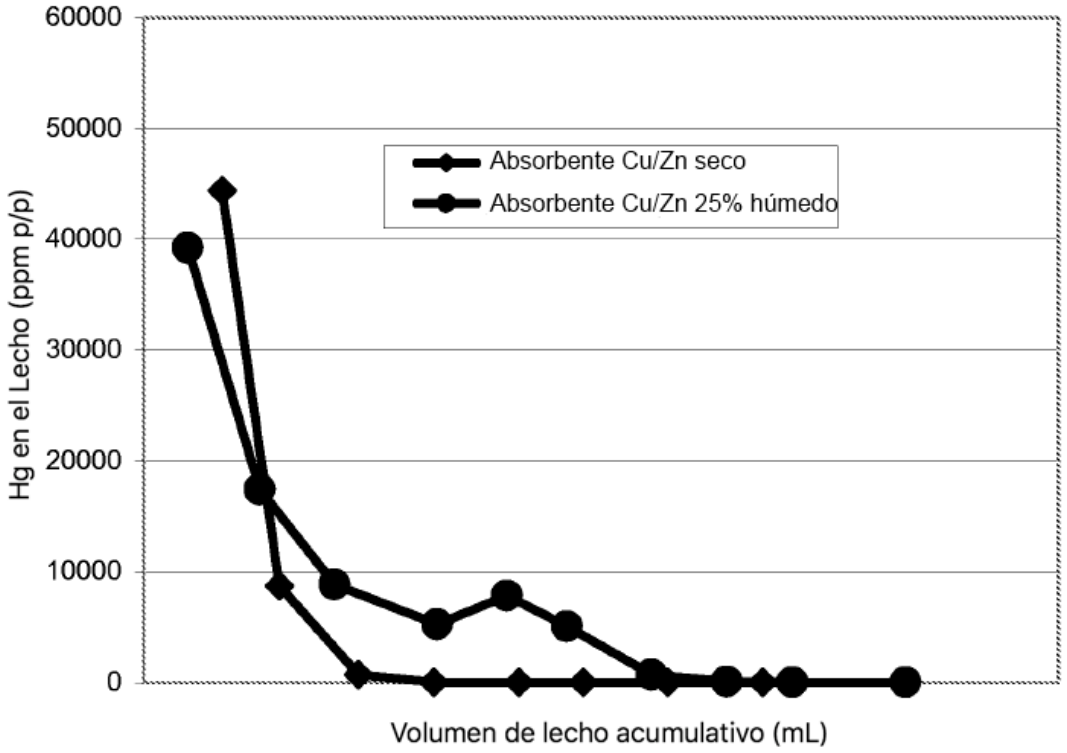

Figura 1

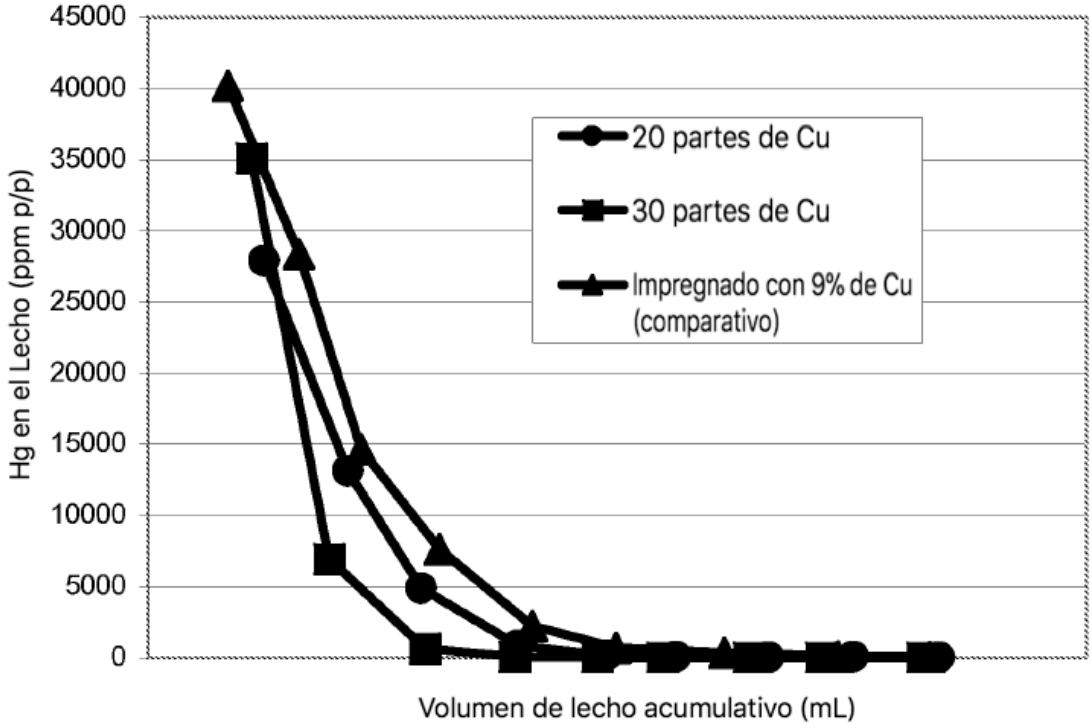

Figura 2

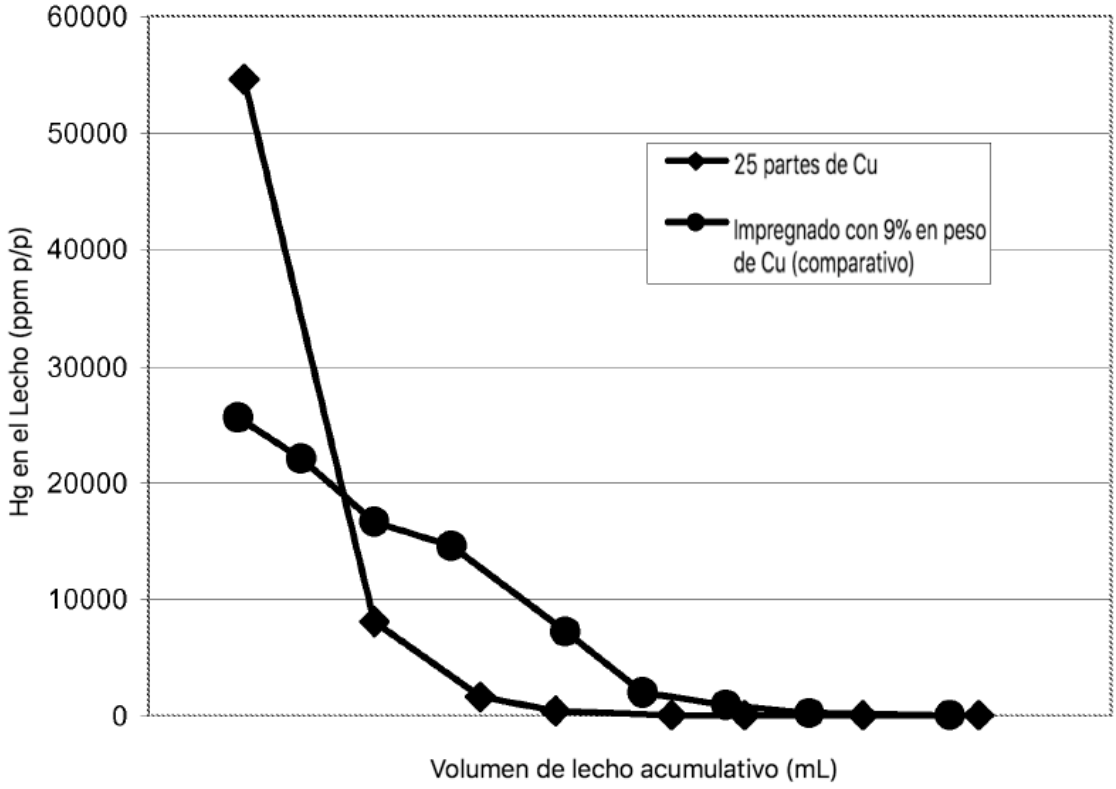
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
Hg en el Lecho (ppm p/p)
25 partes de Cu
Impregnado con 9% en peso de Cu (comparativo)
Volumen de lecho acumulativo (mL)

Figura 3