

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

(21) **PI0806724-4 A2**

(22) Data de Depósito: 22/01/2008
(43) Data da Publicação: 06/09/2011
(RPI 2122)



(51) *Int.Cl.:*
C02F 1/72

(54) Título: PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM AR ÚMIDO QUE USA CATALISADOR RECICLADO

(30) Prioridade Unionista: 22/01/2007 US 60/885,966

(73) Titular(es): Siemens Water Technologies Corp.

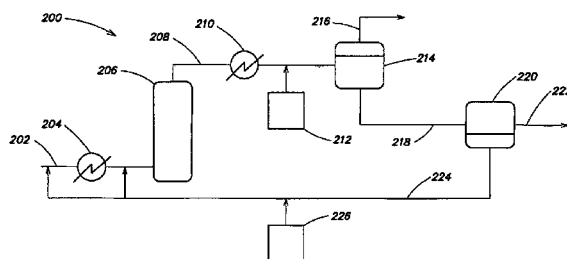
(72) Inventor(es): Chad L. Felch

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT US2008000784 de
22/01/2008

(87) Publicação Internacional: WO 2008/091578 de
31/07/2008

(57) Resumo: PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM AR ÚMIDO QUE USA CATALISADOR RECICLADO. A presente invenção refere-se a um sistema e a um processo para o tratamento de correntes do processo. Um catalisador medeia um processo de oxidação no estado úmido a temperaturas e pressões elevadas para tratar pelo menos um constituinte indesejável em uma mistura aquosa. A mistura aquosa pode estar em contato com um catalisador e um agente oxidante a uma temperatura elevada e a uma pressão superatmosférica. Pelo menos uma parte do catalisador pode ser precipitada por um ajuste de pH e reciclada de volta para entrar em contato com a mistura aquosa.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM AR ÚMIDO QUE USA CATALISADOR RECICLADO"**.
PEDIDOS DE PATENTE RELACIONADOS

5 Este pedido de patente reivindica prioridade sob 35 U.S.C. § 119(e) para o Pedido de Patente U.S.S. Nº 60/885966 intitulado "WET AIR OXIDATION PROCESS USING RECYCLED COPPER CATALYST," depositado em 22 de janeiro de 2007, que é aqui incorporado como referência em sua totalidade.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

10 1. Campo da Invenção

A presente invenção refere-se geralmente ao tratamento de correntes do processo e, mais particularmente, a sistemas úmidos de oxidação catalítica e a processos para o tratamento de constituintes indesejáveis naquele caso.

15 2. Descrição da Técnica Relacionada

Oxidação úmida é uma tecnologia bem-conhecida para o tratamento de correntes do processo e é amplamente usada, por exemplo, para destruir poluentes em águas servidas. O processo envolve a oxidação em fase aquosa de constituintes indesejáveis por um agente oxidante, geralmente oxigênio molecular proveniente de um gás que contenha oxigênio, a 20 temperaturas e pressões elevadas. O processo pode converter contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ácidos orgânicos de cadeia curta biodegradáveis, tal como ácido acético. Os constituintes inorgânicos que incluem sulfetos, mercaptetos e cianetos também podem ser oxidados. 25 Como uma alternativa à incineração, a oxidação no estado úmido pode ser usada em uma ampla variedade de aplicações para tratar correntes do processo para descarga subsequente, em reciclagem do processo ou como uma etapa de pré-tratamento para fornecer uma planta para tratamento biológico convencional para polimento. A oxidação catalítica no estado úmido 30 surgiu como uma melhoria eficaz para a oxidação não-catalítica tradicional no estado úmido. Os processos de oxidação catalítica no estado úmido geralmente levam em conta uma maior destruição a ser atingida a uma tempe-

ratura e pressão inferiores e, portanto a um menor custo de capital. Uma corrente aquosa a ser tratada é misturada com um agente oxidante e entra em contato com um catalisador a temperaturas e pressões elevadas. Os catalisadores heterogêneos tipicamente permanecem em um leito sobre o qual é passada a mistura aquosa ou na forma de particulado sólido que é mesclado com a mistura aquosa antes da oxidação. O catalisador pode ser retirado por filtração do efluente de oxidação a jusante da unidade de oxidação no estado úmido para reutilização.

BREVE SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De acordo com uma ou mais modalidades, a presente invenção refere-se a processos e sistemas para oxidação catalítica no estado úmido. De acordo com uma modalidade, um processo de oxidação catalítica no estado úmido compreende fornecer uma mistura aquosa que contenha pelo menos um constituinte indesejável a ser tratado. A mistura aquosa é posta em contato com um catalisador e um agente oxidante a uma temperatura elevada e a uma pressão superatmosférica para tratar pelo menos um constituinte indesejável e formar uma mistura aquosa oxidada. Pelo menos uma parte do catalisador é precipitada por ajuste de um nível de pH da mistura aquosa oxidada para formar um catalisador precipitado. Pelo menos uma parte do catalisador precipitado é reciclada para entrar em contato com a mistura aquosa.

De acordo com uma outra modalidade, o sistema de oxidação catalítica no estado úmido compreende uma unidade de oxidação no estado úmido, uma fonte de uma mistura aquosa que compreende pelo menos um constituinte indesejável ligado de forma líquida à unidade de oxidação no estado úmido, uma fonte de um catalisador solúvel na mistura aquosa ligada de forma líquida à unidade de oxidação no estado úmido, posicionada entre a fonte da mistura aquosa e a unidade de oxidação no estado úmido, um sensor de pH configurado para detectar um nível de pH de uma mistura aquosa oxidada a jusante da unidade de oxidação no estado úmido, um controlador de pH em comunicação com o sensor de pH, configurado para gerar um sinal de controle para ajustar o nível de pH da mistura aquosa oxidada a

um nível fora de uma faixa de solubilidade de pH predeterminedada para o catalisador em resposta ao sensor de pH que registra um nível de pH dentro de uma faixa de solubilidade de pH predeterminedada para o catalisador, um separador configurado para precipitar pelo menos uma parte do catalisador posicionado a jusante e em comunicação no estado líquido com a unidade de oxidação no estado úmido e a jusante do controlador de pH e uma linha de recirculação ligada de forma líquida a uma saída do separador e a uma entrada de pelo menos uma da fonte de catalisador e uma entrada para o sistema de oxidação no estado úmido.

De acordo com uma outra modalidade, um processo de facilitar a reciclagem de um catalisador usado em um processo de oxidação catalítica no estado úmido, compreende fornecer um sistema de monitoração de pH que tenha um controlador em comunicação com um sensor de pH, o controlador configurado para gerar um sinal de controle para ajustar um nível de pH de uma mistura aquosa em resposta ao sensor de pH que registre um nível de pH dentro de uma faixa de solubilidade de pH predeterminedada para um catalisador utilizado.

As vantagens, novos aspectos e objetivos da invenção irão se tornar evidentes pela descrição detalhada a seguir com as ilustrações anexas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Não se pretende que os desenhos anexos estejam desenhados em escala. Nos desenhos, cada componente idêntico ou quase idêntico que está ilustrado em várias figuras é representado por um numeral similar. Para fins de clareza, nem todo componente pode estar marcado em cada desenho. As modalidades preferidas, não-limitativas da presente invenção serão descritas com referência aos desenhos anexos, em que:

a Figura 1 é um diagrama de sistema de acordo com uma modalidade do sistema de oxidação no estado úmido da presente invenção;

a Figura 2 é um diagrama de sistema de acordo com uma modalidade do sistema de oxidação no estado úmido da presente invenção que inclui um processo de reciclagem de catalisador;

a Figura 3 é um diagrama de sistema de acordo com uma modalidade do sistema de oxidação no estado úmido da presente invenção que inclui um processo de reciclagem de catalisador com um processo de precipitação em duas etapas e

5 as Figuras 4-6 são diagramas de Pourbaix aqui citados para cobre, vanádio e ferro, respectivamente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A invenção não é limitada em sua aplicação aos detalhes de construção e do arranjo de componentes como apresentado na descrição a seguir ou ilustrado nos desenhos. A invenção é capaz de modalidades e de ser executada ou realizada de várias maneiras além daquelas aqui apresentadas como exemplos.

De acordo com uma ou mais modalidades, a invenção refere-se a um ou mais sistemas e métodos para tratamento de correntes do processo. Em operação típica, os sistemas descritos podem receber correntes do processo de fontes da comunidade, industriais ou residenciais. Por exemplo, em modalidades em que o sistema for tratamento de água servida, a corrente do processo pode ser liberada de uma lama de água servida municipal ou por outro sistema de esgoto de grande escala. As correntes do processo também podem se originar, por exemplo, de plantas de processamento de alimentos, de instalações de processamento de substâncias químicas, de projetos de gaseificação ou de plantas de pasta e de papel. A corrente do processo pode ser transportada através do sistema por uma operação a montante ou a jusante do sistema.

25 Como usado neste caso, o termo "corrente do processo" refere-se a uma mistura aquosa que possa ser fornecida ao sistema para tratamento. Depois do tratamento, a corrente do processo pode ser retornada a um processo a montante ou pode sair do sistema como rejeito. A mistura aquosa tipicamente inclui pelo menos um constituinte indesejável capaz de ser oxidado. O constituinte indesejável pode ser qualquer material ou composto visado para ser removido da mistura aquosa, tal como para saúde pública, projeto do processo e/ou por considerações estéticas. Em algumas modali-

dades, os constituintes indesejáveis capazes de ser oxidados são compostos orgânicos. Certos constituintes inorgânicos, por exemplo, sulfetos, mercaptetos e cianetos também podem ser oxidados. Uma fonte de uma mistura aquosa a ser tratada pelo sistema, tal como uma suspensão, pode assumir a

5 forma de tubulação direta de uma planta ou de um recipiente de retenção.

De acordo com uma ou mais modalidades da presente invenção, é desejável romper uma ou mais ligações químicas específicas no constituinte indesejável ou no (s) produto (s) de degradação do mesmo. Uma reação de oxidação é uma técnica de destruição, capaz de converter conta-

10 minantes orgânicos oxidáveis a dióxido de carbono, água e ácidos orgânicos biodegradáveis de cadeia curta, tal como ácido acético. Um aspecto da presente invenção envolve sistemas e métodos para tratamento por oxidação de misturas aquosas que contenham um ou mais constituintes indesejáveis.

Em uma modalidade, uma mistura aquosa que inclua pelo me-

15 nos um constituinte indesejável é oxidada em estado úmido. A mistura aquosa é oxidada com um agente oxidante a uma temperatura elevada e a uma pressão superatmosférica durante um período suficiente para tratar pelo menos um constituinte indesejável. A reação de oxidação pode destruir substancialmente a integridade de uma ou mais ligações químicas no consti-

20 tuinte indesejável. Como usado neste caso, a expressão "destruir substancialmente" é definida como pelo menos em torno de 95% de destruição. O processo da presente invenção pode ser geralmente aplicado ao tratamento de qualquer constituinte indesejável capaz de ser oxidado.

Os processos descritos de oxidação no estado úmido podem ser

25 realizados em qualquer oxidação em batelada ou contínua adequada para os compostos a serem oxidados. Tipicamente, a oxidação em fase aquosa é realizada em um sistema de oxidação em fluxo contínuo no estado úmido, como apresentado como exemplo na Figura 1. Pode ser usado qualquer agente oxidante. O oxidante é usualmente um gás que contenha oxigênio, tais

30 como ar, ar enriquecido com oxigênio ou oxigênio essencialmente puro. Como usado neste caso, a expressão "ar enriquecido com oxigênio" é definida como ar que tenha um teor de oxigênio maior do que aproximadamente

21%.

Em operação típica e com referência à Figura 1, uma mistura aquosa proveniente de uma fonte, apresentada como tanque para armazenagem 10, escoa através de um conduto 12 para uma bomba de alta pressão 14 que pressuriza a mistura aquosa. A mistura aquosa é misturada com um gás pressurizado que contém oxigênio, fornecido por um compressor 16, dentro de um conduto 18. A mistura aquosa escoa através de um trocador de calor 20 onde é aquecida até uma temperatura que inicia a oxidação. A mistura de alimentação aquecida entra em um reator 24 na entrada 38. As reações de oxidação no estado úmido são geralmente exotérmicas e o calor de reação gerado no reator pode aumentar ainda mais a temperatura da mistura até um valor desejado. O grosso da reação de oxidação ocorre dentro do reator 24 que fornece um tempo de residência suficiente para se atingir o grau de oxidação desejado. A mistura aquosa oxidada e a mistura aquosa da qual foi esgotado o oxigênio então saem do reator através de um conduto 26 controlado por uma válvula de controle de pressão 28. O efluente oxidado quente atravessa o trocador de calor 20 no qual ele é resfriado com a mistura aquosa bruta e a mistura gasosa que estão entrando. A mistura efluente resfriada escoa através de um conduto 30 para um recipiente separador 32 onde são separados o líquido e os gases. O efluente líquido sai do recipiente separador 32 através de um conduto inferior 34 enquanto os gases de saída são retirados através de um conduto superior 36. O tratamento do gás de saída pode ser necessário em uma unidade de tratamento de gás de saída a jusante dependendo de sua composição e dos requisitos para a descarga para a atmosfera. O efluente oxidado úmido pode tipicamente ser descarregado para uma planta de tratamento biológico para polimento. O efluente também pode ser reciclado para processamento adicional pelo sistema de oxidação no estado úmido.

Suficiente gás contendo oxigênio é tipicamente fornecido para o sistema para manter oxigênio residual no gás de saída do sistema de oxidação no estado úmido e a pressão superatmosférica do gás é tipicamente suficiente para manter a água na fase líquida à temperatura de oxidação se-

lecionada. Por exemplo, a pressão mínima do sistema a 240°C é de 3,34 MPa (33 atmosferas), a pressão mínima a 280°C é de 6,48 MPa (64 atmosferas) e a pressão mínima a 373°C é de 21,78 MPa (215 atmosferas). Em uma modalidade, a mistura aquosa é oxidada a uma pressão em torno de 3,04 MPa (30 atmosferas) até em torno de 275 atmosferas. O processo de oxidação no estado úmido pode ser operado a uma temperatura elevada abaixo de 374°C, a temperatura crítica da água. Em uma modalidade, o processo de oxidação no estado úmido pode ser operado a uma temperatura elevada na faixa de desde aproximadamente 150°C e uma pressão de em torno de 0,61 MPa (6 atmosferas) a uma temperatura elevada de em torno de 320°C e uma pressão de em torno de 20,26 MPa (200 atmosferas). Em algumas modalidades, o processo de oxidação no estado úmido pode ser operado a uma temperatura elevada supercrítica. O tempo de retenção para a mistura aquosa dentro da câmara de reação devia geralmente ser suficiente para se atingir o grau de oxidação desejado. Em algumas modalidades, o tempo de retenção está acima de aproximadamente uma hora e de até aproximadamente oito horas. Em pelo menos uma modalidade, o tempo de retenção é de pelo menos aproximadamente 15 minutos e de até aproximadamente 6 horas. Em uma modalidade, a mistura aquosa é oxidada durante em torno de 15 minutos até 4 horas. Em uma outra modalidade, a mistura aquosa é oxidada durante aproximadamente 30 minutos até aproximadamente 3 horas.

De acordo com uma ou mais modalidades, o processo de oxidação no estado úmido é um processo de oxidação catalítica no estado úmido. A reação de oxidação pode ser mediada por um catalisador. A mistura aquosa que contém pelo menos um constituinte indesejável a ser tratado geralmente é posta em contato com um catalisador e com um agente oxidante a uma temperatura elevada e a uma pressão superatmosférica. Uma quantidade eficaz de catalisador pode ser geralmente suficiente para aumentar as velocidades da reação e/ou para melhorar a eficiência de remoção total de destruição do sistema, inclusive a redução melhorada da demanda química de oxigênio (COD) e/ou o carbono orgânico total (TOC). O catalisador tam-

bém pode servir para diminuir os requisitos de energia global do sistema de oxidação no estado úmido.

Em pelo menos uma modalidade, o catalisador pode ser de qualquer metal de transição dos grupos V, VI, VII e VIII da Tabela Periódica.

- 5 Em uma modalidade, por exemplo, o catalisador pode ser V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag ou ligas ou misturas dos mesmos. O metal de transição pode ser elementar ou presente em um composto, tal como um sal de metal. Em uma modalidade, o catalisador de metal de transição é o vanádio. Em uma outra modalidade, o catalisador de metal de transição é o ferro. Em
10 uma outra modalidade ainda, o catalisador de metal de transição é o cobre.

- Um catalisador pode ser adicionado a uma mistura em qualquer ponto no sistema de oxidação no estado úmido. O catalisador pode ser misturado com uma mistura aquosa. Em uma modalidade, o catalisador pode ser adicionado à unidade de oxidação no estado úmido da fonte de uma ali-
15 mentação de mistura aquosa como ilustrado na Figura 1 em que a fonte de catalisador 40 está ligada de forma líquida ao tanque de armazenagem 10. Em algumas modalidades, o catalisador pode ser adicionado diretamente à unidade de oxidação no estado úmido. Em outras modalidades, o catalisador também pode ser fornecido a uma mistura aquosa antes do aquecimento
20 e/ou da pressurização.

- Em outras modalidades ainda, o catalisador já pode estar presente na corrente do processo a ser tratada. A mistura aquosa fornecida à unidade de oxidação pode conter um material catalítico. Por exemplo, os metais de transição podem estar presentes em uma corrente de rejeito a ser
25 tratada pelo sistema de oxidação catalítica no estado úmido. Suspensões aquosas, tais como aquelas que contêm carbonos orgânicos voláteis, podem conter metais capazes de agir como um catalisador. Por exemplo, a mistura aquosa pode ser uma suspensão de subprodutos de gaseificação.

- De acordo com uma ou mais modalidades, o catalisador pode
30 ser solúvel em uma mistura aquosa para melhorar o processo de oxidação no estado úmido. Em geral, as características da mistura aquosa podem provocar impacto na solubilidade de um catalisador na mistura aquosa. Por

exemplo, um nível de pH de uma mistura aquosa a ser tratada pode afetar a solubilidade de um catalisador em particular na mistura aquosa.

Em algumas modalidades, pode ser selecionado um catalisador baseado em uma característica da mistura aquosa. Como ilustrado na Figura 1, o sistema de oxidação no estado úmido pode incluir um sensor 50, configurado para detectar uma característica da mistura aquosa a ser tratada. Em algumas modalidades, o sensor 50 pode ser um sensor de pH configurado para detectar um nível de pH da mistura aquosa e pode ser selecionado um catalisador para o processo de oxidação no estado úmido baseado em um nível de pH detectado da mistura aquosa.

A relação entre a solubilidade e o nível de pH para vários catalisadores é geralmente conhecida dos versados na técnica. Foram construídos diagramas de equilíbrio de pH potencial para vários sistemas de catalisador-água e são facilmente disponíveis para os versados na técnica familiarizados em como referenciar os mesmos. Por exemplo, as reproduções dos que são comumente citados como diagramas de Pourbaix disponíveis pela Pourbaix, M.M., *The Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, National Association of Corrosion Engineers: Texas 1974, são apresentadas nas Figuras 4-6 para cobre, vanádio e ferro, respectivamente.

De acordo com uma ou mais modalidades, pode ser selecionado um catalisador solúvel no nível de pH detectado para melhorar o processo de oxidação no estado úmido. Desse modo, com referência à Figura 4, se o nível de pH de uma mistura aquosa detectada pelo sensor de pH 50 estiver abaixo de aproximadamente 2 ou acima de aproximadamente 13, pode ser selecionado um catalisador que compreende cobre para fonte de catalisador 40 de acordo com uma ou mais modalidades. Similarmente, com referência à Figura 5, pode ser selecionado um catalisador que compreende vanádio quando o nível de pH detectado estiver acima de aproximadamente 4,5. Com referência à Figura 6, pode ser selecionado um catalisador que compreende ferro quando o nível de pH detectado estiver abaixo de aproximadamente 4. Podem ser utilizados outros catalisadores além daqueles apresentados neste caso como exemplo.

Em outras modalidades, pode ser selecionado um catalisador e uma ou mais características de uma mistura aquosa podem ser manipuladas para promover a presença do catalisador selecionado em uma forma solúvel para melhorar o processo de oxidação no estado úmido. Por exemplo, pode ser detectado um nível de pH da mistura aquosa pelo sensor 50 e ajustado para solubilizar o catalisador selecionado na mistura aquosa. Um agente de ajuste de pH pode ser adicionado à mistura aquosa em qualquer ponto dentro do sistema de oxidação no estado úmido porém de preferência é adicionado tal que o catalisador seja solúvel dentro da mistura aquosa durante a reação de oxidação. Em algumas modalidades, uma fonte de agente de ajuste de pH 60 pode estar ligada de forma líquida à fonte da mistura aquosa 10 como ilustrado na Figura 1. A fonte de agente de ajuste de pH 60 pode geralmente incluir qualquer material ou composto capaz de ajustar o nível de pH da mistura aquosa até um valor desejado ou faixa, tal como um ácido ou uma base. Por exemplo, pode ser utilizado um hidróxido de metal alcalino para ajustar o nível de pH da mistura aquosa. Em uma modalidade, pode ser usada amônia para solubilizar o catalisador.

De novo, a relação entre a solubilidade e o nível de pH para vários catalisadores geralmente é conhecida dos versados na técnica. Como discutido acima, os diagramas de Pourbaix podem fornecer informação para determinar uma faixa de pH desejada em que um catalisador selecionado fosse solúvel. Com referência à Figura 4, o nível de pH da mistura aquosa pode ser ajustado até abaixo de aproximadamente 2 ou acima de aproximadamente 13 quando o catalisador selecionado compreender cobre. De modo similar, com referência à Figura 5, o nível de pH da mistura aquosa pode ser ajustado até acima de aproximadamente 4,5 quando o catalisador selecionado compreende vanádio. Quando for selecionado um catalisador que compreende ferro, o nível de pH da mistura aquosa pode ser ajustado até um nível abaixo de aproximadamente 4 com referência à Figura 6.

Em algumas modalidades, o sistema de oxidação no estado úmido pode incluir um controlador 70 para ajustar ou regular pelo menos um parâmetro de operação do sistema ou de um componente do sistema, tais

como, porém não limitado a, válvulas e bombas ativas.

O controlador 70 pode estar em comunicação eletrônica com o sensor 50 como ilustrado na Figura 1. O controlador 70 pode estar geralmente configurado para gerar um sinal de controle para ajustar o nível de pH de uma mistura aquosa em resposta ao sensor de pH 50 que registra um nível de pH fora de uma faixa de solubilidade de pH predeterminada para o catalisador selecionado. Por exemplo, o controlador 70 pode fornecer um sinal de controle a uma ou mais válvulas associadas com a fonte do agente de ajuste de pH 60 para adicionar o agente de ajuste de pH à fonte de mistura aquosa 10.

O controlador 70 é tipicamente um dispositivo à base de um microprocessador, tal como um controlador lógico programável (PLC) ou um sistema de controle distribuído, que recebe ou envia sinais de entrada e de saída para e provenientes de componentes do sistema de oxidação no estado úmido. As redes de comunicação podem permitir que qualquer dispositivo sensor ou gerador de sinal estejam localizados a uma distância significativa do controlador 70 ou de um sistema associado a um computador, enquanto ainda fornece dados entre os mesmos. Tais mecanismos de comunicação podem ser efetuados utilizando-se qualquer técnica adequada que inclua porém não limitada àqueles que utilizam protocolos sem-fio.

Como discutido acima em relação à operação típica da unidade de oxidação, um efluente líquido é separado da mistura aquosa oxidada a jusante do reator de oxidação. Em algumas modalidades, o catalisador pode ser recuperado do efluente líquido por um processo de separação. Por exemplo, em algumas modalidades o catalisador pode ser precipitado fora da corrente de efluente. Em uma modalidade, pode ser usado um cristalizador para recuperar o catalisador. O catalisador pode então ser reciclado de volta para o sistema de oxidação no estado úmido.

A Figura 2 ilustra uma outra modalidade do sistema de oxidação no estado úmido que inclui um sistema para reciclagem do catalisador. Nesta modalidade, a corrente do processo pode entrar no sistema 200 através da linha 202. Os catalisadores que podem ser utilizados no sistema 200 po-

dem incluir qualquer metal de transição dos grupos V, VI, VII e VIII da Tabela Periódica. Em algumas modalidades, por exemplo, o catalisador pode ser V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag ou ligas ou misturas dos mesmos. O metal de transição pode ser elementar ou estar presente em um composto, tal como um sal de metal. Em uma modalidade, o catalisador de metal de transição é o vanádio. Em uma outra modalidade, o catalisador de metal de transição é o ferro. Em uma outra modalidade ainda, o catalisador de metal de transição é o cobre.

De acordo com uma ou mais modalidades, o catalisador pode ser solúvel na mistura aquosa para melhorar o processo de oxidação no estado úmido. Em geral, as características da mistura aquosa podem provocar um impacto na solubilidade de um catalisador em uma mistura aquosa. Por exemplo, um nível de pH de uma mistura aquosa a ser tratada pode afetar a solubilidade de um catalisador em particular na mistura aquosa.

De acordo com uma ou mais modalidades, pode ser selecionado um catalisador solúvel no nível de pH da mistura aquosa de entrada para melhorar o processo de oxidação no estado úmido. Um sensor de pH, similar ao sensor de pH 50 da FIG. 1 pode ser incorporado à entrada do sistema de oxidação no estado úmido 200 da Figura 2 para fornecer uma indicação do pH da mistura aquosa de entrada. Desse modo, com referência à Figura 4, se o nível de pH da mistura aquosa estiver abaixo de aproximadamente 2 ou acima de aproximadamente 13, um catalisador que compreenda cobre pode ser selecionado de acordo com uma ou mais modalidades. Similarmente, com referência à Figura 5, pode ser selecionado um catalisador que compreende vanádio quando o nível de pH da mistura aquosa estiver acima de aproximadamente 4,5. Com referência à Figura 6, pode ser selecionado um catalisador que compreenda ferro quando o nível de pH da mistura aquosa estiver abaixo de aproximadamente 4. Podem ser utilizados outros catalisadores além daqueles apresentados como exemplos neste caso.

Com referência à Figura 2, o catalisador pode ser adicionado à corrente do processo na entrada do sistema ou enquanto ele escoar através da linha 202 pela linha 224, que pode conter uma mistura aquosa que com-

preende um catalisador reciclado como será ainda discutido a seguir. O catalisador novo também pode ser adicionado juntamente com o catalisador reciclado.

Em outras modalidades, o catalisador ou uma parte do catalisador já pode estar presente na corrente do processo a ser tratada. A mistura aquosa fornecida à unidade de oxidação pode conter um material catalítico. Por exemplo, podem estar presentes metais de transição em uma corrente de rejeito a ser tratada pela oxidação catalítica no sistema no estado úmido. Suspensões aquosas, tais como aquelas que contêm carbonos orgânicos voláteis, podem conter metais capazes de agir como um catalisador. Por exemplo, a mistura aquosa pode ser uma suspensão de subprodutos de gaseificação.

A corrente do processo pode passar através do trocador de calor 204 onde ela pode ser aquecida até a temperatura desejada durante um dado tempo de residência antes de entrar no reator 206. Depois de completado o tratamento, a corrente do processo tratada sai do reator 206 através da linha 208. A corrente do processo tratada pode então ser resfriada pelo trocador de calor 210, que em algumas modalidades pode ser o mesmo trocador de calor como o trocador de calor 204. A corrente do processo tratada pode ter o seu pH ajustado pela adição de um composto ácido ou alcalino proveniente de uma fonte de agente de ajuste de pH 212. Um sensor de pH (que não aparece na figura) pode ser fornecido em comunicação com a fonte de agente de ajuste de pH 212 para monitorar o pH da mistura aquosa oxidada como agente de ajuste de pH é adicionado proveniente da fonte de agente de ajuste de pH 212 e fornecer um sinal para interromper o ajuste do pH quando o pH atingir um ponto predeterminado. Em modalidades alternadas, um sensor de pH (que não aparece na figura) pode estar localizado a jusante da fonte de agente de ajuste de pH 212 e acoplado a um controlador de pH (que não aparece na figura), tal como o controlador 70 ilustrado na Figura 1, configurado para controlar o fluxo de agente de ajuste de pH da fonte de agente de ajuste de pH através de bombas e/ou de válvulas e/ou de tubulação de distribuição associadas à fonte de agente de ajuste de pH 212

para a mistura aquosa oxidada para manter um pH dentro de uma faixa pre-determinada. Em algumas modalidades, a adição de agente de ajuste de pH da fonte de agente de ajuste de pH 212 pode ser controlada manualmente. Em algumas modalidades, a fonte de agente de ajuste de pH 212 pode ser configurada para introduzir o agente de ajuste de pH na linha 218 a jusante do separador de gás/líquido 214 em vez de a montante do separador de gás/líquido 214 como ilustrado na Figura 2. Em outras modalidades, a fonte de agente de ajuste de pH 212 pode ser configurada para introduzir o agente de ajuste de pH diretamente no clarificador 220.

Por exemplo, se for usado cobre como um catalisador, a corrente do processo tratada que contém hidróxido de cobre solúvel pode ser resfriada até em torno de 80°C e o pH ajustado até uma faixa de desde aproximadamente 6 até aproximadamente 12, a montante ou a jusante do separador de gás/líquido 214 ou dentro do clarificador 220, condições sob as quais a solubilidade do hidróxido de cobre é baixa (< 1 ppm a 25°C). Em algumas modalidades o pH pode ser ajustado até uma faixa de desde aproximadamente 8 até aproximadamente 9 e em algumas modalidades o pH pode ser ajustado até aproximadamente 9. Depois da passagem através do separador de gás/líquido 214, onde o gás de saída é liberado através da linha 216, a corrente do processo tratada pode trafegar através da linha 218 para o clarificador 220 onde na presença de oxigênio a 80°C a um pH de desde aproximadamente 6 até aproximadamente 12, pelo menos uma parte do hidróxido de cobre é convertida a óxido de cobre particulado. Em algumas modalidades o hidróxido de cobre é convertido a óxido de cobre particulado no clarificador a um pH na faixa de desde aproximadamente 8 até aproximadamente 9 e em algumas modalidades o hidróxido de cobre é convertido a óxido de cobre particulado no clarificador a um pH de aproximadamente 9. Os particulados de óxido de cobre podem se sedimentar no clarificador 220 e pelo menos uma parte da suspensão de efluente concentrada pode ser removida e reciclada de volta para a entrada do sistema 200 através da linha 224, enquanto o efluente essencialmente livre de cobre pode ser removido pela linha 222. O pH do efluente que contém cobre reciclado pode ser ajus-

tado pela adição de um composto ácido ou alcalino proveniente da fonte de agente de ajuste de pH 226 como é desejado em resposta a um sinal proveniente de um sensor de pH em comunicação com a linha 224 (que não aparece na figura) e/ou um controlador de pH (que não aparece na figura). O

5 agente de ajuste de pH pode ser adicionado ao efluente que contém cobre reciclado para ajustar o pH até um nível no qual o catalisador de cobre é solúvel. Por exemplo, como o cobre é geralmente solúvel nos níveis de pH abaixo de aproximadamente 6 ou acima de aproximadamente 12, se o efluente que contém cobre reciclado tiver um pH de entre aproximadamente 6 e

10 aproximadamente 12, pode ser adicionado ácido para diminuir o nível de pH para o efluente que contém cobre reciclado até abaixo de aproximadamente 6 ou alternativamente, pode ser adicionado um composto cáustico para aumentar o nível de pH do efluente que contém cobre reciclado até acima de aproximadamente 12 para solubilizar pelo menos uma parte do catalisador

15 de cobre. Pelo menos uma parte do catalisador reciclado pode ser dirigida a uma fonte de catalisador 40 em algumas modalidades.

Pode ser vantajoso em algumas aplicações usar um processo de sedimentação de catalisador em duas etapas para se tornar o sistema mais eficiente e reduzir a quantidade de substâncias químicas usadas durante a operação do sistema. A Figura 3 ilustra uma modalidade de um sistema

20 de oxidação em ar úmido que utiliza um processo de sedimentação de catalisador em duas etapas. Como ilustrado na Figura 3, um sistema 300 com um processo de sedimentação de catalisador em duas etapas pode utilizar um conjunto de clarificadores 228 e 230. Em uma modalidade, a fonte opcional de agente de ajuste de pH 212 pode estar posicionada a montante do

25 separador de gás/líquido 214. Em algumas modalidades do sistema 300, uma fonte de agente de ajuste de pH e bombas e/ou válvulas e/ou tubulação de aplicação associadas pode estar presente e configurada para aplicar o agente de ajuste de pH a locais a montante ou a jusante do separador de

30 gás/líquido 214 e/ou no clarificador 228, no clarificador 230 ou em ambos. Múltiplos sensores de pH (que não aparecem na figura) podem estar localizados em locais a montante ou a jusante dos componentes do sistema

300 e acoplados a um controlador de pH (que não aparece na figura), tal como o controlador 70 ilustrado na Figura 1, configurado e disposto para controlar o escoamento de agente de ajuste de pH de uma ou mais fontes de agente de ajuste de pH localizadas em todo o sistema, tal como fonte de
5 agente de ajuste de pH 234, por meio de bombas e/ou válvulas e/ou tubulação de aplicação associadas com a fonte ou fontes de agente de ajuste de pH.

No sistema 300 da Figura 3 pode ocorrer uma clarificação inacabada no primeiro clarificador 228. Pelo menos uma parte de uma primeira
10 solução separada da primeira etapa de clarificação pode ser retornada à entrada do sistema pelas linhas 236 e 224 como água de diluição e alimentação de catalisador para tratamento posterior. Pelo menos uma parte do sobrenadante proveniente da primeira etapa de clarificação pode trafegar através da linha 232 e ser sedimentada em uma segunda etapa do clarificador
15 no clarificador 230 depois de ter o seu pH ajustado pela adição de composto ácido ou alcalino proveniente da fonte de agente de ajuste de pH 234. A fonte de agente de ajuste de pH 234 e bombas e/ou válvulas e/ou tubulação para aplicação associadas podem estar posicionadas e dispostas para justar o pH da parte do sobrenadante na linha 232 ou no clarificador 230 ou ambos. Em modalidades alternadas dos sistemas de acordo com a Figura 2 ou
20 com a Figura 3, qualquer um ou todos os clarificadores podem ser substituídos com qualquer forma de separador capaz de separar o catalisador precipitado da mistura aquosa oxidada. Uma solução que contém catalisador solidificado concentrado pode ser retornada para a entrada do sistema 300 através das linhas 238 e 224 para serem misturadas com uma corrente do processo de entrada, enquanto o efluente oxidado essencialmente livre de catalisador pode ser retirado pela linha 222. Pelo menos uma parte do catalisador reciclado pode ser dirigida a uma fonte de catalisador 40 em algumas modalidades. Uma vantagem do sistema em duas etapas é que uma pequena
25 parte do efluente da unidade de oxidação no estado úmido irá precisar ter o seu pH ajustado para precipitar o catalisador. A parte do efluente que pode ser reciclada para diluição com água pode ter catalisador solúvel que per-

manece na mesma, o que é desejável. A fonte de agente de ajuste de pH 226 pode ser utilizada para solubilizar o catalisador que pode trafegar pela linha 224 pela adição de um composto ácido ou cáustico de uma maneira similar como foi discutido em relação ao exemplo referente ao catalisador de 5 cobre acima. O pH do efluente reciclado da unidade de oxidação no estado úmido também será muito próximo ao pH necessário para manter o catalisador solúvel no sistema de oxidação em ar úmido.

No sistema como ilustrado na Figura 2 e na Figura 3, o catalisador pode ser precipitado unicamente por ajuste do pH da mistura aquosa oxidada. Em algumas modalidades, o ajuste do pH pode ser realizado sem a 10 adição de substâncias químicas, tal como, por exemplo, por um processo de eletrodesionização, para provocar a precipitação do catalisador. Em outras modalidades, uma substância química adicional, tal como, por exemplo, uma fonte de íons sulfeto tal como sulfeto de sódio ou sulfeto de hidrogênio pode 15 ser adicionada à mistura aquosa oxidada para melhorar a cinética ou então para facilitar a precipitação do catalisador.

De acordo com uma ou mais modalidades, a corrente úmida de efluente líquido oxidado pode ser processada por uma unidade de tratamento secundária 80 como ilustrado na Figura 1, ligada a jusante do reator de 20 oxidação 24 para remover os constituintes indesejáveis restantes presentes e/ou polir quando necessário ou desejado. A unidade de tratamento secundária 80 pode ser um lavador químico, um lavador biológico, um leito de meio da adsorção ou outra unidade de operação. Em algumas modalidades, pode ser realizada uma etapa de oxidação avançada que inclui tratamento 25 de oxidação da oxidação do efluente no estado úmido com ozônio e luz ultravioleta. Tal tratamento de oxidação avançada é tipicamente realizado em um recipiente ou em um tanque a ou próximo à temperatura e pressão ambientes. A unidade de tratamento secundária 80 pode ser dimensionada para fornecer uma área superficial coerente com o grau de polimento desejado. 30 Alternativamente, o efluente líquido também pode ser reciclado de volta para o reator 24 para processamento adicional. O tratamento do gás de saída também pode ser necessário em uma unidade de tratamento de gás de saí-

da a jusante dependendo de sua composição e dos requisitos para a descarga para a atmosfera.

Podem ser providenciados sensores para detectar uma concentração de um constituinte odorífero visado a montante e/ou a jusante da unidade de oxidação no estado úmido 24 para facilitar o controle do sistema. Por exemplo, um sensor pode estar posicionado no conduto 26 e estar em comunicação com o controlador 70 para determinar e/ou controlar se a corrente de efluente líquido seria desviada para a unidade de tratamento secundária 80 para obedecer aos regulamentos ambientais estabelecidos.

Devia ser considerado que podem ser feitas numerosas alterações, modificações e melhorias para os sistemas e métodos ilustrados. Por exemplo, um ou mais sistemas de oxidação no estado úmido podem estar ligados a múltiplas fontes de correntes dos processos. Em algumas modalidades, o sistema de oxidação no estado úmido pode incluir sensores adicionais para medir outras propriedades ou condições de operação do sistema. Por exemplo, o sistema pode incluir sensores para temperatura, queda de pressão e vazão em diferentes pontos para facilitar a monitoração do sistema. De acordo com uma ou mais modalidades, o catalisador pode ser reabastecido durante o processo de oxidação no estado úmido.

A invenção considera a modificação de instalações existentes para aperfeiçoar um ou mais sistemas ou componentes para implementar as técnicas da invenção. Um sistema de oxidação no estado úmido existente pode ser modificado de acordo com uma ou mais modalidades aqui discutidas de maneira ideal que utilize pelo menos parte do equipamento preexistente. Por exemplo, podem ser fornecidos um ou mais sensores e um controlador de pH e de acordo com uma ou mais modalidades aqui apresentadas podem ser implementados em um sistema preexistente de oxidação no estado úmido para promover a solubilidade do catalisador ou para facilitar a reciclagem do catalisador.

A função e as vantagens destas e de outras modalidades da presente invenção serão mais completamente entendidas pelos exemplos a seguir. Estes exemplos pretendem ser de natureza ilustrativa e não são con-

siderados como sendo limitativos do âmbito da invenção. Nos exemplos a seguir, os compostos são tratados por oxidação no estado úmido para efetuar a destruição das ligações naquele caso.

EXEMPLOS

5 Reatores para Oxidação no estado úmido em Reatores em Escala de Bancada (Autoclave)

Nos Exemplos a seguir foram realizados testes de oxidação no estado úmido em escala de bancada em autoclaves de laboratório. As autoclaves diferem do sistema em escala total pelo fato de que elas são reatores em batelada, em que a unidade de escala total pode ser um reator de fluxo contínuo. As autoclaves tipicamente operam a uma pressão mais alta do que a unidade de escala total, pois deve ser adicionada uma grande carga de ar à autoclave para fornecer oxigênio suficiente para a duração da reação. Os resultados dos testes de autoclave fornecem uma indicação do desempenho da tecnologia de oxidação no estado úmido e são úteis para condições de operação de seleção para o processo de oxidação no estado úmido.

As autoclaves usadas foram fabricadas com titânio, liga 600 e Níquel 200. A seleção do material da autoclave da construção foi baseada na composição do material de alimentação de água servida. As autoclaves selecionadas para uso, têm, cada uma, capacidades totais de 500 ou de 750 ml.

As autoclaves foram carregadas com água servida e suficiente ar comprimido para fornecer excesso de oxigênio residual depois da oxidação (cerca de 5%). As autoclaves carregadas foram colocadas em um mecanismo de aquecedor/agitador, aquecido até a temperatura desejada (280°C até 350°C) e mantidas à temperatura durante o período de tempo desejado, na faixa de desde aproximadamente 60 minutos até aproximadamente 360 minutos.

Durante os períodos de aquecimento e de reação, a temperatura e a pressão da autoclave foram monitoradas por um sistema de aquisição de dados controlado por um computador. Imediatamente depois da oxidação, as autoclaves foram removidas do mecanismo de aquecedor/agitador e

resfriadas até a temperatura ambiente usando água da torneira. Depois do resfriamento, foram medidos a pressão e o volume do gás de saída no espaço principal da autoclave. Uma amostra do gás de saída foi analisada para gases permanentes. Subsequentemente à análise do gás de saída, a autoclave foi despressurizada e aberta. O efluente oxidado foi removido da autoclave e colocado em um recipiente para armazenagem. Uma parte do efluente foi submetida à análise e o restante foi usado para tratamento pós-oxidativo. Para gerar volume suficiente para trabalho analítico e teste pós-oxidação, foram realizados múltiplos testes em autoclave para cada condição.

Exemplo 1: Processo de Oxidação no estado úmido Que Utiliza um Catalisador de cobre Homogêneo

Foram realizados testes de oxidação no estado úmido em escala de bancada a 280°C com um tempo de 60 minutos à temperatura para determinar o impacto de um catalisador de cobre em relação à oxidação de ácido acético a vários níveis de pH (pH = 2,2, 8,1, 11,5, 12,5 e 13,5). Os dados são apresentados a seguir na Tabela 1.

Tabela 1. Continuação

			Oxidação no Estado Úmido a 280°C - 60 minutos							
			10 g/L		Efluente	Efluente	Efluente	Efluente	Efluente	Efluente
			Acético		pH =	pH =	pH =	pH =	pH =	pH =
			Ácido		2,2	8,1	11,5	12,5	13,5	13,5
			Alimentação							
TOC		mg/L	C		3950	2790	2790	2750	485,0	
% de Destruição de TOC		---	---		96,4	29,4	29,4	30,4	88,1	
Cobre Solúvel		mg/L	Cu		633	1,04	< 0,1	0,18	84,5	
pH		---	---		2,20	8,13	11,46	12,50	13,5	
Ácidos Orgânicos										
Ácido Acético		mg/L	CH ₃ COOH		222	8390	7270	6480	1260	
% de Destruição de Ácido Acético		%	---		97,8	16,5	27,7	35,5	87,5	

O catalisador de cobre exibiu a solubilidade mais alta nos níveis de pHs de 2,2 e 13,5. Quando o pH do efluente oxidado era 2,2 e 13,5, foram conseguidos aproximadamente 98% e 88% de destruição de ácido acético, respectivamente. Isto também correspondia às percentagens mais altas de destruição de COD (96,5%, 90%) e de destruição de TOC (96,4%, 88,1%). Em contraste, quando o pH da solução foi mantido na faixa de pH em que o cobre não era solúvel (pH = 8,1, 11,5 e 12,5) foi conseguida somente uma destruição de aproximadamente 17% a 37% de ácido acético. Quando o cobre não era solúvel, foram observadas menores percentagens de destruição de COD e de destruição de TOC da mesma forma. Os dados indicaram que a solubilidade de cobre aumentou substancialmente a oxidação de ácido acético.

Exemplo 2: Processo de Oxidação no estado úmido Que Utiliza um Catalisador Homogêneo de Vanádio

Foram realizados testes de oxidação no estado úmido em escala de bancada em uma solução em água contendo ácido acético que usa vanádio como um catalisador homogêneo em dois diferentes níveis de pH. Os resultados são apresentados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2. Resultados de oxidação no estado úmido de uma solução de ácido acético que usa um catalisador de vanádio.

		10 g/L de Alimentação de Ácido Acético para V Corridas	Sem Catalisador WO a 280°C, 60 minutos pH = 2,7	Com Catalisador WO a 280°C, 60 minutos pH = 2,7	Sem Catalisador WO a 280°C, 60 minutos pH = 6,5	Com Catalisador WO a 280°C, 60 minutos pH = 5,3
Lims		197268	188294	197271	188420	197272
Ref Livro		2790-26-1	2751-88-1	2790-29-1	2751-91-1	2790-30-1
Condições de Carga						
Material da Autoclave	---	---	Ti	Ti	Ti	Ti
Volume da Autoclave	ml	---	500	500	500	500
Volume de Líquido Carregado	ml	---	150	150	150	150
Concentração de Vanádio	mg/L	V	0	5000	0	5000
NaOH Carregado	g/L	NaOH	0	0	6,8	6,8
Ar Carregado	MPa (psig)	---	2,7 MPa (300 psig)	2,7 MPa (300 psig)	2,7 MPa (300 psig)	2,7 MPa (300 psig)
Temperatura de Oxidação	°C	---	280	280	280	280
Tempo à Temperatura	min	---	60	60	60	60
Resultados da Análise		Relatados como				
TOC	mg/L	C	3741	3330	3790	3093
% de Destruição de TOC	---	---	2	11,0	5,3	17,3
pH	---	---	2,6	2,66	6,50	5,29

Sob condições de oxidação, o vanádio é solúvel a níveis de pH maiores do que aproximadamente 4,5. Os resultados demonstram que quando o pH da solução era de 2,6 e o vanádio era em sua maior parte insolúvel, foi conseguida destruição de TOC de apenas 2%. Uma baixa percentagem de destruição de TOC foi associada a um nível de pH de 2,66 da mesma forma. Quando o pH da solução aumentou até 5,3 (solubilização do vanádio), embora se mantendo a mesma dosagem de catalisador, temperatura e tempo e o tempo à temperatura a destruição de TOC foi aumentada de 17,3%. Pelo aumento do pH da solução de 2,66 até 5,3, houve aproximadamente um aumento de 64% na destruição de carbono orgânico total. Os dados indicaram que a solubilidade do vanádio aumentou substancialmente a oxidação de ácido acético.

Exemplo 3: Processo de Oxidação no estado úmido Que Utiliza um Catalisador de Ferro Homogêneo

Foram realizados testes de oxidação no estado úmido em escala de bancada a 230°C durante 150 minutos em uma solução de ácido oxálico em dois níveis diferentes de pH. Os dados são apresentados na Tabela 3 a seguir.

Tabela 3. Resultados de Oxidação no estado úmido de uma solução de ácido oxálico que usa um catalisador de ferro

<u>Condições de Carga</u>		<u>Alimentação</u> 18 g/L Oxalato	<u>Alto pH,</u> sem catalisador	<u>Alto pH,</u> catalisador de Fe	<u>Baixo pH,</u> sem catalisador	<u>Baixo pH,</u> Catalisador de Fe
	<u>Unidades</u>					
Material da Autoclave	---	---	Inc 600	Inc 600	Ti	Ti
Volume da Autoclave	MI	---	750	750	500	500
Volume de Líquido Carregado	MI	---	250	250	200	200
Ar Carregado	psig (MPa)	---	3,59 MPa (520 psig)	3,59 MPa (520 psig)	3,03 MPa (440 psig)	3,03 MPa (440 psig)
Temperatura de Oxidação	°C	---	230	230	230	230
Tempo à Temperatura	min	---	150	150	150	150
Fe ⁺² adicionado (como FeSO ₄)	g/L	---	---	2,24	---	2,24
<u>Resultados da Análise</u>	<u>Unidades</u>	<u>Apresentados</u> <u>como</u>				
TOC	mg/L	C	3650	3720	240,0	< 5,6
Destruição de TOC	%	---	28,4	27,1	95,3	99,9
DIC	mg/L	C	955	912,0	---	---
pH	---	---	13,7	13,6	2,6	1,7

- Sob condições de oxidação, o ferro é solúvel abaixo de um nível de pH de aproximadamente 4. Os resultados indicaram que não há melhoria de oxidação quando foi usado um catalisador de ferro a um alto nível de pH (pH = 13,6 e 13,7) onde ele era insolúvel. Quando o pH da solução estava na faixa em que o ferro era solúvel (pH = 2,6 e 1,7), a destruição de ácido oxálico foi aumentada até aproximadamente 95% e aproximadamente 100%, respectivamente. Os dados indicaram que a solubilidade do ferro aumentou substancialmente a oxidação de ácido oxálico.

10 Exemplo 4: Oxidação no estado úmido de Clorofenol Que Utiliza um Catalisador de Ferro Homogêneo

Tanto a oxidação com ferro de clorofenol catalisada como não catalisada foram realizadas a 150°C com um tempo de 90 minutos à temperatura. Os dados estão tabelados a seguir na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados de oxidação no estado úmido de clorofenol que usa um catalisador de ferro.

			WO de Clorofenol (1,24 g/L)		
			Alimentação	Sem Catalisador	Catalisador de Fe
LIMS			182594	182595	182596
Ref de Livro			2751-51-1	2751-82-1	2751-83-1
<u>Condições da Carga</u>	<u>Unidades</u>	<u>Apresentadas como</u>			
Material da Autoclave	---	---	---	Ti	Ti
Volume da Autoclave	ml	---	---	500	500
Volume de Líquido Carregado	ml	---	---	200	200
Ar Carregado	MPa (psig)	---	---	1,38 MPa (200 psig)	1,38 MPa (200 psig)
Temperatura de Oxidação	°C	---	---	150	150
Tempo à Temperatura	min	---	---	90	90
Catalisador de Fe Adicionado	g/L	FeSO ₄ 7H ₂ O	---	---	0,5
<u>Resultados da Análise</u>	<u>Unidades</u>	<u>Apresentados como</u>			
M. COD	Mg/L	O ₂	2040	1890	650
Destruição de COD	%	---	---	7,4	68,1
TOC	Mg/L	C	667	620	284
Destruição de TOC	%	---	---	7,0	57
Sol de Fe	Mg/L	Fe	---	---	48
pH	---	---	5,4	2,90	2,30

Estes testes demonstraram que o aumento da solubilidade do catalisador de ferro, pela diminuição do nível de pH de 2,9 para 2,3, resultou no aumento de destruição de TOC de desde aproximadamente 7% até aproximadamente 57%. Similarmente, a diminuição do nível de pH aumentou a destruição de COD de desde aproximadamente 7,4% até aproximadamente 68,1%. Os dados indicaram que até mesmo um leve ajuste no nível de pH aumenta significativamente a eficiência da oxidação catalítica no processo em estado úmido.

Exemplo 5: Testagem de Reciclagem de Óxido de Cobre

Foram conduzidos testes de comparação para avaliar o ajuste de pH para recuperar o catalisador de cobre. Foram realizados dois conjuntos de testes. Em um primeiro conjunto de testes, o cáustico naftênico esgotado sem ajuste de pH foi oxidado a 200°C com um tempo de residência de 120 minutos e 5000 mg/L de cobre adicionados como óxido de cobre. O segundo conjunto de testes foi realizado com cáustico naftênico esgotado com ajuste de pH a 200°C com um tempo de residência de 120 minutos e 500 mg/L de cobre adicionados como óxido de cobre.

Cada conjunto de testes foi realizado sob as mesmas condições como a seguir. Uma amostra de cáustico naftênico esgotado foi oxidada para produzir um efluente oxidado. O pH do efluente oxidado foi ajustado até aproximadamente 8,5 usando hidróxido de sódio e centrifugado. Uma parte do sobrenadante foi removida e o efluente restante que contém o óxido de cobre foi reciclado de volta como água de diluição e combinada com alimentação nova para uma oxidação subsequente. Cada corrida foi submetida a diversas repetições pelo fato de que a oxidação da alimentação inicial resultou em um primeiro efluente reciclado que contém óxido de cobre, que foi combinado com alimentação nova e oxidado, resultando em um segundo efluente reciclado que contém óxido de cobre. Cada reciclagem foi combinada com alimentação nova para oxidação e formação de uma reciclagem subsequente para o número de ciclos indicado nas Tabelas 5 e 6.

As destruições de COD e TOC para cada repetição de reciclagem foram calculadas em dois métodos diferentes. O primeiro método foi

- baseado na mistura de alimentação que foi colocada em uma autoclave. Como o efluente oxidado proveniente da corrida anterior foi usado para diluir o cáustico esgotado como recebido, foi calculado o COD de alimentação usando a proporção de alimentação nova para efluente oxidado. O segundo
- 5 método foi baseado na alimentação como recebida e está relacionado como "destruição de COD - global." Como o efluente oxidado foi retornado para o sistema WAO para diluição, não foi adicionada água adicional ao sistema o que diminuiria o COD global.

Os resultados para o produto de reciclagem sem ajuste de pH e

10 com ajuste de pH são apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5: Testagem de efluente de reciclagem sem ajuste de pH em cáustico naftênico esgotado

Etiqueta da Amostra Recebida			KSW	Alimentação Diluída	Reciclagem pH = 6			
					Inicial	Reciclagem 1	Reciclagem 2	Reciclagem 3
<u>Condições de Carga</u>								
Temperatura	°C				200	200	200	200
Tempo de Residência	Horas				2	2	2	2
Cu Adicionado como CuO	g/L				5	5	5	5
Ácido Sulfúrico Adicionado	% em v/v				0	0	0	0
<u>Resultados Analíticos</u>	<u>Unidades</u>	<u>Relatados como</u>						
COD	mg/L	O2	259.000	39627	---	22700	27500	30900
Destruição de COD - Autoclave	%	---	---	---	---	42,7	54,2	51,8
Destruição de COD - Global	%	---	---	---	---	---	---	88,1
TOC	mg/L		57.900	8859	---	8080	10100	10900
Destruição de TOC - Autoclave	%	---	---	---	---	8,8	36,7	38,3
Destruição de TOC - Global	%	---	---	---	---	---	---	81,2
Cobre Solúvel	mg/L	Cu	---	---	---	22,9	34,3	55,5
Cobre Total	mg/L	Cu	---	---	---	26,3	36,4	3500
pH	---	---	13,5	---	5,7	6,3	6,1	6,2

Como apresentado na Tabela 5, o ajuste do pH do efluente oxidado até aproximadamente 8,5 seguido por sedimentação com uma centrífuga recuperou 22,9 mg/L de cobre solúvel em o Produto de Reciclagem 1, que foi então combinado com alimentação nova para oxidação adicional. O pH do efluente reciclado que contém cobre solúvel não foi ajustado ainda com ácido ou base antes de ser combinado com a alimentação nova.

A quantidade de cobre solúvel recuperada em cada reciclagem aumentou em cada repetição até 55,5 mg/L no Produto de Reciclagem 3. Depois de três repetições de reciclagem, o sistema de oxidação/reciclagem começou a conseguir uma condição no estado estacionário com uma eficiência de destruição de COD em autoclave de 51,8% o que resultou em uma eficiência de destruição global de COD de 88,1%. A eficiência de destruição de TOC em autoclave aumentou com cada repetição de 8,8% até 38,3% com uma eficiência de destruição global de TOC de 81,2% com o Produto de Reciclagem 3. Estes resultados demonstram que o ajuste de pH de um efluente oxidado que contém catalisador de cobre pode produzir um efluente reciclado que contém cobre solúvel que pode ser dirigido de volta para o sistema de oxidação que pode reduzir a quantidade de catalisador novo a ser adicionado ao sistema de oxidação.

Tabela 6: Testagem de efluente de reciclagem com ajuste de pH em cáustico naftênico esgotado

Reciclagem - pH < 5							Recicla- gem 1	Recicla- gem 2	Recicla- gem 3	Recicla- gem 4	Recicla- gem 5
Recebido Amostra Etiqueta			KSW	Alimentação Diluída	Inicial						
<u>Condições da Carga</u>											
Temperatura	°C				200		200	200	200	200	200
Tempo de residência	Horas				2		2	2	2	2	2
Cu Adicionado como CuO	g/L				0,5		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Ácido Sulfúrico Adicionado	% em v/v				0,25		0,25	A	B	C	C
<u>Resultados Analíticos</u>	<u>Unidades</u>	<u>Relatados como</u>									
COD	mg/L	O2	259.000	39627	7110		11200	15400	14900	15300	15100
Destruição de COD - Autoclave	%	---	---	---	82,1		76,1	69,4	72,4	71,4	71,9
Destruição de COD - Total	%	---	---	---	---		---	94,1	94,2	94,1	94,2
TOC	mg/L		57.900	8859	2630		4130	5740	5670	6020	5850
Destruição de TOC	%	---	---	---	70,3		63,7	54,5	59,4	56,8	58,9
Destruição de TOC - Global	%	---	---	---	---		---	90,1	90,2	89,6	89,9
Cobre Solúvel	mg/L	Cu	---	---	12,1		152	108	354	14,7	289

Tabela 6: continuação

					Reciclagem - pH < 5					
Recebido			KSW	Alimentação Diluída	Inicial	Recicla- gem 1	Recicla- gem 2	Recicla- gem 3	Recicla- gem 4	Recicla- gem 5
Amostra										
Etiqueta										
Cobre Total		mg/L	Cu	---	13,7	176	991	428	19,4	359
pH		---	---	---	4,7	5,3	5,7	5,1	4,4	4,1
A	O efluente reciclado foi ajustado em pH até 3,5 com ácido									
B	O efluente reciclado foi ajustado em pH até 2,8 com ácido									
C	O efluente reciclado foi ajustado em pH até 2,5 com ácido									

Como demonstrado na Tabela 6, ajuste do pH do efluente oxidado até aproximadamente 8,5 seguido por sedimentação com uma centrífuga recuperou 152 mg/L de cobre solúvel no Produto de Reciclagem 1, que foi então combinado com alimentação nova para oxidação posterior. Antes da entrada da alimentação nova, cada Produto de Reciclagem 1-5 teve o seu pH ajustado com ácido como indicado.

A quantidade de cobre solúvel recuperada em cada reciclagem aumentou de 152 mg/L para 354 mg/L da Reciclagem 1 para a Reciclagem 3. A Reciclagem 4, que foi um resultado de um ajuste de pH do efluente oxidado até 8 em vez de aproximadamente 8,5 seguida por precipitação a 60°C apresentou cobre significativamente menos solúvel a 14,7 mg/L, no entanto, a Reciclagem 5 subsequente que resultou de um ajuste de pH do efluente oxidado até aproximadamente 8,5 de novo apresentou um aumento acentuado de cobre solúvel até 289 mg/L.

Como apresentado na Tabela 6, a adição de ácido à alimentação e a adição subsequente de ácido a cada Produto de Reciclagem 1-5 fez com que o sistema atingisse um estado estacionário mais cedo do que se não fosse feito ajuste de pH na reciclagem. A testagem de reciclagem realizada com a alimentação com pH ajustado indicou que foi atingida uma condição de estado estacionário depois de duas repetições de reciclagem. A eficiência de destruição global de TOC estabilizou-se entre 90,2% e 89,6% depois de dois ciclos. Similarmente, a eficiência de destruição global de COD estabilizou-se em torno de 94% depois de dois ciclos.

Similarmente, a adição de ácido à alimentação e a adição subsequente de ácido a cada Produto de Reciclagem 1-5 em eficiências de destruição de TOC e COD mais altas do que se não fosse feito ajuste de pH ao produto de reciclagem. Como demonstrado na Tabela 6, a adição de ácido a cada Reciclagem aumentou a eficiência da destruição global de TOC até aproximadamente 90% comparada à eficiência da destruição de aproximadamente 81% sem a adição de ácido a cada Reciclagem. Similarmente, a adição de ácido a cada Reciclagem aumentou a eficiência da destruição global de COD até aproximadamente 88% comparada a aproximadamente 72%

com a adição de ácido a cada Reciclagem. A adição de ácido sulfúrico à reciclagem levou o pH da reciclagem a uma faixa em que o catalisador de cobre era mais solúvel e este maior nível de cobre solúvel foi disponível em subsequentes ciclos de oxidação para aumentar as eficiências de destruição.

Para ambas as corridas de teste com e sem ajuste de pH da reciclagem, uma outra vantagem para reciclar o efluente oxidado e o catalisador de volta para a unidade de WAO era de que isto aumentou o tempo de residência para os componentes mais difíceis de serem oxidados. O tempo de residência foi aumentado proporcionalmente à quantidade de água de diluição que precisou ser adicionada, isto é, quanto maior necessidade de água de diluição maior o tempo de residência. Os resultados dos testes de reciclagem indicaram que este maior tempo de residência foi eficaz para destruir uma parte dos componentes que eram inicialmente resistentes à oxidação. Como foi necessário usar uma grande quantidade de diluição na autoclave para reduzir o COD do cáustico como recebido de desde 260.000 mg/L até aproximadamente 40.000 mg/L o tempo de residência para os componentes difíceis de serem oxidados também era muito grande.

Como usado neste caso, o termo "grande número" refere-se a dois ou mais elementos ou componentes. Os termos "compreendendo," "incluindo," "transportando," "tendo," "contendo" e "envolvendo," seja no relatório ou nas reivindicações e similares, são termos ilimitados, isto é, para significar "incluindo porém não limitado a." Desse modo, entende-se que o uso de tais termos abrange os elementos relacionados a seguir e equivalentes dos mesmos, assim como elementos adicionais. Apenas as expressões de transição "que consiste em" e "que consiste essencialmente em" são expressões de transição fechadas ou fechadas, respectivamente, em relação às reivindicações.

O uso de termos ordinais tais como "primeiro," "segundo," "terceiro" e similares nas reivindicações para modificar um elemento da reivindicação por si não dá a entender qualquer prioridade, precedência ou ordem de um elemento da reivindicação em relação à outra ou a ordem tempo-

ral em que se trata de um método são realizados, porém são usados simplesmente com marcas para distinguir um elemento da reivindicação que tenha um certo nome de um outro elemento que tenha um mesmo nome (porém para uso do termo ordinal) para distinguir os elementos da reivindicação.

Os versados na técnica deviam considerar que os parâmetros e as configurações aqui descritas são exemplos e que os parâmetros e/ou as configurações irão depender da aplicação específica em que são usados os sistemas e as técnicas da invenção. Os versados na técnica deviam também reconhecer ou serem capazes de constatar, usando não mais do que experimentação de rotina, equivalentes às modalidades específicas da invenção. Deve portanto ser entendido que as modalidades aqui descritas são apresentadas para fins de exemplo apenas e que, dentro do âmbito das reivindicações anexas e equivalentes das mesmas; a invenção pode ser realizada de outra maneira do que como descrito especificamente.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de oxidação catalítica no estado úmido, que compreende:

5 fornecer uma mistura aquosa que contenha pelo menos um
constituente indesejável a ser tratado;

o contato da mistura aquosa com um catalisador e um agente oxidante a uma temperatura elevada e a uma pressão superatmosférica para tratar pelo menos um constituinte indesejável e formar uma mistura aquosa oxidada;

10 precipitação de pelo menos uma parte do catalisador por ajuste de um nível de pH da mistura aquosa oxidada para formar um catalisador precipitado e

reciclagem de pelo menos uma parte do catalisador precipitado para entrar em contato com a mistura aquosa.

15 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o contato da mistura aquosa com o catalisador ocorre antes de levar a mistura aquosa até a temperatura elevada.

20 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o contato da mistura aquosa com o catalisador ocorre antes de levar a mistura aquosa até a pressão superatmosférica.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, que compreende ainda monitorar o nível de pH da mistura aquosa.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a mistura aquosa é oxidada em um processo contínuo.

25 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, que compreende ainda reabastecer o catalisador.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o contato da mistura aquosa com um agente oxidante compreende o contato da mistura aquosa com um gás que contenha oxigênio.

30 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a precipitação de pelo menos uma parte do catalisador compreende aumentar o pH de pelo menos uma parte da mistura aquosa oxidada.

9. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a precipitação de pelo menos uma parte do catalisador compreende diminuir o pH de pelo menos uma parte da mistura aquosa oxidada.

5 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o catalisador compreende cobre.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, em que o catalisador precipitado compreende óxido de cobre.

10 12. Processo de acordo com a reivindicação 10, em que o ajuste do pH de pelo menos uma parte da mistura aquosa compreende o ajuste do pH de pelo menos uma parte da mistura aquosa até dentro de uma faixa de desde aproximadamente 6 até aproximadamente 12.

15 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, em que o ajuste do pH de pelo menos uma parte da mistura aquosa compreende o ajuste do pH de pelo menos uma parte da mistura aquosa até dentro de uma faixa de desde aproximadamente 8 até aproximadamente 9.

14. Processo de acordo com a reivindicação 1, que também compreende o ajuste do pH de pelo menos uma parte do catalisador precipitado.

20 15. Processo de acordo com a reivindicação 14, em que o ajuste do pH de pelo menos uma parte do catalisador precipitado compreende o ajuste do pH até um nível no qual pelo menos uma parte do catalisador precipitado se solubiliza.

25 16. Processo de acordo com a reivindicação 1, que também compreende clarificar a mistura aquosa oxidada, formando desse modo uma primeira solução separada, antes de precipitar pelo menos uma parte do catalisador da mistura aquosa oxidada.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, que também compreende colocar em contato a primeira solução separada com a mistura aquosa que contenha pelo menos um constituinte indesejável a ser tratado.

30 18. Processo de acordo com a reivindicação 1, que também compreende recuperar substancialmente todo o catalisador.

19. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a mistu-

ra aquosa é oxidada durante um período de tempo suficiente para tratar pelo menos um constituinte indesejável.

20. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a pressão superatmosférica é de desde aproximadamente 0,61 MPa (6 atmosferas) até aproximadamente 20,26 MPa (200 atmosferas).

21. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura elevada é de desde aproximadamente 150°C até aproximadamente a temperatura crítica da água.

22. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que a temperatura elevada está acima da temperatura crítica da água.

23. Sistema de oxidação catalítica no estado úmido, que compreende:

uma unidade de oxidação no estado úmido;

uma fonte de uma mistura aquosa que compreenda pelo menos um constituinte indesejável ligada de forma líquida à unidade de oxidação no estado úmido;

uma fonte de um catalisador solúvel na mistura aquosa ligada de forma líquida à unidade de oxidação no estado úmido, posicionada entre a fonte da mistura aquosa e a unidade de oxidação no estado úmido;

um sensor de pH configurado para detectar um nível de pH de uma mistura aquosa oxidada a jusante da unidade de oxidação no estado úmido;

um controlador de pH em comunicação com o sensor de pH, configurado para gerar um sinal de controle para ajustar o nível de pH da mistura aquosa oxidada até um nível fora de uma faixa de solubilidade de pH predeterminada para o catalisador em resposta ao sensor de pH que registra um nível de pH dentro de uma faixa de solubilidade de pH predeterminada para o catalisador;

um separador configurado para precipitar pelo menos uma parte do catalisador posicionado a jusante de e em comunicação fluida com a unidade de oxidação no estado úmido e a jusante do controlador de pH e

uma linha de recirculação ligada de forma líquida a uma saída

do separador e a uma entrada de pelo menos uma de uma fonte de catalisador e uma entrada para o sistema de oxidação no estado úmido.

24. Sistema de acordo com a reivindicação 23, que também compreende uma unidade secundária de tratamento ligada a jusante da unidade de oxidação no estado úmido.

25. Sistema de acordo com a reivindicação 23, que também compreende uma fonte de um composto alcalino posicionado a jusante de e ligada de forma líquida a pelo menos um do separador e da unidade de oxidação no estado úmido.

26. Sistema de acordo com a reivindicação 23, que também compreende uma fonte de um ácido posicionado a jusante de e ligada de forma líquida a pelo menos um do separador e da unidade de oxidação no estado úmido.

27. Sistema de acordo com a reivindicação 23, em que o catalisador compreende cobre.

28. Sistema de acordo com a reivindicação 27, que também compreende um segundo sensor de pH em comunicação com o controlador de pH configurado para detectar um nível de pH de uma mistura aquosa oxidada no separador, o controlador de pH também configurado para gerar um sinal de controle para ajustar um nível de pH da mistura aquosa oxidada no separador até dentro de uma faixa de desde aproximadamente 6 até aproximadamente 12.

29. Sistema de acordo com a reivindicação 28, em que o controlador de pH também é configurado para gerar um sinal de controle para ajustar um nível de pH da mistura aquosa oxidada no separador a uma faixa de desde aproximadamente 8 até aproximadamente 9.

30. Sistema de acordo com a reivindicação 29, em que o controlador de pH também é configurado para gerar um sinal de controle para ajustar um nível de pH da mistura aquosa oxidada no separador até aproximadamente 8,5.

31. Sistema de acordo com a reivindicação 23, que também compreende um clarificador a montante de e ligado de forma líquida ao se-

parador configurado para clarificar a mistura aquosa oxidada, formando assim um rejeito.

32. Sistema de acordo com a reivindicação 31, que também compreende um conduto configurado para transportar pelo menos uma parte do rejeito para uma locação no sistema a montante de e em comunicação fluida com a unidade de oxidação no estado úmido e para colocar o rejeito em contato com a mistura aquosa que compreende pelo menos um constituinte indesejável.

33. Sistema de acordo com a reivindicação 23, em que substancialmente todo o catalisador é recuperado.

34. Sistema de acordo com a reivindicação 23, que também inclui uma fonte de um agente de ajuste de pH ligado de forma líquida com a linha de recirculação.

35. Sistema de acordo com a reivindicação 34, que também compreende um terceiro sensor de pH em comunicação com o controlador de pH, configurado para detectar um nível de pH de uma mistura aquosa na linha de recirculação, o controlador de pH, configurado ainda para gerar um sinal de controle para ajustar um nível de pH da mistura aquosa na linha de recirculação em resposta ao terceiro sensor de pH que registra um nível de pH fora de uma faixa de solubilidade em um pH predeterminado para o catalisador.

36. Processo de facilitar a reciclagem de um catalisador usado na oxidação catalítica no processo em estado úmido, que compreende:

fornecer um sistema de monitoração de pH que tem um controlador em comunicação com um sensor de pH, o controlador configurado para gerar um sinal de controle para ajustar um nível de pH de uma mistura aquosa em resposta ao sensor de pH que registra um nível de pH dentro de uma faixa de solubilidade em um pH predeterminado para um catalisador utilizado.

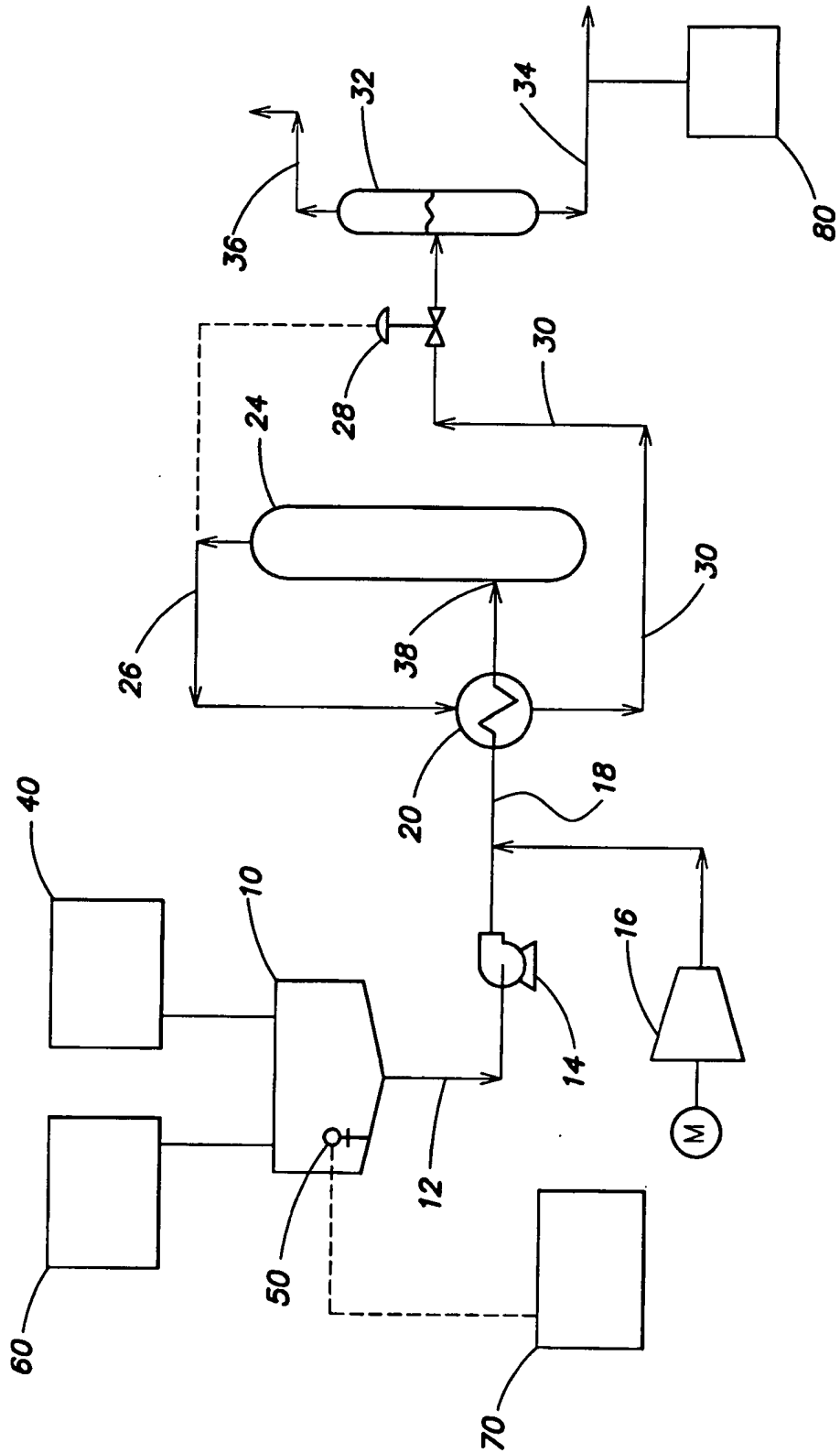


FIG. 1

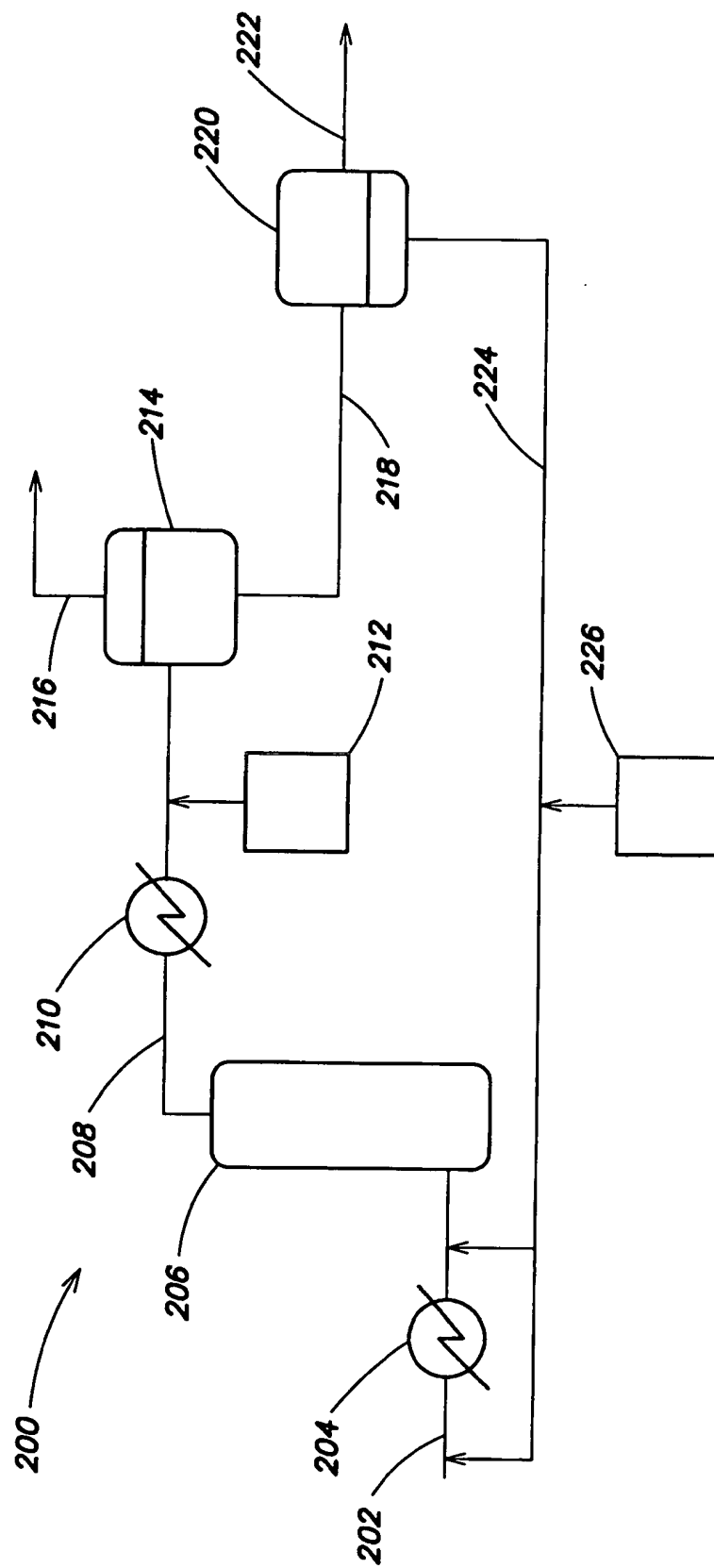


FIG. 2

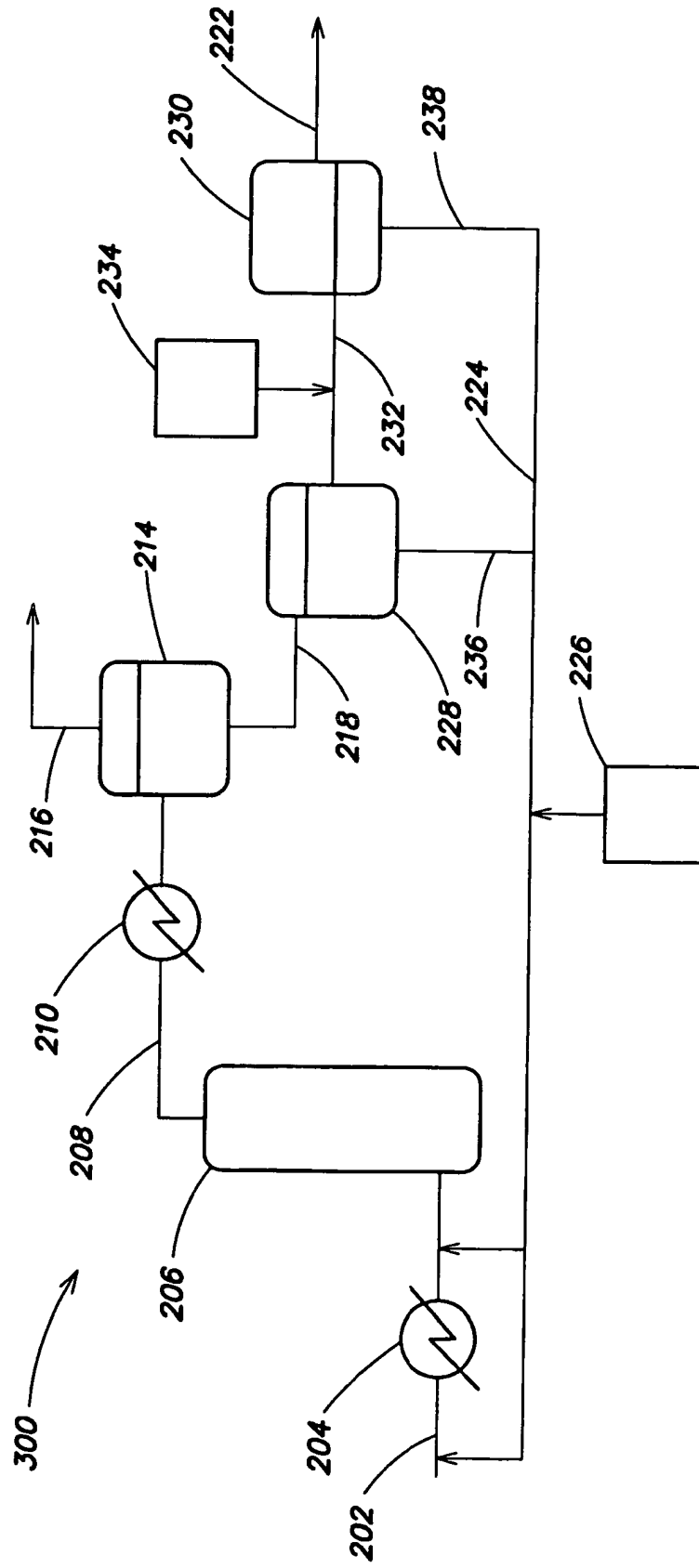


FIG. 3

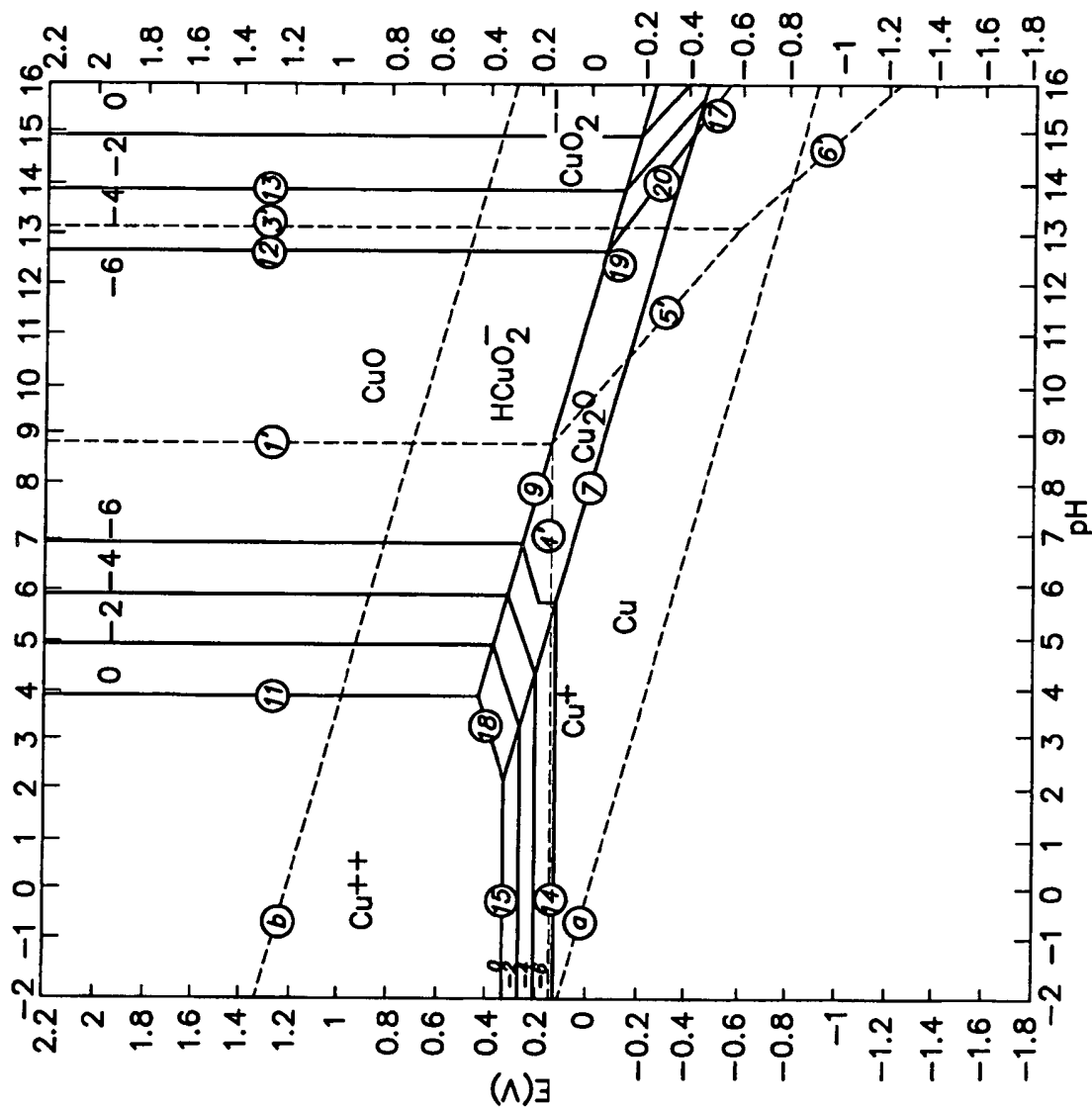


FIG. 4

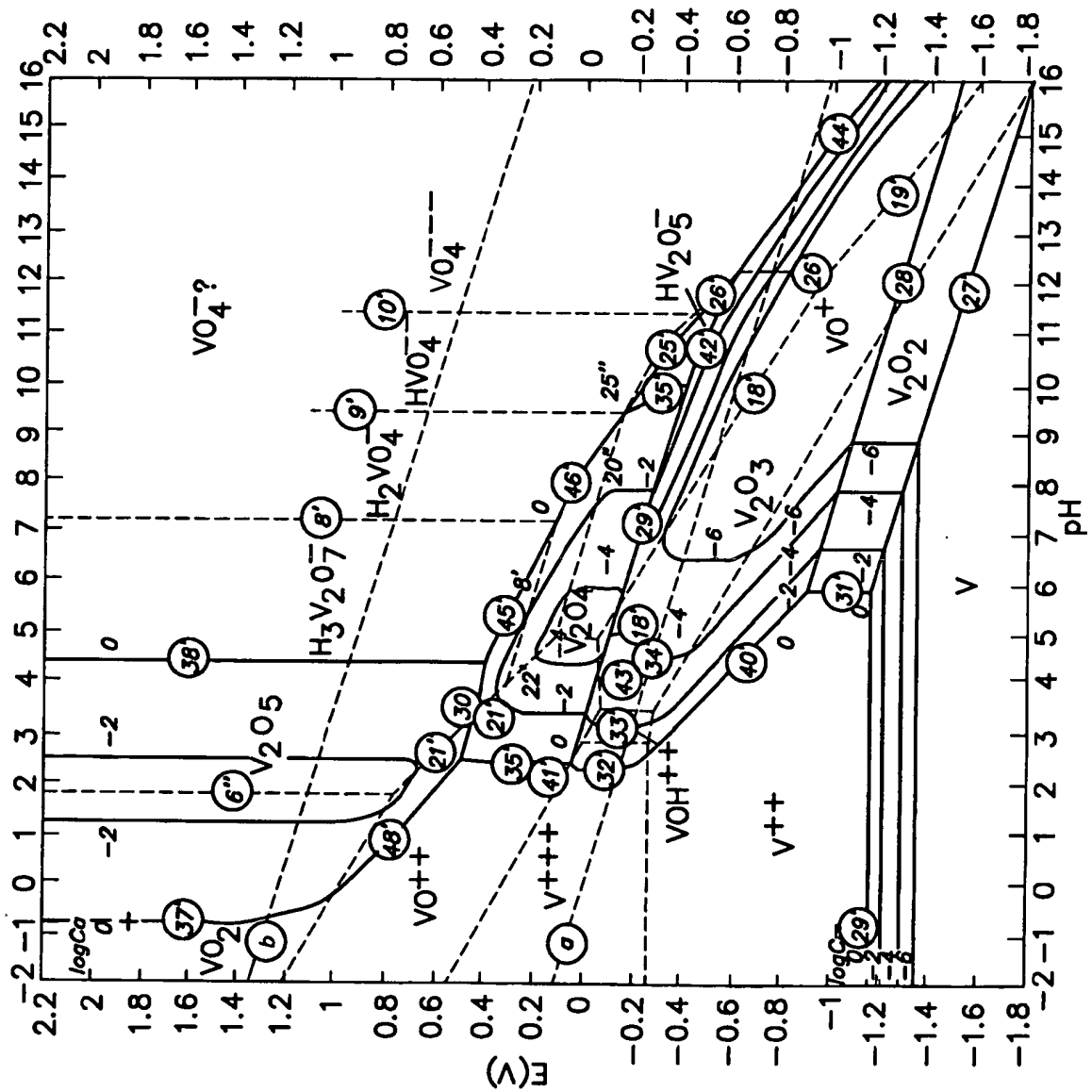


FIG. 5

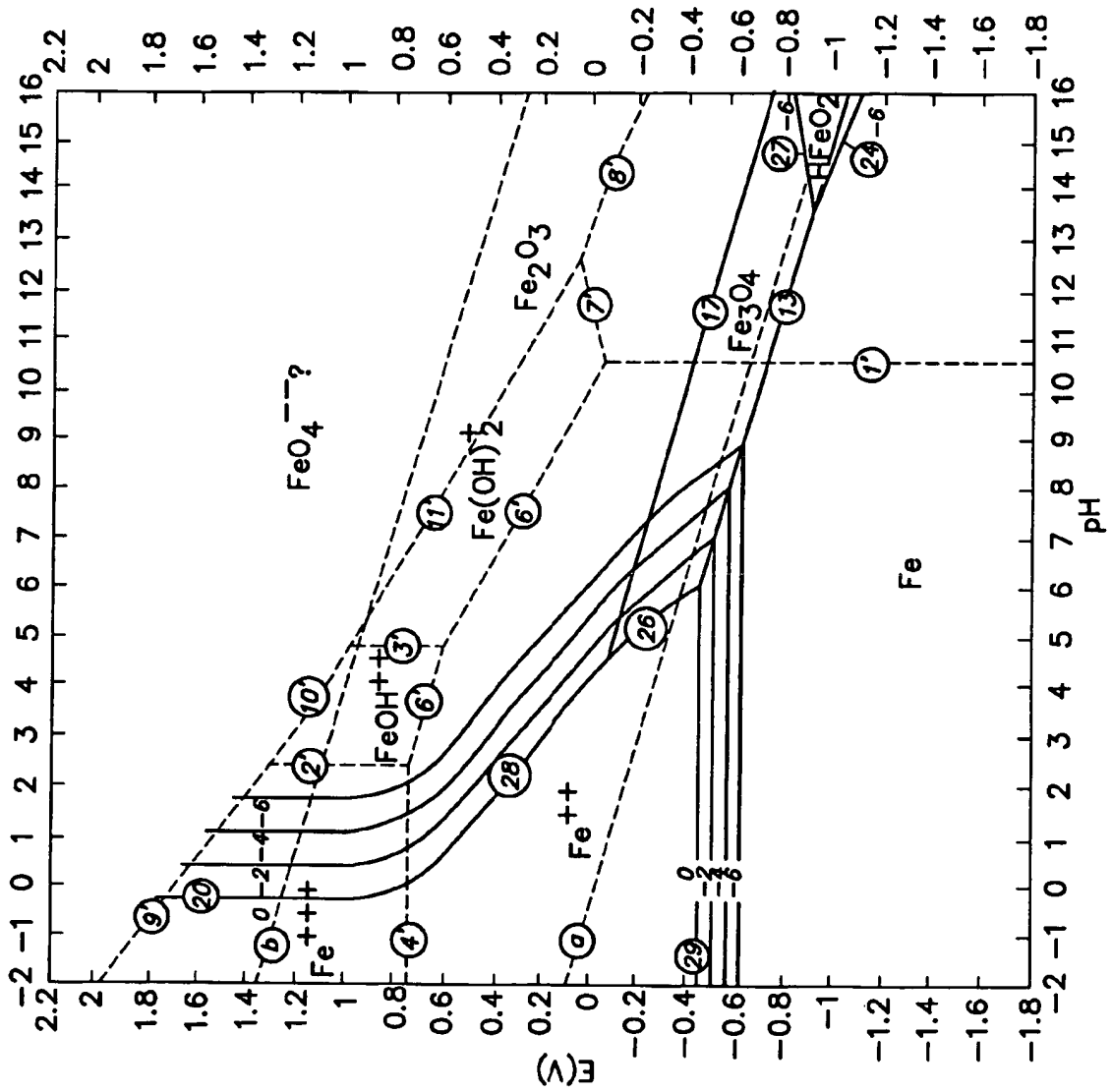


FIG. 6

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE OXIDAÇÃO COM AR ÚMIDO QUE USA CATALISADOR RECICLADO"**.

- A presente invenção refere-se a um sistema e a um processo
- 5 para o tratamento de correntes do processo. Um catalisador medeia um processo de oxidação no estado úmido a temperaturas e pressões elevadas para tratar pelo menos um constituinte indesejável em uma mistura aquosa. A mistura aquosa pode estar em contato com um catalisador e um agente oxidante a uma temperatura elevada e a uma pressão superatmosférica.
- 10 Pelo menos uma parte do catalisador pode ser precipitada por um ajuste de pH e reciclada de volta para entrar em contato com a mistura aquosa.