



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

(11) PI 0405151-3 B1

(22) Data do Depósito: 30/11/2004

(45) Data de Concessão: 01/03/2016
(RPI 2356)



(54) Título: PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS PESADOS CONTENDO SÓDIO, OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO E ESTIRENO

(51) Int.Cl.: B01D 11/04

(30) Prioridade Unionista: 14/04/2004 EP 04 380 086.1

(73) Titular(es): REPSOL QUIMICA S.A.

(72) Inventor(es): PILAR DE FRUTOS ESCRIG, EVA MARÍA GARCIA BIOSCA

“PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS PESADOS CONTENDO SÓDIO, OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO E ESTIRENO”

Campo da Invenção

5 A presente invenção refere-se a um novo processo para o tratamento de resíduos pesados contendo sódio, obtidos, por exemplo, na produção de óxido de propileno e estireno e ao combustível assim obtido.

Descrição da Arte Anterior

10 Um processo bem conhecido para a co-produção de monômero de estireno e óxido de propileno envolve a oxidação de oxigênio molecular de etil benzeno para formar hidroperóxido de etil benzeno, a reação catalítica do hidroperóxido com propileno para formar óxido de propileno e 1-fenil etanol, e a desidratação do 1-fenil etanol em monômero estireno.

15 Neste e em processos similares para a produção combinada de estireno e óxido de propileno, uma fração pesada de óleo com um elevado teor de sódio é obtida como um subproduto. O teor de sódio deriva de etapas de tratamento cáustico necessárias para o processo. O processo de co-produção de óxido de propileno e estireno conhecido é descrito, por exemplo, nas patentes espanholas nos. 314.229, 314.231, 307.887, 320.168, 323.754, 20 331.818, 334.098, 335.098, 343.579 e 365.624. Em um primeiro estágio, etil benzeno é levado a reagir em temperatura elevada na presença de uma concentração muito baixa de sódio (menos que 1 ppm) com oxigênio molecular a fim de produzir hidroperóxido de etil benzeno. O hidroperóxido de etil benzeno reage com propileno para formar óxido de propileno e 1-fenil etanol. A mistura resultante da reação de epoxidação é normalmente 25 submetida a enxágüe alcalino e a uma série de destilações projetadas para separar os vários componentes: óxido de propileno, etil benzeno não reagido

e 1-fenil etanol, deixando um resíduo pesado com um elevado teor de sódio e outros metais.

Um uso possível deste óleo pesado é um combustível de tipo inferior. No entanto, o elevado teor de sódio torna difícil usar o mesmo devido ao resíduo sólido alto após a combustão.

EP 569 248 descreve um processo para a redução do teor de sódio por misturação no resíduo pesado de ácido aquoso, preferivelmente ácido sulfúrico. A mistura resultante é separada em uma fase contendo sódio aquoso e uma fase orgânica de baixo teor de sódio. A última é ainda submetida a um tratamento térmico antes de poder ser usada como um combustível.

EP 943 611 descreve um processo de desidratação dos resíduos pesados contendo sódio e outros metais, na presença de um ácido inorgânico forte como um catalisador.

Os processos acima mencionados apresentam a desvantagem de produzir polimerização dos compostos insaturados como reação lateral, resultando em solidificação, tornando-os de difícil manipulação durante o processo. Além disso, quando se usa ácido sulfúrico como o ácido, enxofre é introduzido no combustível com o impacto negativo conhecido que isto pode ter para o meio ambiente.

Assim, permanece a necessidade de um processo eficaz para a remoção de sódio de sódio contendo frações pesadas e produção de combustível com características apropriadas como baixo teor de enxofre e baixa viscosidade e evitando as desvantagens mencionadas.

Descrição da Invenção

Um objeto da presente invenção é um processo para a remoção de sódio de frações pesadas contendo sódio, compreendendo a misturação de uma solução aquosa de um ácido carboxílico orgânico na fração pesada a

uma temperatura compreendida entre 20 e 100°C, e separação da fase orgânica da fase aquosa, em que a fase orgânica contém menos que 0,5 % em peso de sólidos poliméricos.

Em uma forma de realização, as frações pesadas contendo sódio são as resultantes de um processo para a co-produção de monômero de propileno e estireno. Geralmente, este processo trabalha como a seguir: em um primeiro estágio, etil benzeno é levado a reagir em alta temperatura na presença de uma concentração muito baixa de sódio (menos que 1 ppm) com oxigênio molecular a fim de produzir hidroperóxido de etil benzeno. O hidroperóxido de etil benzeno reage com propileno para formar óxido de propileno e 1-fenil etanol. A mistura resultante da reação de epoxidação é normalmente submetida a enxágüe alcalino e a uma série de destilações projetadas para separar os vários componentes: óxido de propileno, etil benzeno não reagido e 1-fenil etanol, deixando um resíduo pesado com um elevado teor de sódio e outros metais.

O uso de ácidos carboxílicos é muito eficaz na remoção de sódio e não produz efeitos laterais como a polimerização de compostos insaturados que solidificam e tornam difícil filtrar a fração. O processo da presente invenção resulta em uma fração pesada com baixa viscosidade e fácil de filtrar. O material sólido polimérico removido por filtração tem menos do que 0,5 % em peso da fração de óleo pesada total.

O uso de ácidos orgânicos também é vantajoso porque não introduz enxofre na fração pesada. Sabe-se bem que a presença de enxofre em combustíveis tem um impacto negativo sobre o meio ambiente, assim é desejável evitar o uso de enxofre no tratamento de combustíveis.

A fração pesada de baixo teor de sódio obtida é caracterizada por uma baixa viscosidade e por ausência de uma quantidade relevante de sólidos poliméricos (abaixo de 0,5% em peso). A ausência de sólido polimérico é de

um alcance muito importante em que permite o uso direto do combustível sem submeter a fração pesada a outros tratamentos, por exemplo passagem através de evaporador (como em EP 569 248).

Os ácidos carboxílicos orgânicos usados de acordo com a presente invenção são ácidos mono- ou poli-carboxílicos. Os ácidos monocarboxílicos preferidos são os tendo entre 1-8 átomos de carbono ou misturas dos mesmos. Em uma forma de realização, o ácido é selecionado dentre a lista: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido isovalérico, ácido 2,2- dimetil butírico, ácido hexanóico, ácido 2-metil valérico, ácido 4-metil valérico, ácido heptanóico, ácido 2-metil hexanóico, ácido 4-metil hexanóico, ácido etil hexanóico, e ácido octanóico e misturas dos mesmos. Mais preferivelmente, eles são selecionados dentre a lista consistindo de: ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, e ácido ascórbico ou misturas dos mesmos. Em uma forma de realização, ácido acético é preferido.

Os ácidos policarboxílicos preferidos são os tendo entre 2-8 átomos de carbono ou misturas dos mesmos. Em uma forma de realização particular, os ácidos policarboxílicos preferidos são os tendo entre 3-6 átomos de carbono ou misturas dos mesmos. Preferivelmente, o ácido é selecionado dentre a lista: ácido oxálico, ácido malônico, ácido metil malônico, ácido succínico, ácido acetoxipropiônico, ácido dimetilmalônico, ácido etil malônico, ácido glutárico, ácido oxalacético, ácido metil succínico, ácido adípico, ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido acetonodicarboxílico, e ácido 2-cetoglutárico. Mais preferivelmente, eles podem ser selecionados dentre a lista consistindo de ácido tartárico, ácido adípico e ácido cítrico e misturas dos mesmos.

A solução aquosa de ácido carboxílico pode variar em uma larga faixa de concentração. No entanto, prefere-se usar uma solução em que a

concentração do ácido é de 2% a 20 % em peso.

A concentração da solução também depende da relação de fase aquosa / fase orgânica. Em relações maiores é, de fato, possível que a fase aquosa se torne mais leve do que a fase orgânica, e isto é às vezes preferível.

5 Assim, quando operando com água como a fase superior, a concentração de ácido está preferivelmente compreendida entre 2% e 5% em peso, quando operando com a fase orgânica como a fase superior, a concentração preferida de ácido está entre 6% e 20 % em peso.

10 O ácido carboxílico é usado em uma quantidade que é normalmente pelo menos estequiométrica com relação a sódio.

A temperatura do tratamento pode variar em uma ampla faixa estando geralmente compreendida entre 20°C e 100°C, preferivelmente 50°C a 100°C. Quando água é a fase superior, a temperatura mais preferida está compreendida entre 50°C e 70°C. Quando a fase orgânica é a fase superior, a
15 temperatura mais preferida está compreendida entre 70°C e 90°C.

A fração pesada e a solução aquosa do ácido carboxílico são misturadas intensivamente durante um período de tempo preferivelmente compreendido entre alguns segundos e algumas horas, dependendo do dispositivo de mistura. Normalmente, o tempo de contato compreendido
20 entre 1 e 30 minutos é suficiente para obter uma remoção efetiva de sódio. A mistura pode ser realizada por uso de qualquer misturador industrial, por exemplo um misturador estático e um tanque agitado. Após contato com o ácido carboxílico, a água e a fase orgânica são separadas, de acordo com métodos bem conhecidos na arte, por exemplo usando um decantador ou uma
25 centrífuga.

A fase orgânica obtida após tratamento com o ácido carboxílico é caracterizada não somente por um nível muito baixo de sólidos, mas também por uma baixa quantidade de cinza e por uma baixa viscosidade.

Preferivelmente, a quantidade de cinza é menor do que 0,4% peso/peso, mais preferivelmente abaixo de 0,25% peso/peso.

A viscosidade a 50°C da fase orgânica após tratamento está preferivelmente abaixo de 210 centistokes, mais preferivelmente abaixo de 100 centistokes.

Em um aspecto da invenção, é vantajoso que a viscosidade a 50°C da fase orgânica esteja abaixo de 100 centistokes. Neste caso, o ácido carboxílico usado não é ácido oxálico. Isto torna a manipulação do combustível resultante mais fácil e melhora suas propriedades. Assim, em uma forma de realização da invenção, o ácido não é ácido oxálico.

A invenção é ainda ilustrada por meio de exemplos.

EXEMPLOS

O combustível, após e antes do tratamento, foi caracterizado usando os seguintes métodos: o teor de sódio foi medido usando um fotomedidor de chama após diluição do combustível em etanol, todos os teores de sódio são expressos em porcentagem em peso/peso. A viscosidade cinemática foi medida usando o viscosímetro adequado imerso em um banho de óleo a 50°C sendo expresso em centistokes (csk). O teor de cinzas foi determinado por meio de calcinação a 800°C durante quatro horas, sendo expresso em porcentagem em peso / peso (peso/peso). Os requerentes verificaram a formação possível de sólido de polímero por filtração da mistura a 80°C usando um filtro de tamanho de poro de 0,45 microns.

EXEMPLO COMPARATIVO 1

Uma fração pesada rica em sódio obtida do processo de estireno – óxido de propileno (0,95 % em peso Na) foi caracterizada obtendo um teor de cinza (resíduo sólido após calcinação a 800 °C) de 1,35% peso/peso e uma viscosidade de 238 csk, a 50°C. O procedimento do tratamento foi o seguinte: a fração pesada (100 g) foi aquecida até uma temperatura de 80°C e uma

solução de ácido sulfúrico em água (25 g, 8% peso/peso) foi adicionada e misturada a 80°C durante quinze minutos. Então, a mistura foi centrifugada a 4.500 rpm durante cinco minutos, e as duas fases (orgânica e aquosa) foram separadas. A fase orgânica foi separada na fração superior e foi caracterizada obtendo um valor de cinzas de 0,3% peso/peso e um valor de viscosidade de 60 csk a 50°C. Neste caso, foi observado que a presença de uma fase sólida polimérica no fundo do tubo de centrífuga, bem acima de 1%. O sólido tornou filtrar o resíduo, a não ser que o resíduo fosse, ele mesmo, aquecido a uma temperatura acima de 100°C.

EXEMPLO 2

O exemplo 1 foi repetido usando uma solução de ácido oxálico (25 g, 10,5% peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinza da fase orgânica final foi de 0,16% peso/peso e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi de 142 csk. Os requerentes verificaram a possível formação de sólido de polímero foi filtração da mistura a 80°C, a mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor do que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 2A

O exemplo 2 foi repetido usando 12,5 g de um ácido oxálico mais concentrado (21% peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinza da fase orgânica final foi de 0,2% e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi de 184 csk e a mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retida no filtro foi menor do que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 2B

O exemplo 2 foi repetido usando 100 g de um ácido oxálico mais diluído (2,6 peso/peso) aquecendo a mistura a 60°C. A fase orgânica foi separada na fração pesada, o teor de cinzas da fase orgânica final foi 0,15% e

a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi de 205 csk e a mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor do que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 2C

O exemplo 2 foi repetido usando uma temperatura de misturação de 25°C. A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinza da fase orgânica final foi 0,6% e a viscosidade a 50°C da fase final foi 190 csk. A mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 2D

O exemplo 2 foi repetido usando uma temperatura de misturação de 60°C. A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinza da fase orgânica final foi de 0,4% e a viscosidade a 50°C da fase final foi 193 csk. A mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 3

O exemplo 1 foi repetido usando uma solução de ácido fórmico (25 g, 7,5 % peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinza da fase orgânica final foi 0,41% peso/peso e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi 65 csk. A mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 4

O exemplo 1 foi repetido usando uma solução de ácido adípico (25 g, 12% peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinzas da fase orgânica final foi 0,17% peso/peso e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi 70 csk. A mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade do sólido retido no filtro foi menor que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 5

O exemplo 1 foi repetido usando uma solução de ácido tartárico (25 g, 12,5% peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinza da fase orgânica final foi 0,69% peso/peso e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi 69 csk. A mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 6

O exemplo 1 foi repetido usando uma solução de ácido acético (25 g, 10% peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinzas da fase orgânica final foi 0,20% peso/peso e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi 33 csk, e a mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor que 0,5 peso/peso.

EXEMPLO 7

O exemplo 1 foi repetido usando uma solução de ácido cítrico (25 g, 11,5% peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinzas da fase orgânica final foi 0,06% peso/peso e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi 97 csk. A mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retida no filtro foi menor que 0,5% peso/peso.

EXEMPLO 8

O exemplo 1 foi repetido usando uma solução de ácido ascórbico (25 g, 14,5% peso/peso). A fase orgânica foi separada na fração superior. O teor de cinzas da fase orgânica final foi 0,28% peso/peso e a viscosidade a 50°C da fase orgânica final foi 73 csk. A mistura foi filtrada sem problemas e a quantidade de sólido retido no filtro foi menor que 0,5% peso/peso.

REIVINDICAÇÕES

- 1 - Processo para o tratamento de resíduos pesados contendo sódio, obtidos na produção de óxido de propileno e estireno caracterizado pelo fato de compreender misturar uma solução aquosa de um ácido carboxílico orgânico selecionado dentre um ácido monocarboxílico tendo entre 1-8 átomos de carbono, um ácido policarboxílico tendo entre 2-8 átomos de carbono ou uma mistura dos ácidos, na fração pesada a uma temperatura compreendida entre 20 e 100 °C, e separar a fase orgânica da fase aquosa, em que a fase orgânica contém menos que 0,5% em peso de sólidos poliméricos.
- 2 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que os ácidos carboxílicos são selecionados dentre o grupo consistindo de ácido fórmico, ácido acético, ácido propiônico, ácido ascórbico ou misturas dos mesmos.
- 3 - Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido carboxílico é um ácido policarboxílico tendo entre 3-6 átomos de carbono ou misturas dos mesmos.
- 4 - Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 3, caracterizado pelo fato de que os ácidos carboxílicos são selecionados dentre o grupo consistindo de ácido tartárico, ácido oxálico, ácido adípico, ácido cítrico ou misturas dos mesmos.
- 5 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que após a mistura, a fase aquosa é a fase superior e a concentração de ácido em água está compreendida entre 2 e 5% em peso.
- 6 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que após a mistura, a fase orgânica é a fase superior e a concentração de ácido em água está compreendida entre 6 e 20%

em peso.

7 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que após a mistura, a fase orgânica é a fase superior e a temperatura está compreendida entre 70 e 90 °C.

5 8 - Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a fase orgânica obtida após o tratamento com o ácido carboxílico é diretamente usada como um combustível.

RESUMO

“PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE RESÍDUOS PESADOS CONTENDO SÓDIO, OBTIDOS NA PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE PROPILENO E ESTIRENO”

5 Processo para o tratamento de resíduos pesados contendo sódio, obtidos na produção de óxido de propileno e estireno compreendendo misturar uma solução aquosa de um ácido carboxílico orgânico com a fração pesada em uma temperatura compreendida entre 20 e 100 °C, e separar a fase orgânica da fase aquosa, em que a fase orgânica contém menos do que 0,5%
10 em peso de sólidos poliméricos. A fase orgânica obtida tem baixa viscosidade e teor de cinza e pode ser usada diretamente como um combustível.