



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0918260-8 B1



(22) Data do Depósito: 26/08/2009

(45) Data de Concessão: 03/12/2019

(54) Título: PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS DE PREPARAÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO

(51) Int.Cl.: B01D 61/14; B01J 38/62; C07C 51/41.

(30) Prioridade Unionista: 26/08/2008 IN 1794/MUM/2008.

(73) Titular(es): RELIANCE INDUSTRIES LIMITED.

(72) Inventor(es): MATTHEW THOMAS; SARDA SUBHASH; GHADGE RAJARAM; ADURI PAVANKUMAR; CHOUGULE SUBHASH.

(86) Pedido PCT: PCT IN2009000468 de 26/08/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/032263 de 25/03/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/02/2011

(57) Resumo: PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS DE PREPARAÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO A presente invenção se refere a um processo para a recuperação de materiais valiosos da preparação de ácido tereftálico. O processo compreende as etapas de diluição do efluente do reator da preparação de ácido tereftálico com água na proporção de peso 1:1 até 1:12 e refrigeração da diluição do efluente, para 5 a 20°C, sob agitação. A fase aquosa rica no catalisador de oxidação utilizado é separada da fase sólida rica em compostos orgânicos e concentrada para recuperar o catalisador de oxidação utilizado e água. A invenção também se refere a um equipamento para a recuperação de materiais valiosos do efluente do reator.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO E EQUIPAMENTO PARA RECUPERAÇÃO DE MATERIAIS VALIOSOS DE PREPARAÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO**".

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção se refere a um processo e equipamento para a recuperação de materiais valiosos da preparação de ácido tereftálico.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] O ácido tereftálico é preparado pela oxidação da fase líquida de *p*-xileno com ar sobre sistema de catalisador de brometo de cobalto-manganês (acetato de cobalto, acetato de manganês, e brometo de hidrogênio) em ácido acético a 150 até 210°C. A proporção de peso relativo de manganês, cobalto e bromo é importante, e os valores típicos são proporção manganês: cobalto 3:1 e proporção cobalto: bromo 1:5. No reator e cristalizador da usina de preparação de ácido tereftálico, a maior parte do ácido tereftálico cristaliza a partir do líquido-mãe e é separado por filtração. O líquido-mãe compreende principalmente o ácido acético e compostos orgânicos como o ácido isoftálico, ácido benzoico e ácido tereftálico e compostos inorgânicos, como cobalto e manganês, juntamente com ferro, níquel, cromo e sódio. É uma prática comum reciclar grande parte do líquido-mãe recuperado para a reação de oxidação, a fim de recuperar o catalisador parcialmente e promover a reação de oxidação, enquanto remove uma pequena porção para um sistema de recuperação de solventes, de modo a manter o nível de impurezas e subprodutos na reação dentro de limites toleráveis. No sistema de recuperação de solventes, a purga do líquido-mãe é submetida à evaporação para remover parte considerável de ácido acético e água deixando para trás um concentrado contendo compostos orgânicos em conjunto com catalisadores de metais pesados. O concentrado daqui em diante referido como efluente de reator é destruído por incineração

normalmente em fornalhas.

OBJETIVOS DA INVENÇÃO

[003] Um objetivo da invenção é fornecer um processo para recuperação de materiais valiosos a partir do efluente de reator da preparação de ácido tereftálico.

[004] Outro objetivo da invenção é fornecer um equipamento para a recuperação de materiais valiosos do efluente de reator da preparação de ácido tereftálico.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[005] De acordo com a invenção é fornecido um processo para recuperação de materiais valiosos da preparação de ácido tereftálico, o processo compreendendo as etapas de diluição do efluente do reator da preparação de ácido tereftálico com água na proporção de peso 1:1 - 1:12 e refrigeração da diluição do efluente, para 5 a 20°C sob agitação, separando a fase aquosa rica no catalisador de oxidação consumido da fase sólida rica em compostos orgânicos; e concentração da fase aquosa para recuperar o catalisador de oxidação consumido e água.

[006] De preferência, a diluição do efluente com água é realizada na proporção 1:10 em peso e a diluição do efluente é refrigerada a 5 15°C. De preferência, a separação da fase aquosa e fase sólida é feita pelo método de separação sólido-líquido. De acordo com uma modalidade da invenção, a concentração da fase aquosa é realizada por evaporação da fase aquosa. De acordo com outra modalidade da invenção, a concentração da fase aquosa é realizada por precipitação pelo tratamento com um álcali para ajustar o pH entre 7 e 8, sob agitação seguida pela separação do precipitado por filtração. De preferência, o álcali é soda calcinada (carbonato de sódio) e de preferência o precipitado é tratado com ácido acético para converter o catalisador de oxidação utilizado em acetato. De acordo com outra modalidade da

invenção, a concentração da fase aquosa é feita pelo método de separação por membranas.

[007] De acordo com a invenção também é fornecido um equipamento para a recuperação de materiais valiosos a partir da preparação de ácido tereftálico, o equipamento compreendendo um tanque encamisado de refrigeração de *cum* (milímetro cúbico) de diluição provido com agitador e conectado a uma linha de entrada para o efluente de reator proveniente da preparação de ácido tereftálico, e uma linha de entrada da água de diluição, o revestimento do tanque de refrigeração de *cum* de diluição estando conectado a uma unidade de refrigeração, um separador sólido-líquido cuja entrada está ligada à saída do tanque de refrigeração de *cum* de diluição, um cilindro flash dotado de um refeedor e conectado à saída do separador sólido-líquido e um condensador cuja entrada está ligada à saída de vapor do cilindro flash.

[008] De acordo com a invenção também é fornecido um equipamento para a recuperação de materiais valiosos a partir da preparação de ácido tereftálico, o equipamento constituído por um tanque encamisado para refrigeração de *cum* de diluição dotado de um agitador e conectado a uma linha de entrada para o efluente do reator, proveniente da preparação de ácido tereftálico e uma linha de entrada da água de diluição, o revestimento do tanque de refrigeração de *cum* de diluição sendo conectado a uma unidade de refrigeração, um separador sólido-líquido cuja entrada está ligada à saída do tanque de refrigeração de *cum* de diluição, um tanque de precipitação provido com um agitador e conectado à saída do separador sólido líquido, o tanque de precipitação sendo ainda provido com uma linha de dosagem de álcali e uma linha de saída de CO₂, um filtro cuja entrada está conectada à saída do tanque de precipitação, e um tanque de regeneração de catalisador provido com um agitador e conectado à saída do filtro, o tanque de regene-

ração de catalisador sendo ainda provido com uma linha de dosagem de ácido acético, linha de saída de CO₂ e uma linha de saída de catalisador recuperado.

[009] De acordo com a invenção é também provido um equipamento para a recuperação de materiais valiosos a partir da preparação de ácido tereftálico, o equipamento compreendendo um tanque de refrigeração de cum de diluição encamisado, provido com um agitador e conectado a uma linha de entrada para o efluente do reator de preparação de ácido tereftálico e a uma linha de entrada da água de diluição, o revestimento do tanque de refrigeração de cum de diluição estando conectado a uma unidade de refrigeração, um separador sólido-líquido cuja entrada está conectada à saída do tanque de refrigeração de cum de diluição e um tanque de armazenamento cuja entrada está conectada à saída do separador sólido-líquido e cuja saída está conectada a uma matriz de meios separadores de membrana.

[0010] A seguir está uma descrição detalhada da invenção com referência aos desenhos em anexo, nos quais:

[0011] a figura 1 é um diagrama de fluxo do equipamento para a recuperação de materiais valiosos do efluente do reator da preparação de ácido tereftálico de acordo com uma modalidade da invenção;

[0012] a figura 2 é um diagrama de fluxo do equipamento para a recuperação de materiais valiosos do efluente do reator de preparação de ácido tereftálico de acordo com outra modalidade da invenção, e

[0013] a figura 3 é um diagrama de fluxo do equipamento para a recuperação de materiais valiosos do efluente do reator de preparação de ácido tereftálico de acordo com outra modalidade da invenção.

[0014] O equipamento 1A, como ilustrado na figura 1 dos desenhos acompanhantes, compreende um tanque encamisado de refrigeração de cum de diluição 2 provido com um agitador 3. O revestimento do tanque está marcado 4. 5 é uma unidade de refrigeração para re-

circulação de um líquido refrigerante (não mostrado) no revestimento do tanque 2 através de linhas de recirculação marcadas 6 e 7. O tanque 2 é conectado a uma linha de entrada de efluente de reator 8 e uma linha de entrada de água de diluição 9. 10 é um separador sólido-líquido cuja entrada está ligada à saída do tanque 2 através da linha 11. A linha de saída de sedimentos do separador sólido-líquido está marcada 12. 13 é um cilindro flash, cuja linha de descarga de catalisador recuperado está marcada 14. 15 é um refeedor fornecido com o cilindro flash. 16 é um condensador cuja entrada está ligada à saída de vapor do cilindro flash através da linha 17. A saída do condensador é conectada a uma linha de água recuperada 18 que por sua vez está ligada à linha de entrada da água de diluição 9. A entrada e saída de refrigerador do condensador estão marcadas 19 e 20, respectivamente. Efluente de reator (não mostrado) a cerca de 80 a 90°C da usina de preparação de ácido tereftálico (não mostrado) é introduzido no tanque 2 através da linha de entrada de efluentes 8. Água de diluição (não mostrada) é introduzida no tanque 2 através da linha de entrada de água de diluição 9. A diluição do efluente é realizada com água no tanque 2 em uma relação de peso 1:1 a 1:12, de preferência 1:10 sob agitação com o agitador 3. A diluição do efluente no tanque 2 é refrigerado a 5 - 20°C, de preferência 5 - 15°C, pela circulação de refrigerante (não mostrado) da unidade de refrigeração no revestimento do tanque 2. Devido à diluição e refrigeração, os compostos orgânicos presentes no efluente solidificam. A fase aquosa rica em catalisador de oxidação utilizado é separada da fase sólida rica em compostos orgânicos no separador sólido-líquido. A fase sólida é descarregada através da linha de saída de sedimentos 12. A fase aquosa é submetida à flash no cilindro flash. O refeedor torna a ferver a fase aquosa e alimenta o cilindro flash. O concentrado rico em catalisador de oxidação utilizado é recolhido através da linha de descarga de catalisador recu-

perado 14. A fase de vapor que contém essencialmente água é alimentada no condensador 16 através da linha 17 e é condensado no condensador. A água recuperada no condensador é introduzida no tanque 2 através da linha de água recuperada 18.

[0015] O equipamento 1B como ilustrado na figura 2 dos desenhos que acompanham compreende um tanque de precipitação 21 equipado com um agitador 22. 23 é uma linha de administração de álcali fornecida com o tanque de precipitação. 24 é a saída de gás CO₂ do tanque de precipitação. O tanque de precipitação é conectado à saída do separador sólido-líquido através da linha 25. 26 é um filtro conectado à saída do tanque de precipitação através da linha 26a. 27 é a linha de saída de filtrado do filtro. 28 é um tanque de regeneração do catalisador cuja entrada está ligada à saída do filtro através da linha 27a. O tanque de regeneração 28 é fornecido com um agitador 29. 30 é uma linha de administração de ácido acético fornecida com o tanque de regeneração. 31 é a saída de gás CO₂ do tanque de regeneração. 32 é a linha de saída de catalisador recuperado do tanque de regeneração. A fase aquosa do separador sólido-líquido é tratada no tanque de precipitação 21, com um álcali, de preferência de carbonato de sódio, sob agitação para precipitar o catalisador orgânico. A precipitação é realizada em um pH de 7 - 8. A pasta incluindo o catalisador gasto é filtrada no filtro e a fase sólida é alimentada para dentro do tanque de regeneração. O filtrado, ou seja, a água recuperada é drenada para fora através da linha de saída de filtrado 27. O catalisador é convertido em acetato no tanque de regeneração por tratamento com ácido acético, sob agitação e recolhido através da linha de saída 32.

[0016] O equipamento 1C como ilustrado na figura 3 dos desenhos que acompanham compreende um tanque de armazenamento 33 cuja entrada é conectada à saída do separador sólido-líquido 10, através da linha 34. Uma pluralidade de separadores de membrana está mar-

cada de 35, 36, 37 e 38. A entrada do separador de membrana 35 está conectada à saída do tanque de armazenamento 33 através da linha 39. A linha de refugo 40 do separador de membrana 35 é conectada a um tanque de lavagem 41 que, por sua vez, está ligado à entrada do separador de membrana 36 através da linha 42. 43 é um tanque de armazenamento de refugos conectado à linha de refugo 44 do separador de membrana 36 e ligado ainda à entrada do separador de membrana 37 através da linha 45. 46 é um tanque de armazenamento de catalisador recuperado ligado ao separador de membrana 37 através da linha 47a. A linha de saída de catalisador recuperado do tanque de armazenamento 46 está marcada 47b. As linhas de saída marcadas 48, 49 e 50 dos separadores de membrana 35, 36 e 37, respectivamente, estão conectadas à entrada do separador de membrana 38 através da linha 51. 52 é uma linha de administração de álcali ligada ao longo da linha 51 perto da entrada do separador de membrana 38. 53 é uma linha de água recuperada conectada à saída do separador de membrana 38 e da linha de entrada de água de diluição 9. 54 é uma linha transversal conectada à linha 53 e o tanque de lavagem 41. 55 é a linha de saída de água residual do separador de membrana 38. A fase aquosa do separador sólido-líquido 10 é armazenada no tanque 33. A fase aquosa sofre osmose reversa no separador de membrana 35. A fase sólida contendo o catalisador gasto é lavada no tanque de lavagem 41 e submetida à osmose posterior no separador de membrana 36. O refugo do separador de membrana 36 é armazenado no tanque de armazenamento 43 e alimentado para dentro do separador de membrana 37. O refugo é submetido ainda à osmose reversa no separador de membrana 37. O catalisador recuperado é coletado e armazenado no tanque 46 e recuperado através da linha de saída 47b. Os permeados provenientes dos separadores de membrana 35, 36 e 37 são ainda submetidos à osmose reversa no separador de membra-

na 38. A alimentação indo para o separador de membrana 38 é administrada com um álcali, de preferência, de soda cáustica, de modo a solidificar os compostos orgânicos, se houver. O tratamento alcalino é realizado para ajustar o pH entre 7 e 8. As águas residuais são eliminadas através da linha de saída de água residual 55 e a água recuperada é em parte alimentada na linha de admissão 9 e parcialmente alimentada no tanque de lavagem 41.

[0017] De acordo com a invenção materiais valiosos no efluente de reator, ou seja, catalisador de oxidação gasto e água são, portanto, recuperados e reutilizados em vez de serem eliminados por incineração.

[0018] Os seguintes exemplos experimentais são ilustrativos da invenção, mas não limitativos do seu alcance.

EXEMPLO 1

(a) Em um equipamento típico da figura 1 dos desenhos que acompanham, o efluente de reator (50 litros) a 90°C foi diluído com água nas proporções em peso, de 1:1, 1:2, 1:5, 1:8, 1:10 e 1:12, sob agitação e resfriado para 10°C. As percentagens de recuperação de materiais orgânicos, como cobalto e manganês, foram 9, 21, 53, 77, 91, 92 e 10, 25, 62, 85, 94 e 99, respectivamente.

(b) Para manter o nível de impurezas de materiais orgânicos e subprodutos no reator dentro de limites toleráveis, alguns experimentos foram realizados variando a temperatura de refrigeração do efluente de reator a 5°C, 10°C e 15°C. A percentagem global de recuperação dos materiais orgânicos foi encontrada como sendo 80, 84 e 87, respectivamente.

(c) A solução recuperada de diluição 1:10 e temperatura de refrigeração de 100°C foi concentrada por evaporação para recuperar 80 a 85% de água.

EXEMPLO 2

[0019] Em um equipamento típico da figura 2 dos desenhos que acompanham, o efluente de reator (50 litros) a 90°C foi diluído em água na proporção de 1:10 em peso, sob agitação e resfriado para 10°C. A precipitação do catalisador orgânico foi realizada com a adição de carbonato de sódio até o pH da solução se tornar 7 a 8. A adição posterior de ácido acético mais foi realizada para converter os carbonatos em acetatos. As percentagens de recuperação de cobalto e manganês foram encontradas como sendo 95 e 94, respectivamente.

EXEMPLO 3

[0020] Em um equipamento típico da figura 3 dos desenhos que acompanham, o efluente de reator (50 litros) a 90°C foi diluído na proporção de peso 1:10, sob agitação e resfriado para 10°C. As percentagens de recuperação de cobalto e manganês foram encontradas como sendo 98 e 99, respectivamente. A água também foi recuperada por precipitação da matéria orgânica remanescente do permeado dos três primeiros separadores de membrana pela adição de soda cáustica até o pH do permeado ficar 7 a 8 e depois de passar a solução através do quarto separador de membrana. A percentagem de recuperação de água foi encontrada como sendo na faixa de 35 a 40.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para recuperação de materiais valiosos da preparação de ácido tereftálico, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

diluição do efluente de reator (8) da preparação de ácido tereftálico com água, na proporção de peso de 1:1 até 1:12, e

refrigeração da diluição do efluente para 5 a 20°C sob agitação,

separação da fase aquosa rica no catalisador de oxidação utilizado da fase sólida rica em compostos orgânicos; e

concentração da fase aquosa para recuperar o catalisador de oxidação gasto e água.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a diluição do efluente com água é realizada na proporção 1:10 em peso.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a diluição do efluente é refrigerada a 5 até 15°C.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a separação da fase aquosa e da fase sólida é feita pelo método de separação sólido-líquido.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração da fase aquosa é efetuada por evaporação da fase aquosa.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração da fase aquosa é realizada por precipitação pelo tratamento com um álcali para ajustar o pH entre 7 e 8, sob agitação seguida pela separação do precipitado por filtração.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o álcali é carbonato de sódio.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o precipitado é tratado com ácido acético para converter o catalisador de oxidação gasto em acetato.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a concentração da fase aquosa é feita pelo método de separação por membranas.

10. Equipamento para recuperação de materiais valiosos da preparação de ácido tereftálico pelo processo, como definido na reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que compreende um tanque encamisado de refrigeração de cum de diluição (2) dotado de um agitador (3) e conectado a uma linha de entrada para o efluente de reator (8), provenientes da preparação de ácido tereftálico, e uma linha de entrada de água de diluição (9), o revestimento (4) do tanque de refrigeração de cum de diluição (2) estando conectado a uma unidade de refrigeração (5), um separador sólido-líquido (10) cuja entrada está ligada à saída do tanque de refrigeração de cum de diluição (2), um cilindro flash (13) dotado com um refulvedor (15) e conectado à saída do separador líquido-sólido (10) e um condensador (16) cuja entrada está ligada à saída de vapor do cilindro flash (13).

11. Equipamento para recuperação de materiais valiosos da preparação de ácido tereftálico pelo processo, como definido na reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende um tanque encamisado de refrigeração de cum de diluição (2) dotado de um agitador (3) e conectado a uma linha de entrada para o efluente de reator (8) proveniente da preparação de ácido tereftálico e uma linha de entrada de água de diluição (9), o revestimento (4) do tanque de refrigeração de cum de diluição (2) sendo conectado a uma unidade de refrigeração (5), um separador sólido-líquido (10) cuja entrada está ligada à saída do tanque de refrigeração de cum de diluição (2), um tanque de precipitação (21) fornecidos com um agitador (3) e conectado

à saída do separador líquido-sólido (10), o tanque de precipitação (21) sendo ainda fornecido com uma linha de administração de álcali (52) e uma linha de saída de CO₂ (24), um filtro (26) cuja entrada é conectada à saída do tanque de precipitação (21) e um tanque de regeneração (28) do catalisador dotado de um agitador (3) e conectado à saída do filtro (26), o tanque de regeneração (28) do catalisador sendo ainda provido de uma linha de dosagem de ácido acético, linha de saída de CO₂ (24) e uma linha de saída do catalisador recuperado (32).

12. Equipamento para recuperação de materiais valiosos da preparação de ácido tereftálico pelo processo, como definido na reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que compreende um tanque encamisado de refrigeração de cum de diluição (2) dotado de um agitador (3) e conectado a uma linha de entrada para o efluente de reator (8) proveniente da preparação de ácido tereftálico e uma linha de entrada de água de diluição (9), o revestimento (4) do tanque de refrigeração de cum de diluição (2) sendo conectado a uma unidade de refrigeração (5), um separador sólido-líquido (10) cuja entrada está ligada à saída do tanque de refrigeração de cum de diluição (2) e um tanque de armazenamento (33) cuja entrada está ligada à saída do separador sólido-líquido (10) e a saída do qual está conectada a uma matriz de meios separadores de membrana (35, 36, 37, 38).

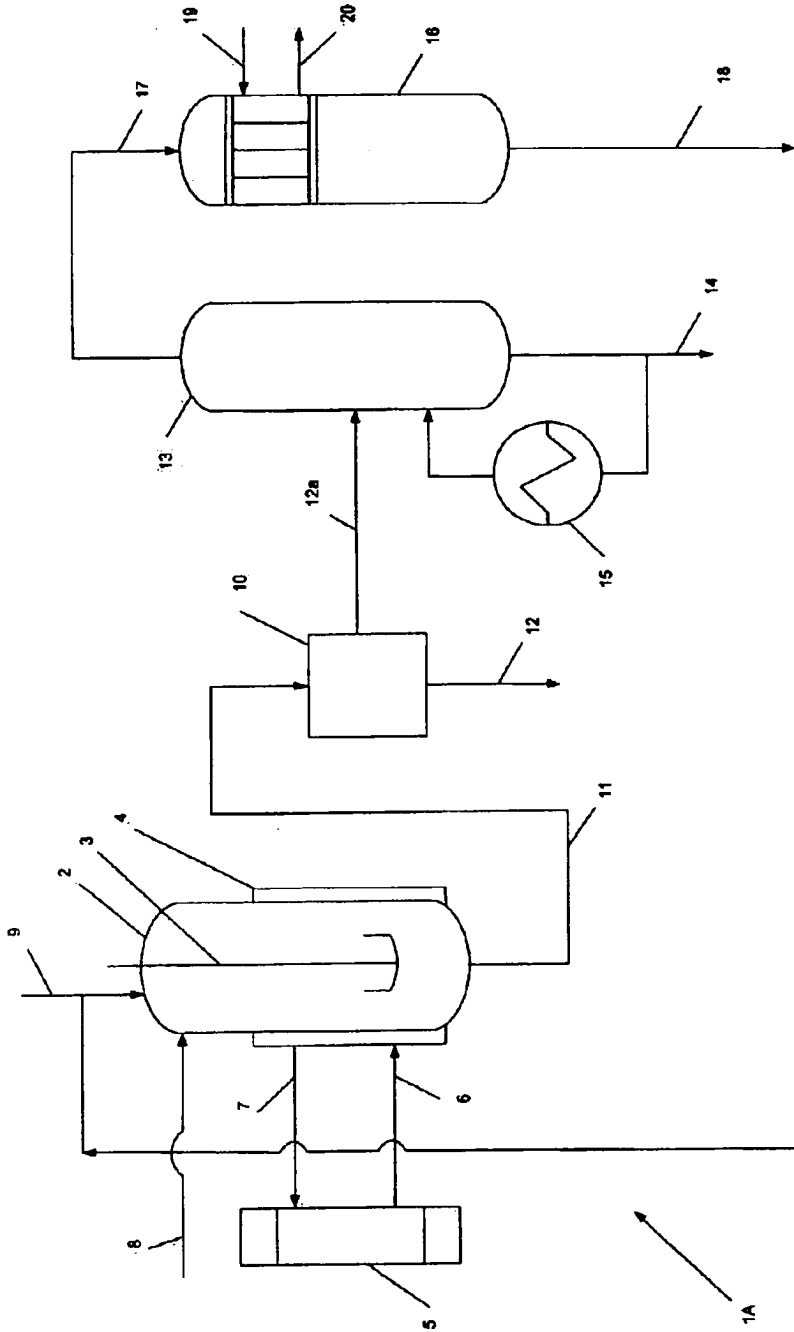


Fig. 1

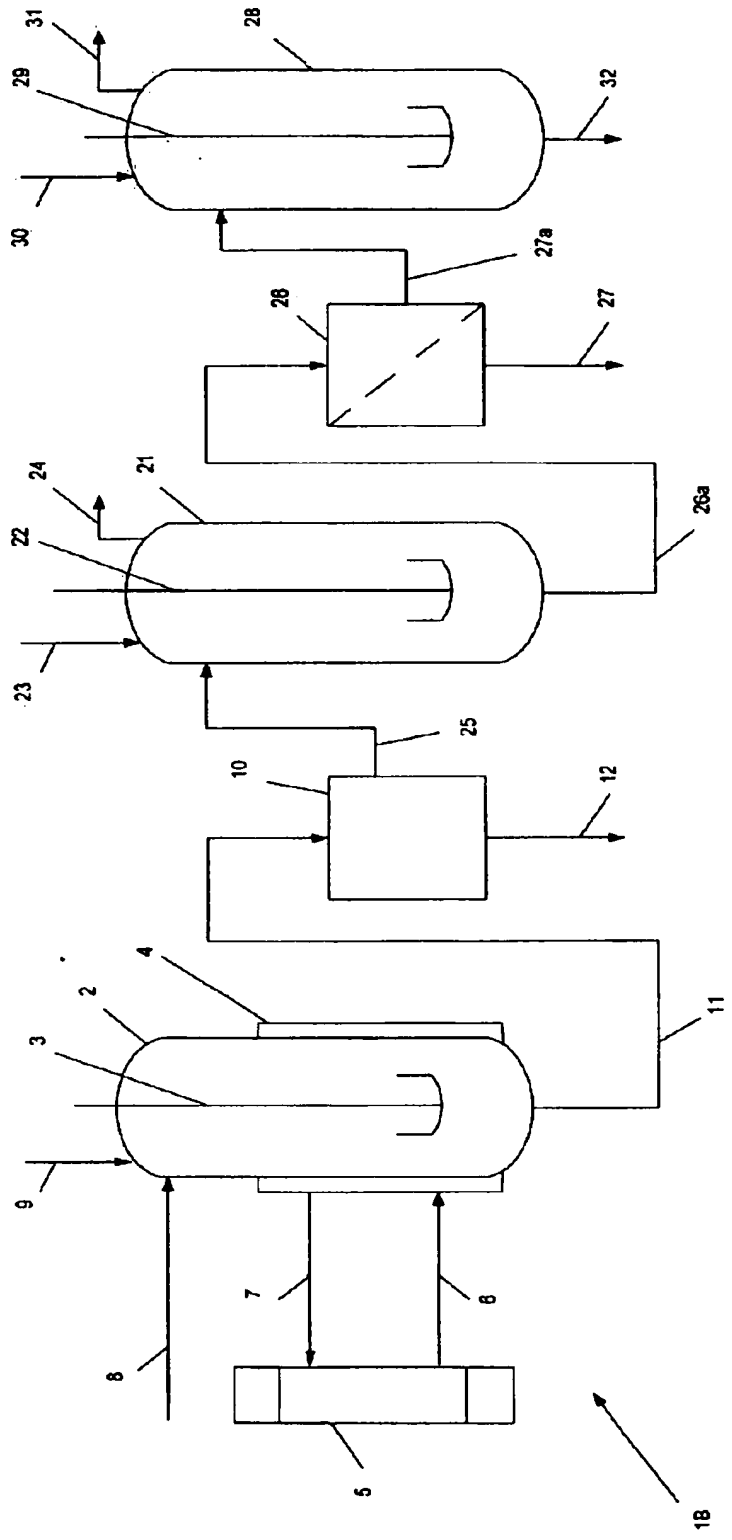


Fig. 2

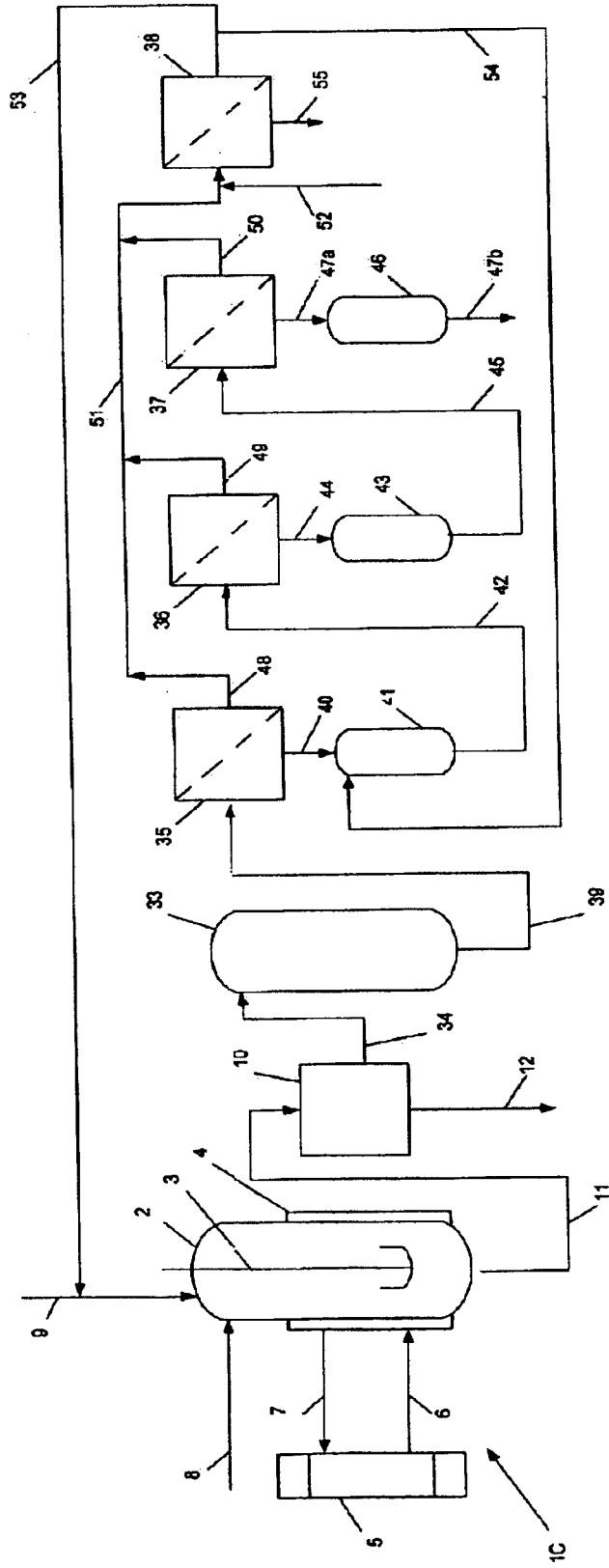


Fig. 3