

(11) *Número de Publicação:* PT 93696 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

A62D003/00 A F23G005/02 B

B01D009/00 B B01F017/00 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

| | |
|--|---|
| (22) <i>Data de depósito:</i> 1990.04.09 | (73) <i>Titular(es):</i> SOLVAY (SOC. ANONYME) 33, RUE DU PRINCE ALBERT, B-1050 BRUXELLES BE |
| (30) <i>Prioridade:</i> 1989.04.14 FR 89 05094 | |
| (43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.11.20 | (72) <i>Inventor(es):</i> CLAUDE CONRARD FR LUCIEN MENETRIER FR |
| (45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 05/96 1996.05.14 | (74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ ALEXANDRE BOURBON LANCASTRE BOBONE RUA ALMEIDA E SOUSA 43 1350 LISBOA PT |
| (54) <i>Epígrafe:</i> PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS PESADOS DA CLORAÇÃO | |
| (57) <i>Resumo:</i> | |

[Fig.]

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 93 696

REQUERENTE: SOLVAY (Société Anonyme), belga, industrial e comercial, com sede em 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles, Bélgica.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS PE
SADAS DA CLORAÇÃO "

INVENTORES:

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris de 20 de Março de 1883. França, em 14 de Abril de 1989, sob o n.º . 89 05094.

Descrição referente à patente de invenção de SOLVAY (Société Anonyme), belga, industrial e comercial, com sede em 33, rue du Prince Albert, B-1050 Bruxelles, Bélgica, para:

"PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS PESADOS DA CLORAÇÃO"

A presente invenção refere-se a um processo para o tratamento de resíduos pesados provenientes da fabricação de produtos clorados, no qual se adiciona aos resíduos pesados um composto químico escolhido entre certos compostos gordos a fim de formar suspensões líquidas fluidas e estáveis.

Os processos de cloração, e mais particularmente os processos de cloração de hidrocarbonetos com 1 a 4 átomos de carbono, realizados frequentemente a altas temperaturas, originam a formação de subprodutos residuais pesados contendo hidrocarbonetos clorados, tais como o hexacloroetano, o hexaclobutadieno e o hexaclorobenzeno.

Estes resíduos pesados colocam diferentes problemas de ordem técnica e de ordem ecológica, tais como:

- a necessidade de recuperar e de separar os produtos orgânicos valorizáveis ainda retidos nos resíduos,

- a eliminação de forma ecologicamente aceitável dos produtos não valorizáveis industrialmente.

Estes diferentes problemas, resolvidos de forma mais ou menos fragmentária nas instalações industriais existentes, necessitam de uma vigilância contínua de um ponto de vista industrial a fim de aumentar os rendimentos de recuperação dos produtos valorizáveis por um lado, e por outro lado de um ponto de vista ecológico a fim de tornar inofensíveis os efluentes no meio ambiente, e de acordo com as exigências ecológicas cada vez mais críticas.

Uma solução, proposta recentemente na patente americana 4 540 837, consiste em dissolver os resíduos pesados da cloração a temperaturas compreendidas entre 100° e 180°C, em hidrocarbonetos de tipo alcatrão obtidos como subprodutos da pirólise de 1,2-dicloroetano e/ou em hidrocarbonetos tendo um teor pouco elevado de produtos aromáticos de ponto de ebulição compreendido entre 160 e 300°C, e finalmente em incinerar as soluções assim obtidas.

Este processo, que permite, pela fase de incineração, suprimir a necessidade actual de armazenagem subterrânea de produtos tais como o hexaclorobenzeno, apresenta no entanto ainda um certo número de inconvenientes. Assim, é necessário, para um bom funcionamento, de diluições muito fortes, senão não impede a decantação de certos produtos, tais como o hexaclorobenzeno, qualificados anteriormente como não valorizáveis. Por outro lado, quando é efectuado em condições ideais, isto é, com soluções perfeitas, necessita de quantidades de diluente tais que se torna finalmente necessário queimar até 10 vezes a quantidade de resíduos tratados. Ora é evidente que uma tal operação origina a perda de produtos ainda eventualmente valorizáveis e, se bem que ela esteja associada a uma recuperação do

ácido clorídrico, provoca a passagem para a atmosfera de um excesso de outros gases não convenientes, em relação directa com as quantidades de matérias incineradas.

Descobriu-se agora um processo de tratamento de resíduos de cloração que não possui já os inconvenientes do processo descrito anteriormente e no qual se solubilizam os resíduos num excesso de diluente e que torna a eliminação dos resíduos por incineração utilizável na prática. Este processo permite incinerar os resíduos da cloração sem que seja necessário recorrer a excessos inadmissíveis de matérias a incinerar e sem perda inútil de matérias primas.

A presente invenção refere-se, para o efeito, a um processo de tratamento de resíduos pesados resultantes da fabricação de hidrocarbonetos clorados, segundo o qual se adicionam aos resíduos pesados um ou vários compostos químicos escolhidos entre os ácidos gordos, os alcoóis gordos ou os ésteres gordos.

Por resíduos pesados resultantes da fabricação de hidrocarbonetos clorados entendem-se todos os resíduos de hidrocarbonetos clorados contendo impurezas pesadas, tais como o hexaclorobenzeno, apresentando abaixo de 100 a 120°C um fenómeno de decantação devido à formação de cristais destas impurezas pesadas.

Habitualmente o processo da invenção é realizado com resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados dos quais pelo menos 5% em peso da composição total é constituída por hexaclorobenzeno. Geralmente trabalha-se com resíduos dos quais pelo menos 10% em peso da composição total são constituídos por hexaclorobenzeno.

Preferivelmente os resíduos pesados tratados contêm outros produtos residuais, tais como o hexaclorobutadieno e/ou o hexacloroetano; neste caso trabalha-se habitualmente com resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados, dos quais pelo menos 20% e de preferência 30% em peso da composição total são constituídos por hexaclorobenzeno e hexaclorobutadieno. Os bons resultados observados com o processo da invenção são ilustrados no exemplo 1 com uma composição de resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados contendo 50% em peso de percloroetileno, 25% em peso de hexaclorobutadieno e 25% em peso de hexaclorobenzeno.

Finalmente, o processo da invenção mostra-se particularmente interessante quando é realizado com composições contendo pelo menos 50% e de preferência pelo menos 90 a 95%, ou mesmo 100% em peso, de compostos perclorados, tais como o hexacloroetano, o hexaclorobutadieno e o hexaclorobenzeno. Os bons resultados observados com estas composições são ilustrados no exemplo 3 com uma composição de resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados tendo 50% em peso de hexaclorobutadieno e 50% em peso de hexaclorobenzeno.

Os resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados utilizados no processo da invenção são habitualmente provenientes da cloração de hidrocarbonetos contendo 1 a 4 átomos de carbono e de preferência contendo 1 a 3 átomos de carbono; os hidrocarbonetos de partida podem ser de natureza alifática ou olefínica e eventualmente estar já substituídos por átomos de halogénios, tais como cloro. Utilizam-se de preferência resíduos pesados provenientes da fabricação de tetraclorometano, de percloroetileno, de tricloroetileno, ou da pirólise clorada ou não de compostos contendo até 3 átomos de carbono.

Os compostos químicos escolhidos entre os ácidos

gordos, os alcoóis gordos e os ésteres gordos, utilizados genericamente segundo o processo da invenção são escolhidos habitualmente entre os compostos químicos destas famílias contendo pelo menos 12 a 25 átomos de carbono. Trabalha-se de preferência com ácidos gordos, tais como os ácidos hidroxilados comportando ou não cadeias laterais de hidrocarbonetos, com álcoois gordos e ésteres gordos ditos saturados ou insaturados, contendo 16 a 25 átomos de carbono, ou com uma mistura destes, e muito particularmente preferidos são o ácido esteárico, os ácidos hidroxilados e os ésteres de lanolina; os melhores resultados foram obtidos com um ácido esteárico técnico.

Para além dos compostos químicos puros podem-se empregar misturas de compostos gordos, tais como foram definidos acima. Uma forma vantajosa utilizável no contexto da presente invenção consiste evidentemente em utilizar os compostos gordos na forma de qualidade designada "técnica".

Os compostos químicos escolhidos entre os ácidos, alcoois e ésteres gordos são geralmente utilizados na presente invenção à razão de 2 a 60 % em peso da composição total tratada. Habitualmente utilizam-se 5 a 50 % em peso destes compostos químicos relativamente à composição total. Foram observados bons resultados com 10 a 50% em peso de ácido esteárico nas composições constituídas por uma mistura 50/50 de hexaclorobutadieno e hexaclorobenzeno.

Para além dos compostos químicos escolhidos entre os ácidos, álcoois e ésteres gordos, pode-se utilizar com vantagem nas composições produtos tais como hidrocarbonetos pesados tendo um ponto de ebulição superior a 150°C, medido à pressão de uma atmosfera, Como exemplos destes produtos podem-se mencionar o petróleo e outros combustíveis leves ou pesados; utilizam-se no entanto a este nível, por razões ecológicas evi-

dentes, de preferência um combustível isento de SO_2 .

O processo de acordo com a invenção permite pôr em suspensão impurezas pesadas, tais como o hexaclorobenzeno, presentes nos resíduos pesados provenientes da fabricação de hidrocarbonetos clorados e provocar assim uma fluidificação dos resíduos pesados. Esta fluidificação na forma de suspensão permite uma circulação fácil de uma suspensão homogênea a temperaturas relativamente baixas e a bombagem fácil da suspensão, tendo em vista enviá-la ao icinerador no momento pretendido.

A formação da suspensão de resíduos pesados adicionados de compostos químicos de acordo com o processo da invenção pode fazer-se por qualquer meio conhecido e é habitualmente realizada com auxílio de meios mecânicos, tais como agitação. Segundo a composição particular de resíduos pesados a tratar, a agitação pode ser mais ou menos vigorosa.

Quando a composição de resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados é constituída quase unicamente por produtos pesados não valorizáveis, como o hexacloroetano, o hexaclorobutadieno e o hexaclorobenzeno, deve-se recorrer, para a formação da suspensão, a meios mecânicos que permitam agitações violentas, tais como são obtidas por uma agitação violenta em aparelhos do tipo agitador-moinho. Assim, nos casos de um resíduo pesado contendo 50% em peso de hexaclorobutadieno e 50% de hexaclorobenzeno deve-se recorrer, para a formação da suspensão, a uma malaxagem de 3 minutos num agitador-moinho cuja hélice roda pelo menos a 10.000 e de preferência a 15.000 rotações/minuto. Neste caso concreto a trituração revela-se como uma operação importante para a obtenção de suspensões estáveis a baixa temperatura.

A temperatura à qual o composto químico escolhido

entre os ácidos, álcoois e ésteres gordos é adicionado aos referidos resíduos pesados constituídos unicamente por produtos não valorizáveis, tais como o hexaclorobutadieno e o hexaclorobenzeno, revela-se igualmente como um parâmetro importante para a obtenção de boas suspensões fluidas e estáveis. Geralmente realiza-se esta adição a temperaturas situadas entre 60 e 200°C. As temperaturas preferidas para esta adição situam-se entre 65 e 150°C. Finalmente são obtidos geralmente bons resultados quando a adição é realizada por volta dos 80°C.

A pressão à qual é realizado o processo está geralmente compreendida entre 1 e 50 bar. Foram obtidos bons resultados à pressão atmosférica.

A adição de compostos químicos no processo de acordo com a invenção pode ser realizada em qualquer momento antes, durante ou depois da trituração mecânica dos resíduos pesados mas, por razões práticas, faz-se geralmente imediatamente antes da operação mecânica da formação da suspensão.

Se bem que a requerente não esteja necessariamente ligada ou limitada nas suas reivindicações por qualquer explicação teórica do fenómeno de formação da suspensão e de manutenção em suspensão estável dos resíduos pesados pelo processo da invenção, parece-lhe no entanto útil fornecer as explicações adiante, que se aplicam a resíduos constituídos unicamente por resíduos pesados não valorizáveis, tais como definidos anteriormente.

Com efeito, medidas efectuadas ao microscópio permitem distinguir, para um resíduo pesado constituído por hexaclorobutadieno e hexaclorobenzeno numa relação 50/50, que: por um lado as dimensões dos cristais presentes no meio são praticamente idênticas para um resíduo:

- depois da trituração num agitador-moinho durante 3 minutos a 80°C, e
- depois de aquecimento posterior a 150°C seguido por arrefecimento a 80°C, quando depois da trituração se adicionam 20% de ácido esteárico ao resíduo pesado de partida (figuras 1 e 2), e

por outro lado as dimensões dos cristais presentes no meio são bastante diferentes para o resíduo:

- após trituração com agitador-moinho durante 3 minutos a 80°C e
- após reaquecimento posterior a 150°C e depois arrefecimento a 80°C, quando não é adicionado qualquer composto químico ao resíduo pesado de partida (figuras 3 e 4). Por conseguinte o efeito dos compostos químicos adicionados parece ser um efeito de estabilização da dimensão cristalina, isto é, um efeito inibidor do crescimento e da aglomeração dos cristais e, como consequência, uma estabilização das suspensões que se mantêm fluidas quando são mantidas acima de 50°C, e isto devido provavelmente a um envolvimento dos pequenos cristais presentes nos resíduos pesados pelos compostos químicos particulares adicionados.

As suspensões obtidas de acordo com o processo da invenção mantêm-se estáveis e fluidas até temperaturas tão baixas como 50°C. Por outro lado, após solidificação, podem ser de novo postas em suspensão por simples reaquecimento, sem que sejam efectuadas a sua estabilidade e fluidez. Por outro lado, as suspensões conservam as suas propriedades mesmo depois de terem sido submetidas a temperaturas elevadas, da ordem de 250 a 300°C (como por exemplo num pré-aquecedor do incinerador). Do exposto resulta que as suspensões obtidas pelo processo da in-

venção se apresentam numa forma ideal, face a uma incineração com armazenagem intermédia dos produtos a incinerar. Com efeito, a armazenagem e a circulação destes produtos podem ser efectuadas a temperaturas relativamente baixas, sem riscos de decantação e de espessamento na aparelhagem em trabalho normal. Além disso, se por qualquer razão o aquecimento da instalação não pode ser assegurado de forma contínua, a reentrada em suspensão pode ser assegurada por simples reaquecimento da instalação, sem qualquer outra operação de purga, etc.

O processo de acordo com a invenção pode ser realizado por qualquer instalação que permita reunir as condições operatórias descritas anteriormente. Na figura 5 está representado um esquema geral de uma instalação. Esta instalação compreende uma coluna de separação ou de destilação dos produtos leves e dos produtos pesados 1, uma bomba 2, um permutador de calor 3 que permite aquecer o produto inicial. O produto pesado quente proveniente da coluna 1 é levado por uma conduta 4 a um reservatório tampão 5. O produto é retirado deste reservatório tampão 5 por uma conduta 6 na qual se introduzem, pela conduta 7, o composto ou compostos químicos de acordo com a invenção que estão armazenados na cuba 31. Daqui uma conduta 8 transfere o produto pesado para uma bomba de moenda 9 e pela conduta 10 para um permutador de calor 11. O produto é em seguida enviado pela conduta 12 a um reservatório 13 munido de um agitador 14 e de um sistema de aquecimento 15. Deste reservatório 13, equipado com uma conduta 16 de desgaseificação, o produto pesado ou é reciclado pela conduta 17 para a bomba de moenda 9, ou é transferido para um reservatório tampão 19 pela conduta 18. O reservatório tampão 19 está equipado com um agitador 21 e com um sistema de aquecimento 29. O produto pesado é então ou reciclado pela bomba 28 pela conduta 20 ao reservatório 19, ou é transferido pela bomba 30 pela conduta 22. O produto é transferido pela conduta 22, quer pela conduta 24 para uma cis-

terna 25 para ser armazenado, quer pela conduta 23 para um incinerador 26, de onde os produtos queimados são transferidos pela conduta 27.

A invenção é ilustrada pelos exemplos que seguem:

Exemplo 1R

Utiliza-se 1 kg de uma mistura proveniente da fabricação do tricloroetileno e contendo 250 g de hexaclorobenzeno, 250 g de hexaclorobutadieno e 500 g de percloroetileno, a 200°C à pressão atmosférica.

Arrefece-se esta mistura a 80°C e procede-se a uma moenda durante 3 min. num misturador tendo uma hélice de 3 pás de 50 mm de diâmetro, que roda a 15.000 rpm.

Obtém-se uma solução muito fluida contendo cristais finos que decantam.

Exemplo 2

Utiliza-se 1 kg de uma mistura idêntica à do exemplo 1R à temperatura ambiente à pressão atmosférica.

Adiciona-se a esta mistura 200 g de ácido esteárico de qualidade técnica.

Leva-se à ebulição a 200°C, obtendo-se uma solução.

Arrefece-se a 80°C e procede-se a uma moenda durante 3 min., num misturador tendo uma hélice de 3 pás de 50 mm de diâmetro, que roda a 15.000 rpm.

Obtém-se uma suspensão que não decanta, de viscosidade cinemática 1,6º Engler medidos a 80°C (cerca de 6 centistokes, com referência à norma Afnor NF1 60 100).

Exemplos 3, 4 e 5

Utiliza-se 1 kg de uma composição de resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados contendo 50% em peso de hexaclorobutadieno e 50% em peso de hexaclorobenzeno.

Adiciona-se a esta composição 200 g de ácido esteárico, a 80°C para o exemplo 3, a 150°C para o exemplo 4, e a 220°C para o exemplo 5.

Arrefece-se a 80°C sob agitação lenta e procede-se a uma moenda durante 3 min num misturador semelhante ao descrito no exemplo 2.

Obtêm-se suspensões bombeáveis que não decantam. As viscosidades cinemáticas obtidas, medidas a 80°C, estão indicadas no Quadro 1.

QUADRO 1

| EXEMPLOS | VISCOSIDADE CINEMÁTICA | |
|----------|------------------------|-------------|
| | º ENGLER | CENTISTOKES |
| 3 | 1,6 | 6 |
| 4 | 1,6 | 6 |
| 5 | 1,9 | 9,5 |

Exemplos 6 e 7

Utiliza-se 1 kg de uma composição de resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados contendo 50% em peso de hexaclorobutadieno e 50% em peso de hexaclorobenzeno.

Para o exemplo 6 adicionam-se 100 g de combustível pesado nº. 2 a 22°C, à pressão atmosférica. Seguidamente arrefece-se a 80°C e adicionam-se 100 g de ácido esteárico a esta temperatura.

Procede-se então a uma moenda durante 3 min. num misturador tendo uma hélice de 3 pás de 50 mm de diâmetro, que roda a 15.000 rpm.

Para o exemplo 7 adicionam-se, por ordem inversa, o ácido esteárico a 220°C e o combustível pesado nº. 2 a 80°C.

Obtêm-se suspensões que não decantam. As viscosidades cinemáticas obtidas (medidas a 80°C) estão indicadas no quadro 2.

QUADRO 2

| EXEMPLOS | VISCOSIDADE CINEMATICA | |
|----------|------------------------|-------------|
| | º ENGLER | CENTISTOKES |
| 6 | 4,8 | 35 |
| 7 | 1,8 | 8,5 |

Exemplos 8, 9 e 10

Utiliza-se 1 kg de uma composição de resíduos pesados de hidrocarbonetos clorados contendo 50% em peso de hexaclorobutadieno e 50% em peso de hexaclorobenzeno.

Adicionam-se a esta composição 200 g de combustível pesado nº. 2 a 80°C para o exemplo 8, a 150°C para o exemplo 9 e a 220°C para o exemplo 10, à pressão atmosférica.

Arrefece-se a 80°C sob agitação lenta e procede-se a uma moenda durante 3 minutos num misturador semelhante ao descrito no exemplo 2.

Obtêm-se suspensões bombeáveis que não decantam.

As viscosidades cinemáticas obtidas, medidas a 80°C, estão indicadas no quadro 3.

QUADRO 3

| EXEMPLOS | VISCOSIDADE CINEMÁTICA | |
|----------|------------------------|-------------|
| | º ENGLER | CENTISTOKES |
| 8 | 2,9 | 19 |
| 9 | 3,6 | 25 |
| 10 | 4,5 | 32 |

REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para o tratamento de resíduos pesados resultantes da fabricação de hidrocarbonetos clorados, caracterizado por se adicionarem aos resíduos pesados um ou vários compostos químicos escolhidos entre os ácidos gordos, os alcoóis gordos ou os ésteres gordos.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por se trabalhar com resíduos pesados contendo hexaclorobenzeno.

- 3ª -

Processo de acordo com a reivindicação 2 caracterizado por o teor de hexaclorobenzeno nos resíduos pesados ser de pelo menos 5% em peso.

- 4ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 3 caracterizado por os resíduos pesados conterem ainda hexaclorobutadieno.

- 5ª -

Processo de acordo com a reivindicação 4 caracterizado por se trabalhar com resíduos pesados dos quais pelo menos 20% da composição total são constituídos por hexaclorobenzeno e hexaclorobutadieno.

- 6ª -

Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5 caracterizado por os compostos escolhidos entre os ácidos gordos, os alcoóis gordos e os ésteres gordos conterem pelo menos 12 átomos de carbono.

- 7ª -

Processo de acordo com a reivindicação 6 caracterizado por os compostos químicos serem utilizados à razão de 2 a 60% em peso da composição total.

Foram inventores Claude Conrard, francês, engenheiro ECP, residente em Rue Rouget de Lisle, 12, F-39500 Tavaux, França e Lucien Menetrier, francês, residente em Chaussée des Cerisiers, 8, Foucheraus, F-39100 Dole, França.

A requerente declara que o primeiro pedido desta patente foi apresentado em França, em 14 de Abril de 1989, sob o Nº. 89.05094.

Lisboa, 9 de Abril de 1990.

O AGENTE OFICIAL



DR. J. ALEXANDRE BOBONE
Agente Oficial da Propriedade Industrial

R E S U M O

"PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS PESADOS NA CLORAÇÃO"

A invenção refere-se a um processo para o tratamento de resíduos pesados provenientes da fabricação de produtos clorados no qual se adiciona aos resíduos pesados um composto químico escolhido entre certos compostos gordos a fim de formar suspensões líquidas fluidas e estáveis.

Fig. 5

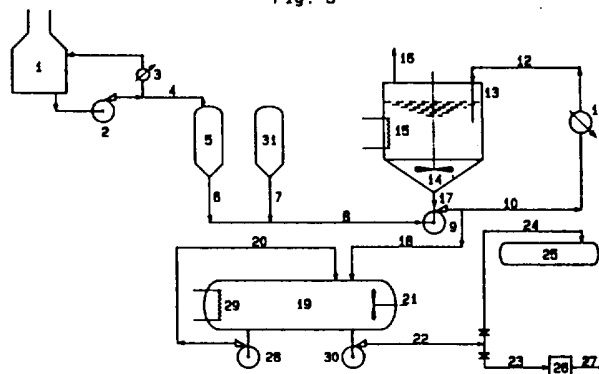


Fig. 1

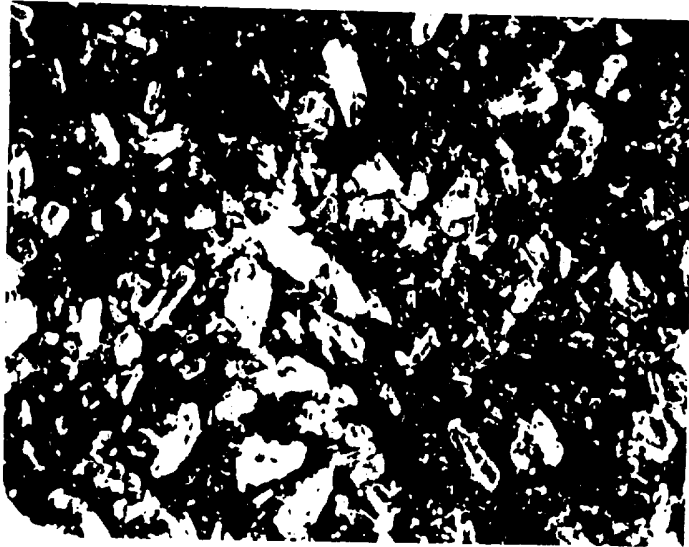


Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5

