

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES
(PCT)

(19) Organização Mundial da
Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
14 de Agosto de 2014 (14.08.2014)

WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2014/122596 A2

- (51) **Classificação Internacional de Patentes :** Sem classificação
- (21) **Número do Pedido Internacional :** PCT/IB2014/058814
- (22) **Data do Depósito Internacional :** 5 de Fevereiro de 2014 (05.02.2014)
- (25) **Língua de Depósito Internacional :** Português
- (26) **Língua de Publicação :** Português
- (30) **Dados Relativos à Prioridade :** 106764 5 de Fevereiro de 2013 (05.02.2013) PT
- (71) **Requerente :** CUF - QUÍMICOS INDUSTRIAIS S.A. [PT/PT]; Quinta da Indústria, Beduído, P-2860-680 Estarreja (PT).
- (72) **Inventores :** FRANÇA GOMES RIBEIRO, Alejandro; Quinta da Indústria, Beduído, P-2860-680 Estarreja (PT). MARTINS DA SILVA, Dulce Cristina; Quinta da Indústria, Beduído, P-2860-680 Estarreja (PT).
- (74) **Mandatário :** VIEIRA PEREIRA FERREIRA, Maria Silvana; CLARKE, MODET & CO., Rua Castilho, 50-9º, P-1269-163 Lisboa (PT).

(81) **Estados Designados** (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados Designados** (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— sem relatório de pesquisa internacional; será republicado após receção do mesmo (Regra 48.2(g))

(54) **Title :** PROCESS FOR THE REMOVAL OF NITROPHENOLIC COMPOUNDS IN THE PRODUCTION OF MONONITROBENZENE

(54) **Título :** PROCESSO DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROFENÓLICOS NA PRODUÇÃO DE MONONITROBENZENO

(57) **Abstract :** The present application describes a process for the removal of undesirable by-products, namely organic acids, nitrophenols, in particular dinitrophenol and/or trinitrophenol, in nitrated streams, namely in processes for the production of mononitrobenzene by benzene nitration. Namely, it describes a process for the removal of nitrophenolic impurities/compounds, namely dinitrophenol and/or trinitrophenol, in particular dinitrophenol and trinitrophenol or trinitrophenol, from a product stream comprising mononitrobenzene, with an alkaline washing procedure, in a continuous, counter-current mode, preferably in a multistage, in particular 1-2-3... n stages, mixing/decanter system, wherein the alkaline washing comprises the following steps: a mixing stage of a stream comprising a nitrated aromatic compound in the presence of nitrophenols, with a stream comprising an alkaline solution with an ammonia concentration up to 0.5 % (m/m); a liquid-liquid extraction of the resulting mixture, with recovery of the organic phase.

(57) **Resumo :** O presente pedido descreve um processo de remoção de subprodutos indesejáveis, nomeadamente ácidos orgânicos, nitrofenóis em particular dinitrofenol e/ou trinitrofenol, em correntes nitradas nomeadamente, em processos de produção de mononitrobenzeno por nitrção do benzeno. Nomeadamente um processo para a remoção de impurezas/compostos nitrofenólicos, nomeadamente dinitrofenol e/ou trinitrofenol; em particular dinitrofenol e trinitrofenol ou trinitrofenol; de uma corrente de produto que compreende mononitrobenzeno, com uma lavagem alcalina, de modo contínuo em contra-corrente, em sistema, de preferência multi-estágio em particular 1-2-3... n estágios, misturador/decantador em que a lavagem alcalina compreende os seguintes passos: um estágio de mistura de uma corrente que compreende um composto aromático nitrado com presença de nitrofenóis, com uma corrente que compreende uma solução alcalina com uma concentração de amónia até 0,5% (m/m); efectuar uma extração líquido-líquido da mistura resultante, com a recuperação da fase orgânica.



WO 2014/122596 A2

DESCRIÇÃO

"PROCESSO DE REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROFENÓLICOS NA PRODUÇÃO DE MONONITROBENZENO"

Campo de invenção

O presente pedido descreve um processo de remoção de subprodutos indesejáveis, nomeadamente ácidos orgânicos, nitrofenóis em particular dinitrofenol e/ou trinitrofenol, em correntes nitradas nomeadamente, em processos de produção de mononitrobenzeno por nitração do benzeno.

Antecedentes

Para as diversas aplicações do Mononitrobenzeno (MNB) é requisito que a sua pureza obedeça a determinadas especificações, nomeadamente no teor de compostos/impurezas nitrofenólicas, caso contrário compromete os processos químicos onde esteja envolvido. Assim, é frequente recorrer-se à lavagem alcalina do MNB, havendo vários processos para o efeito. O processo de lavagem recorre a uma extracção básica reactiva, utilizando como agentes normalmente a amónia, a soda e o carbonato de sódio. Os agentes de extracção com base em sódio são mais eficientes do que a amónia, no entanto estes compostos limitam o uso da incineração como processo conveniente no tratamento de efluentes. É por esta razão que o uso da amónia é desejável contudo as condições operatórias têm que estar adequadamente optimizadas para garantir os níveis de remoção de nitrofenóis pretendidos.

O documento EP0047331A1 descreve lavagens alcalinas utilizando correntes com concentrações de amónia de 1% (m/m) para a remoção de nitrofenóis em correntes nitradas. Contudo não faz qualquer menção à remoção selectiva de trinitrofenol e/ou dinitrofenol.

O documento EP1132347A1 descreve lavagens alcalinas utilizando correntes com concentrações de amónia de 0,5%-1,5% (m/m), a temperaturas entre 50°C-80°C para a remoção de nitrofenóis em correntes aromáticas. No entanto, não refere a remoção selectiva de nitrofenóis ou condições operatórias para evitar precipitações indesejadas e consequente colmatagem de equipamento.

Descrição Geral

De forma a resolver os diversos problemas encontrados no estado da arte, o processo para a remoção de nitrofenóis descrito aumenta a eficiência da remoção de nitrofenóis, especificamente do trinitrofenol que é um contaminante particularmente difícil de remover e que poderá ser surpreendentemente removido pela utilização na lavagem alcalina de uma corrente com uma concentração de amónia inferior a 0.5% (m/m), o efeito da baixa concentração de amónia na selectividade da extração de nitrofenóis, neste caso do trinitrofenol, não está descrito.

Numa realização o processo para a remoção de impurezas/compostos nitrofenólicos, nomeadamente dinitrofenol e/ou trinitrofenol; em particular dinitrofenol e trinitrofenol ou trinitrofenol; de uma corrente de produto que compreende mononitrobenzeno, com uma lavagem alcalina, de modo contínuo em contra-corrente, em sistema, de preferência multi-estágio em particular 1-2-3... n estágios, misturador/decantador em que a lavagem alcalina compreende os seguintes passos:

- um estágio de mistura de uma corrente que compreende um composto aromático nitrado com presença de nitrofenóis, com uma corrente que compreende uma solução alcalina com

uma concentração de amónia até 0,5% (m/m); nomeadamente misturar as duas fases geradas, aquosa e orgânica;

- efectuar uma extração líquido-líquido da mistura resultante, com a recuperação da fase orgânica.

Numa outra realização do processo pode aumentar-se a remoção de nitrofenóis, em particular trinitrofenóis com o uso de uma concentração de amónia na corrente alcalina variar entre 0,04%-0,49 % (m/m), de preferência entre 0,2%-0,36 % (m/m).

Numa outra realização do processo pode aumentar-se a remoção de trinitrofenóis se controlar a concentração de carbonato de amónia gerada em situ até 6% (m/m), de preferência por a concentração de carbonato de amónia gerada em situ variar entre 0,39%-3,83% (m/m), de preferência entre 0,5%-1,20% (m/m). Este procedimento permite ainda diminuir e/ou eliminar a formação de precipitado, nomeadamente a precipitação de nitrofenóis. Se em combinação a temperatura do processo variar entre 50°C-80°C, de preferência 50°C-70°C, ainda mais de preferência 55°C-65°C consegue-se controlar de forma ainda mais eficaz a formação de precipitado, evitando ainda colmatação do equipamento.

Numa outra realização do processo pode aumentar-se a remoção de nitrofenóis, nomeadamente dinitrofenol, acoplando-se um segundo estágio de lavagem alcalina no qual se mistura a corrente de produto que compreende mononitrobenzeno resultante do primeiro estágio, com uma corrente que compreende uma solução alcalina com uma concentração de amónia superior a 0,5% (m/m), de preferência por a concentração de amónia variar entre 1%-1,5% (m/m).

Breve descrição das figuras

Para uma mais fácil compreensão da invenção juntam-se em anexo as figuras, as quais, representam realizações preferenciais do invento que, contudo, não pretendem limitar o objeto do presente pedido.

Figura 1 - Esquema da etapa de lavagem alcalina no processo de produção de MNB

MNB - Mononitrobenzeno ácido, por exemplo após uma primeira lavagem ácida;

MNB₁ - Mononitrobenzeno à saída do lavador 1;

MNB₂ - Mononitrobenzeno à saída do lavador 2;

A₁ - Água de lavagem proveniente do lavador 1;

A₂ - Água de lavagem proveniente do lavador 2;

A₁₂ - Água de lavagem proveniente dos lavadores 1 e 2.

Figura 2 - Efeito da concentração de amónia e carbonato de amónia na eficiência de lavagem alcalina do MNB.

Figura 3 - Variação do coeficiente de partição do DNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de amónia livre na água de lavagem.

Figura 4 - Variação do coeficiente de partição do TNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de amónia livre na água de lavagem.

Figura 5 - Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNB para diferentes concentrações de carbonato de amónia na água de lavagem e três concentrações mássicas de amónia livre.

Figura 6 - Variação do coeficiente de partição do DNF em função do teor de carbonato de amónia na água de lavagem.

Figura 7 - Variação do coeficiente de partição do TNF em função do teor de carbonato de amónia na água de lavagem alcalina.

Figura 8 - Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNB para diferentes concentrações de carbonato de amónia na água de lavagem e concentração mássica de amónia livre de 0,36 %.

Figura 9 - Eficiência da lavagem de nitrofenóis do MNB para diferentes concentrações de carbonato de amónia na água de lavagem e concentração mássica de amónia 0,04 %.

Figura 10 - Variação do coeficiente de partição do DNF em função do teor de carbonato de amónia na água de lavagem alcalina.

Figura 11 - Variação do coeficiente de partição do TNF em função do teor de carbonato de amónia na água de lavagem alcalina.

Figura 12 - Variação do coeficiente de partição do DNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de carbonato de amónia na água de lavagem.

Figura 13 - Variação do coeficiente de partição do TNF entre a fase aquosa e orgânica em função do teor de carbonato de amónia na água de lavagem.

Descrição Detalhada

Fazendo referência às figuras, algumas formas de realização vão ser agora descritas de forma mais pormenorizada, as quais não pretendem contudo limitar o âmbito do presente pedido.

O processo para a remoção de nitrofenóis descrito aumenta surpreendentemente a eficiência da remoção de nitrofenóis com compostos de amónia, nomeadamente do trinitrofenol que é um contaminante particularmente difícil de remover e que poderá ser convenientemente extraído pela utilização na lavagem alcalina de uma corrente com uma concentração de amónia inferior a 0.5% (m/m), o efeito da baixa concentração de amónia na selectividade da remoção de nitrofenóis, neste caso do trinitrofenol, não está descrito.

O processo de remoção de nitrofenóis descrito permitiu ainda de forma surpreendente eliminar os problemas de precipitação de nitrofenóis por controlo adequado da concentração da mistura alcalina, nomeadamente do carbonato de amónio gerado

em situ no processo. Neste aspecto o controlo da temperatura é relevante pois a presença dos sais de amónio no meio pelo efeito do ião comum na solubilidade provoca a diminuição da temperatura de precipitação de nitrofenóis. No processo do presente pedido a temperatura de operação habitualmente situa-se na gama 50°C -80°C, em particular 55°C-65°C.

A operação de lavagem alcalina com amónia convencional ocorre de modo contínuo em contra-corrente e multi-estágios de sistema misturador/decantador (ver Figura 1).

O MNB contendo compostos nitrofenólicos, entra no primeiro lavador alcalino e a água de lavagem fresca no segundo lavador, em extremos opostos do processo de extração, de modo a aumentar a eficiência da lavagem.

O MNB alimentado à lavagem alcalina com uma concentração elevada em nitrofenóis entra no primeiro misturador estático, onde é misturado com a água de lavagem A12. Esta água de lavagem, para além do excesso de amónia, agente extrator, apresenta na sua composição uma concentração elevada em nitrofenolatos, uma vez que resulta da recirculação da fase aquosa recolhida no primeiro decantador (A1) e de parte da fase aquosa proveniente do segundo decantador (A2b). Apesar desta composição, quando a A12 entra em contacto com o MNB, dá-se a reação de formação dos sais de amónia seguida da transferência da fase orgânica para a aquosa, reduzindo o teor de nitrofenóis contidos no MNB.

A mistura segue para o primeiro decantador onde ocorre a separação de fases. A fase aquosa A1, ou extrato, por ser a fase leve, transborda para o segundo compartimento onde é recolhida e misturada à saída com parte da água de lavagem A2b, resultando na água de lavagem A12, como referido anteriormente. Parte desta corrente é então enviada para o misturador estático e a fração remanescente é purgada do

sistema de lavagem alcalina. Esta corrente de purga é muito importante na medida em que é através do seu caudal que se controla a quantidade de água no sistema, assim como a concentração em nitrofenolatos em A12.

A fase orgânica MNB_1 , também designada por refinado, é transferida da base do primeiro compartimento do primeiro decantador para o segundo misturador estático onde é misturado com parte da água de lavagem A2a proveniente do segundo lavador alcalino. Esta corrente A2a contém os mesmos compostos que a água lavagem A12, mas em menor concentração. Tal como no primeiro lavador, depois do misturador estático a mistura passa para o segundo decantador onde ocorre a separação de fases. O novo refinado, MNB_2 ou MNB lavado, sai pela base do compartimento principal, ao passo que a fase aquosa A2a transborda para o segundo compartimento, permitindo a sua recolha (A2).

Realizações Preferenciais

Num exemplo típico de uma corrente MNB ,proveniente do processo produtivo de MNB, contendo compostos nitrofenólicos, foi misturado com uma solução alcalina, também proveniente do processo produtivo de MNB, de composição conhecida e devidamente manipulada numa ampola de extracção, a 60°C e numa razão volumétrica fases de 1,5 água/MNB. Após a decantação das fases estas foram analisadas relativamente ao teor de nitrofenóis.

Ao longo dos vários exemplos mantiveram-se a temperatura da lavagem e a razão volumétricas das fases (aquosa/ orgânica), tendo sido testadas várias combinações dos agentes alcalinos, amónia e carbonato de amónio, e respectivas concentrações. Em cada exemplo de lavagem alcalina foi realizado um teste de

referência o qual permite o controlo dos resultados. Na Tabela 1 apresentam-se os resultados da eficiência da lavagem alcançada nestes testes de referência. Pela análise desta tabela verifica-se que os erros aleatórios associados ao desenvolvimento da actividade laboratorial não apresentam uma magnitude muito elevada, revelado pelo reduzido valor do desvio padrão (inferior a 0,55%). Deste modo, conclui-se que em cada exemplo, as variações observadas são, de facto, em resposta às alterações nas condições de lavagem e não devido a erros não quantificados.

Comparando a média da eficiência de lavagem alcalina dos dois nitrofenóis atingida nos ensaios com os valores da fábrica, observa-se que são semelhantes para o DNF, havendo um maior desvio no caso do TNF.

Tabela 1 - Eficiência da lavagem alcalina ao longo dos testes de referência, abaixo indicado como teste.

Teste	Eficiência da Lavagem (%)		
	DNF	TNF	Total NF
0	94,76	75,06	86,97
1	94,30	75,56	86,88
2	94,09	74,32	86,27
3	94,83	75,43	87,16
4	94,28	74,34	86,40
5	94,66	74,96	86,87
Média	94,49	74,94	86,76
Desvio Padrão	0,30	0,53	0,35
7	94,32	72,10	86,18
8	94,20	72,42	86,22
9	94,09	72,14	86,05
Média	94,20	72,22	86,15
Desvio Padrão	0,11	0,17	0,09
1º Lavador da Fábrica	95,06	65,86	83,51

Exemplos de 1 a 8

Os resultados dos testes de lavagem alcalina com a solução composta de amónia e carbonato de amónio estão compilados na tabela 2.

Tabela 2 - Variação da concentração de nitrofenóis no MNB lavado para diferentes teores de amónia e carbonato de amónio na água de lavagem do 1º lavador alcalino para os diferentes ensaios/exemplos.

Ensaio	Testes	[NH ₄ ⁺] (% m/m)	(NH ₄) ₂ CO ₃ (% m/m)	Concentração Nitrofenóis na fase orgânica no MNB ₁		
				DNF (ppm)	TNF (ppm)	Total NF (ppm)
1	Tubo 1	0,26	0,53	175	195	371
	Tubo 2	0,62	2,10	108	226	334
	Tubo 3	1,03	3,34	97	272	369
	Tubo 4	1,17	3,34	92	276	368
	Tubo 5	1,43	3,34	78	296	375
2	Tubo 1	0,27	1,20	208	209	417
	Tubo 2	0,53	1,20	120	227	347
	Tubo 3	1,03	1,20	73	249	322
	Tubo 4	1,17	1,20	72	257	329
	Tubo 5	1,52	1,20	67	274	341
3	Tubo 1	0,74	1,10	98	226	324
	Tubo 2	0,74	2,12	110	263	373
	Tubo 3	0,74	3,24	117	303	420
	Tubo 4	0,74	4,01	130	327	458
	Tubo 5	0,74	5,27	131	345	476
4	Tubo 1	1,03	0,39	71	186	256
	Tubo 2	1,03	1,21	87	220	306
	Tubo 3	1,03	2,37	106	271	378
	Tubo 4	1,03	3,83	124	316	441
	Tubo 5	1,03	5,43	126	373	498
5	Tubo 1	1,71	1,08	61	272	333
	Tubo 2	1,71	2,09	69	305	374
	Tubo 3	1,71	3,29	90	359	449
	Tubo 4	1,71	3,95	101	387	489
	Tubo 5	1,71	5,23	117	419	536

6	Tubo 1	0,36	1,47	224	231	455
	Tubo 2	0,36	1,86	202	249	451
	Tubo 3	0,36	3,25	187	293	480
	Tubo 4	0,36	4,75	187	335	522
	Tubo 5	0,36	5,99	179	367	546
7	Tubo 1	0,04	0,16	824	184	1008
	Tubo 2	0,04	1,23	262	220	482
	Tubo 3	0,04	1,82	227	243	470
	Tubo 4	0,04	3,58	198	296	494
	Tubo 5	0,04	5,83	202	360	562
8	Tubo 1	0,04	0,16	823	194	1018
	Tubo 2	0,04	0,50	409	196	606
	Tubo 3	0,04	0,71	334	207	540
	Tubo 4	0,04	1,05	285	217	503
	Tubo 5	0,04	1,55	241	237	479

Efeito da concentração de amónia na água de lavagem alcalina
(Exemplos 1 e 2)

A Figura 2 mostra a eficiência de remoção dos compostos nitrofenólicos nos exemplos 1 e 2 em função da concentração da amónia. Da análise desta figura verifica-se que quanto maior for a percentagem de amónia na água de lavagem, melhor é a eficiência da lavagem de DNF e pior é a eficiência na remoção de TNF, no MNB.

Comparando os resultados do teste 1 de cada exemplo, Figura 2, verifica-se que, para uma baixa concentração de amónia, o aumento de carbonato de amónia na água de lavagem piora a eficiência de remoção dos nitrofenóis (de 89,7% para 87,8 % no DNF e de 82,4% para 81,2% no TNF).

A informação disponibilizada pela análise dos testes 3 de cada exemplo corrobora a informação dos testes 1, dado que uma vez

mais, para a mesma percentagem mássica de amónia (1,03% (m/m)), a concentração de carbonato de amónia superior no exemplo 1 traduz-se numa lavagem ligeiramente menos eficiente. Também os testes 4 e 5 dos dois exemplos confirmam os resultados analisados anteriormente. Apenas os testes 2 não apresentam uma melhor eficiência de remoção quando a percentagem de carbonato de amónia é inferior, isto é, no exemplo 2 (1,20% (m/m)) remove-se 92,9% de DNF e 79,6% de TNF, enquanto no exemplo 1 (2,10% (m/m)) se extrai 93,7% de DNF e 79,7% de TNF, mas as diferenças são pouco significativas. Este resultado pode dever-se ao facto de a percentagem de amónia ser ligeiramente superior (0,09%) no primeiro exemplo, sobrepondo-se o efeito positivo da amónia na lavagem do DNF ao efeito negativo da presença de carbonato de amónia na água de lavagem. Todavia, os erros experimentais também podem justificar esta diferença. No que concerne à remoção do TNF seria de esperar um aumento da eficiência do exemplo 1 para o 2 que não se regista, uma vez que quer a percentagem de amónia, quer a de carbonato de amónia diminuem (com exceção dos testes 1).

Na Figura 3 está representada a variação do coeficiente de partição do DNF, KDNF, em função da concentração de amónia na água de lavagem, para valores diferentes de concentração de carbonato de amónia. O exemplo E e teste T a que corresponde cada coeficiente de partição são identificados pelos números a seguir às letras E e T por exemplo, E2T3 - 2º exemplo, teste 3.

A variação do coeficiente de partição do DNF ilustrada na Figura 3 aponta claramente para uma menor eficiência da lavagem com o aumento da percentagem de carbonato de amónia na água, confirmada pela diferença entre os resultados obtidos nos testes 1 e 3 a 5 dos dois exemplos. No ensaio 1, onde a

percentagem de carbonato de amónia nos testes 3 a 5 é constante e igual a 3,34% (m/m), o coeficiente de partição do DNF varia entre 197 e 245 aumentando com a concentração de amónia. No segundo exemplo, com menor concentração de carbonato de amónia (1,20% (m/m)) o coeficiente de partição, nestes testes, toma valores entre 261 e 287, confirmando valores crescentes com o teor em amónia na água de lavagem.

Aplicando a mesma análise para o TNF, isto é, representando a variação do coeficiente de partição, K_{TNF} , em função do teor de amónia na água de lavagem, para diferentes valores de concentração de carbonato de amónia obtém-se a Figura 4.

Ao contrário da Figura 3, na Figura 4 fica demonstrado o efeito negativo que o aumento da percentagem de amónia causa na remoção do TNF do MNB, representado pela tendência decrescente do valor do coeficiente de partição com o aumento da concentração de amónia. É ainda de assinalar que, para concentração em amónia na mesma gama a influência do teor em carbonato de amónia na água de lavagem não é tão evidente quanto para o DNF.

Comparando as Figuras 3e 4 encontra-se justificação para a diferença entre a eficiência de remoção dos dois compostos por lavagem alcalina, bastante melhor para o DNF, pois a ordem de grandeza dos valores do coeficiente de partição é 2 a 10 vezes superior.

Efeito da concentração de carbonato de amónia na água de lavagem alcalina (Exemplos 3 a 8)

Nos ensaios realizados anteriormente comprovou-se que a presença de carbonato de amónia na água de lavagem influencia a lavagem alcalina do MNB.

- *Concentração mássica de amónia na água de lavagem superior a 0,5% (exemplos 3 a 5)*

Com o objectivo de compreender qual a influência da presença do carbonato de amónia na água de lavagem alcalina, variou-se a concentração mássica deste composto em cada um dos cinco testes de três novos exemplos (3 a 5). A percentagem de amónia aumenta de exemplo para exemplo, sendo a concentração intermédia a praticada na fábrica (1,03% (m/m)), uma concentração inferior (0,74% (m/m)) e outra superior (1,71% (m/m)). Ao fixar estes três valores de concentração de amónia, pretende-se também avaliar a sua influência na lavagem alcalina do MNB.

Na Figura 5 está representada a eficiência de lavagem atingida em cada teste nos três novos exemplos realizados, bem como, a percentagem de amónia e carbonato de amónia utilizada em cada um.

Em cada um dos exemplos 3 a 5, a concentração em amónia na água de lavagem está fixa, e os resultados na Figura 9 confirmam que um aumento na percentagem de carbonato de amónia na água de lavagem reduz a remoção de nitrofenóis do MNB (tanto DNF como TNF). Esta tendência é registada nos três exemplos realizados e pode ser explicada pelo efeito do ião comum na solubilidade dos nitrofenóis.

Observa-se também na Figura 5 que a eficiência de lavagem do TNF é muito mais sensível à concentração de carbonato de amónia do que a extração de DNF. Na Figura 5 é claro o decréscimo mais acentuado da eficiência de lavagem do TNF do que do DNF, independentemente da concentração da amónia utilizada. O mesmo se verifica quando se mantém a percentagem de carbonato de amónia fixa, isto é, o aumento da percentagem de amónia, repercute-se efetivamente numa melhoria da

eficiência na remoção do DNF, ainda que menos significativa do que a perda de eficiência na remoção do TNF. Deste modo, pode concluir-se que as mudanças nas condições da lavagem alcalina do MNB afetam surpreendentemente o comportamento diferenciado na extração do DNF e TNF.

Comparando os três exemplos, 3 a 5, pode dizer-se que surpreendentemente, de um modo geral, à medida que a percentagem de amónia aumenta a eficiência de remoção do DNF também aumenta, e a de TNF diminui. Esta observação corrobora a informação dos exemplos 1 e 2, na Figura 2.

Confrontando os resultados para os testes 1 dos exemplos 3 e 5, cujas percentagens de carbonato de amónia são semelhantes, verifica-se que o aumento da concentração mássica de amónia se reflete num aumento de eficiência de lavagem igual a 2,20% para o DNF. Quanto à remoção do TNF do mononitrobenzeno também se confirmam as expectativas, havendo um decréscimo de eficiência de 79,69% para 75.56%.

Também os testes 2 dos exemplos 3 e 5, Figura 5, confirmam a tendência anteriormente apresentada: a eficiência de extração do DNF passa de 93,53% para 95,94%, e a do TNF toma os valores de 76,41% e 72,57%. Resultados idênticos são obtidos pela comparação dos testes 4 dos ensaios 3 e 5, cujas percentagens tomam os valores de 92,33% e 94,05% para o DNF, e de 70,60% e 65,20% para o TNF. Também os testes 5 dos três exemplos vão de encontro ao esperado, apresentando um aumento muito ligeiro de remoção do DNF (92,30%, 92,62% e 93,10%), mais acentuado o impacto na extração do TNF (68,98%, 66,51% e 62,37%), que diminui.

Na Figura 6 está representada a variação do coeficiente de partição do DNF em função da variação da concentração de

carbonato de amónia na água de lavagem, para os três exemplos realizados (3 a 5).

Os resultados na Figura 6 confirmam as observações anteriores, isto é, com o aumento da concentração de carbonato de amónia na água de lavagem alcalina há uma diminuição do valor do coeficiente de partição do DNF do MNB e, consequentemente, da eficiência de remoção. Este resultado é comum aos três exemplos. Confirma-se ainda que, para uma dada concentração de carbonato de amónia, quanto maior for a concentração de amónia na água de lavagem alcalina maior é a eficiência de lavagem de DNF do MNB: a eficiência de lavagem é crescente entre os exemplos 3 e 5. De notar que para concentrações de carbonato de amónia superiores a 3,5% (m/m), há uma tendência de estabilização nas curvas dos coeficientes de partição.

De notar que a variação do coeficiente de partição do dinitrofenol, K_{DNF} , com a concentração de carbonato de amónia apresenta uma tendência aproximadamente linear na curva de trabalho dos exemplos 3 e 5. A sua dependência é particularmente evidente no exemplo 5 com concentração de amónia mais elevada e onde o declive é mais acentuado, ver Figura 6. Assim, pode concluir-se que uma maior concentração de amónia na água de lavagem melhora a remoção do DNF do MNB, para igual concentração de carbonato de amónia.

Os coeficientes de partição do DNF na Figura 6 também podem ser analisados em função da concentração de amónia na solução de lavagem, considerando concentrações idênticas de carbonato de amónia. Assim, ao comparar os resultados dos exemplos 3 e 4 pode concluir-se que, nesta gama de concentração mássica de amónia (0,74% (m/m) - 1,03% (m/m)), a influência do conteúdo de amónia é pouco significativa para a extração do DNF do MNB. Todavia, no exemplo 5 ($CNH_4^+=1,71\%$ (m/m)), o processo de

lavagem alcalina é muito mais sensível à concentração em carbonato de amónia e o coeficiente de partição do DNF é mais elevado do que nos exemplos 3 e 4, atenuando-se esta tendência à medida que aumenta a concentrações de carbonato de amónia.

A variação do coeficiente de partição referente ao TNF, K_{TNF} , em função da concentração do carbonato de amónia na água de lavagem alcalina dos exemplos 3 a 5 está representada na Figura 7.

A variação do coeficiente de partição K_{TNF} com a percentagem de carbonato de amónia na água de lavagem apresenta uma tendência não linear, variando de forma mais acentuada para baixos valores de carbonato de amónia e à medida que esta percentagem aumenta observa-se uma estabilização, também verificada, anteriormente, na análise ao K_{DNF} .

Tal como verificado anteriormente, também da comparação das Figuras 6 e 7 se depreende que a lavagem de DNF do MNB é muito mais eficiente que a de TNF, pois os valores do coeficiente de partição para o primeiro são na ordem das centenas enquanto que para o TNF são da ordem das dezenas; e quanto maior o seu valor, maior a eficiência do processo de extração dos nitrofenóis do MNB.

O melhor compromisso encontrado para a lavagem dos dois nitrofenóis é, de entre os resultados até aqui apresentados (exemplos 1 a 5), o alcançado no teste 1 do exemplo 4, para uma água de lavagem alcalina com concentrações mássicas de 1,03% em amónia e 0,39% em carbonato de amónia. Neste exemplo foi alcançada uma eficiência de lavagem de DNF igual a 95,85% e de TNF de 83,32%, ou seja, uma eficiência de remoção de nitrofenóis totais de 90,89%.

- *Concentração mássica de amónia na água de lavagem inferior a 0,5% (Exemplos 6 a 8)*

Exemplos de lavagem alcalina do MNB com água com teor de amónia superior a 0,74% (m/m) mostraram que um aumento da concentração em carbonato de amónia se traduz numa redução na eficiência da remoção dos dois nitrofenóis. Assim, em seguida, será avaliado o comportamento do sistema quando a lavagem é realizada em condições de muito baixa concentração de amónia.

No exemplo 6 deste estudo a concentração mássica de amónia foi fixada em 0,36% e a concentração de carbonato de amónia variou entre 1,47% e 5,99 % (m/m). A Figura 8 exhibe os resultados referentes à eficiência de lavagem de DNF e de TNF, no final da lavagem alcalina do MNB.

Analisando a Figura 8 constata-se que, para a concentração de amónia a 0,36% (m/m), o aumento da concentração de carbonato de amónia não prejudica a lavagem do DNF, padrão que não foi registado para concentrações de carbonato de amónia superiores. Na extração do TNF a resposta está em linha com a encontrada em exemplos anteriores, isto é, à medida que aumenta a concentração de carbonato de amónia na água de lavagem, aumenta a concentração de TNF no MNB no final da lavagem, ou seja, diminui a eficiência.

Analisando a eficiência de lavagem global de nitrofenóis a partir dos resultados na Figura 8, pode considerar-se que para uma concentração mássica de amónia de 0,36% (m/m), a concentração mássica de carbonato de amónia na água de lavagem deverá ser baixa, situando-se entre 1,50% a 2,00% (m/m). Neste intervalo, atingem-se eficiências de remoção médias de 87,48% para DNF e 78,42% para TNF. Estes resultados revelam-se muito interessantes pois, não obstante a baixa concentração de amónia, são atingidas eficiências de remoção comparáveis às

eficiências de remoção obtidas nos exemplos anteriores, cujos valores médios são de 93,82% e 74,65%, para o DNF e TNF, respectivamente.

O contributo deste exemplo 6 é de particular interesse uma vez que foi demonstrada a possibilidade de lavagem aliando a presença do carbonato de amónia à baixa concentração de amónia que permite uma maior eficiência de remoção do TNF.

Estes resultados conduziram aos exemplos seguintes, 7 e 8, em que a água de lavagem empregue apresenta valores bastante reduzidos de concentração em amónia e em carbonato de amónia (0,04% e 0,16%, respectivamente) e utilizada em ambos os exemplos. Na Figura 9 está representada a eficiência de lavagem de DNF e de TNF do MNB. Os resultados estão ordenados por concentração inicial crescente de carbonato de amónia. Os testes (1' a 5') correspondem ao exemplo 8.

Os resultados na Figura 9 confirmam o padrão do exemplo 6: um aumento na concentração de carbonato de amónia na água de lavagem conduz à diminuição da concentração de DNF no MNB e ao aumento da concentração de TNF no MNB. A variação na eficiência de extração do TNF do MNB pode ser considerada linear na gama de concentrações de carbonato de amónia analisadas, e a de DNF apresenta um decréscimo acentuado para concentrações de carbonato de amónia entre 0,16%(m/m) e 2,00%(m/m), estabilizando para concentrações superiores. Pode assim concluir-se que o aumento de eficiência de lavagem de DNF com o aumento da quantidade de carbonato de amónia em A12 não compensa a acentuada perda de eficiência de remoção de TNF, que nestas condições apresenta uma elevada sensibilidade.

De entre os exemplos 6 a 8, o melhor compromisso encontrado para a lavagem dos dois nitrofenóis é o atingido no teste 2 do

exemplo 6, E6T2, onde as condições de lavagem são 0,36% (m/m) em amónia e 1,86% (m/m) em carbonato de amónia. Foi possível atingir uma eficiência de lavagem de DNF igual a 88,11% e de TNF de 77,61%, ou uma eficiência global de 83,96%.

É ainda de salientar que para baixas concentrações tanto de amónia como de carbonato de amónia (testes 1 dos exemplos 8 e 9) ocorre a lavagem dos nitrofenóis, sendo que a eficiência de lavagem do TNF é a mais alta verificada de entre todos os testes. Todavia, nestas condições o MNB é muito mal lavado no que respeita ao DNF, exibindo a pior percentagem de remoção de entre todos os exemplos efetuados.

Mesmo extraíndo somente cerca de metade da quantidade de DNF é interessante registar que quantidades residuais dos dois agentes de lavagem em estudo conseguem levar a cabo a lavagem (Figura 9, Testes 1 e 1', exemplos 7 & 8). De notar que a eficiência de lavagem do TNF atingida é de 83,0% (valor médio dos dois exemplos) e que na fábrica, nas condições actuais de lavagem, à saída do primeiro lavador a eficiência é de apenas 65,9%, ver Tabela 1.

A Figura 10 exhibe a variação do coeficiente de partição do DNF, K_{DNF} , em função da variação da concentração de carbonato de amónia na água de lavagem, para os três exemplos realizados (6 a 8).

Analisando a Figura 10 observa-se que para uma concentração de carbonato de amónia até 2,00% (m/m) o coeficiente de partição apresenta uma variação significativa, aumentando com a concentração de carbonato de amónia, ao passo que para concentrações superiores o valor de K_{DNF} tende a estabilizar.

Ao contrário do verificado nos exemplos cuja concentração de amónia é superior a 0,5% (m/m), o coeficiente de partição apresenta valores mais baixos, na gama 10 a 100. Devido à carência de amónia no meio, o DNF tem que competir pelo ião amónio com o TNF, não tendo a mesma capacidade de produção de dinitrofenolato de amónia anteriormente demonstrada. Assim, os coeficientes de partição dos dois nitrofenóis neste conjunto de exemplos são da mesma ordem de grandeza. Como se pode observar pela análise da Figura 11, onde está representada a variação do coeficiente de partição do TNF, K_{TNF} , com a concentração de carbonato de amónia.

A variação do coeficiente de partição do TNF apresenta uma tendência aproximadamente linear, menos significativa que a verificada para o DNF, revelando que ao aumentar a quantidade de carbonato de amónia se prejudica constantemente a sua remoção.

Nos exemplos anteriores ficou demonstrado o efeito da concentração de amónia e carbonato de amónia na extracção selectiva dos dois compostos nitrofenólicos.

O processo descrito no presente pedido permitiu atingir eficiências de lavagem de 94,8% e 75,0% para o DNF e TNF, respetivamente.

De modo surpreendente, os resultados obtidos mostram que o aumento da concentração mássica de amónia na água de lavagem apresenta um efeito diferente na lavagem dos dois compostos, DNF e TNF. Assim, esse aumento traduz-se num acréscimo da eficiência da lavagem do DNF do MNB, mas numa diminuição na capacidade de extração do TNF. Pelo que uma das realizações da presente invenção poderá ser a utilização de mais que um estágio de extracção, em que as correntes alcalinas de lavagem apresentam diferentes concentrações de amónia e carbonato de amónia de forma a se proceder à remoção selectiva de

trinitrofenol e de dinitrofenol. Relativamente à remoção do TNF é desejável que a alcalinidade seja inferior a 0,5% (m/m). No caso do dinitrofenol é recomendado operar com concentrações de amónia superiores a 0,5% (m/m), de preferência 1%-1,5% (m/m).

As Figuras 12 e 13 permitem sumariar os resultados obtidos no âmbito deste estudo, não em termos da eficiência do processo de extração-reativa, mas recorrendo aos coeficientes de partição dos dois nitrofenóis, DNF e TNF, entre a fase aquosa, de lavagem, e a fase orgânica. Numa primeira análise das duas figuras é bem evidente que a diferença na ordem de grandeza dos coeficientes de partição dos dois compostos explica a maior facilidade na extração do DNF face ao TNF.

O estudo da lavagem alcalina centrou-se sobre a avaliação da influência da concentração de amónia na água de lavagem, tendo em consideração duas fontes de amónia: o carbonato de amónia gerado *em situ* no processo e a amónia adicionada. A análise das Figuras 12 e 13, onde estão representados os coeficientes de partição do DNF e do TNF, mostra que para concentração mássica de amónia superior a 0,5% (m/m) (0,74%, 1,03% e 1,71% (m/m)) a eficiência da lavagem alcalina diminui com o aumento da concentração de carbonato de amónia para os dois compostos, DNF e TNF no MNB. No caso do DNF, Figura 12, o coeficiente de partição aumenta com a concentração em amónia na água de lavagem, para um valor fixo de carbonato de amónia. Este padrão não é seguido pelo TNF, Figura 13, onde a influência da concentração de amónia só se regista para concentrações mais elevadas, 1,71 % (m/m), e com um efeito contrário, ou seja, piorando o processo de lavagem.

A Figura 12 fornece ainda informação complementar muito interessante ao evidenciar que na lavagem alcalina do DNF o

comportamento depende do nível de concentração da amónia utilizado, o que não se regista na Figura 13. Para uma concentração mássica de amónia na água de lavagem inferior a 0,5% (m/m) o efeito do ião comum é suprimido, e a eficiência de lavagem do DNF volta a ter um comportamento idêntico à lavagem apenas com amónia, ou seja, a sua extração aumenta com o aumento de carbonato de amónia na água de lavagem. Verifica-se também que um aumento da concentração de carbonato de amónia para além dos a 2% (m/m) não influi no coeficiente de partição, desde que a concentração em amónia seja inferior a 0,5 % (m/m), confirmado pela estabilização das curvas. Apesar da tendência crescente revelada na Figura 12 nos exemplos com concentração mássica de amónia inferior a 0,5 % (m/m), a carência de ião amónio no meio leva a que o coeficiente de partição K_{DNF} seja inferior a 100, o que se traduz numa eficiência de lavagem inferior a 90%. Pelo contrário, para valores de concentração de amónia superiores a 0,5% (m/m), cuja tendência é decrescente com o aumento do teor de carbonato de amónia, os valores de K_{DNF} são superiores a 150 nos três exemplos, revelando uma eficiência de extração deste composto superior a 90%.

Para além do padrão de variação do coeficiente de partição do TNF, a Figura 13 evidencia uma menor dependência deste parâmetro da composição da água de lavagem em amónia, que fora registada para o outro subproduto, o DNF. Por outro lado, o aumento da concentração de carbonato de amónia na água de lavagem, reflete-se numa maior variação da extração do TNF, representada pelo decréscimo do valor de K_{TNF} desde 55 até 20. Estes valores traduzem-se numa variação da eficiência de lavagem alcalina do trinitrofenol entre 83,5% e 62,4%.

A presente realização não é, naturalmente, de modo algum restrita às realizações descritas neste documento e uma pessoa

com conhecimentos médios da área poderá prever muitas possibilidades de modificação da mesma sem se afastar da ideia geral, tal como definido nas reivindicações.

Todas as realizações acima descritas são obviamente combináveis entre si. As seguintes reivindicações definem adicionalmente realizações preferenciais.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a remoção de compostos nitrofenólicos, nomeadamente dinitrofenol e/ou trinitrofenol, de uma corrente de produto que compreende mononitrobenzeno, com uma lavagem alcalina, de modo contínuo em contra-corrente, em sistema, de preferência multi-estágio, misturador/decantador caracterizado por a lavagem alcalina compreender os seguintes passos:

- um estágio de mistura de uma corrente que compreende um composto aromático nitrado com presença de nitrofenóis, com uma corrente que compreende uma solução alcalina com uma concentração de amónia até 0,5% (m/m);
- efectuar uma extração líquido-líquido da mistura resultante, com a recuperação da fase orgânica.

2. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a concentração de amónia na corrente alcalina variar entre 0,04%-0,49% (m/m).

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a concentração de amónia na corrente alcalina variar entre 0,2%-0,36% (m/m).

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por na mistura se controlar a concentração de carbonato de amónia gerada em situ até 6% (m/m).

5. Processo de acordo com a reivindicação anterior caracterizado por a concentração de carbonato de amónia gerada em situ variar entre 0,39%-3,83% (m/m), de preferência entre 0,5%-1,20% (m/m).

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a temperatura da lavagem alcalina variar entre 50°C-80°C.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a temperatura da lavagem alcalina variar entre 50°C-70°C, de preferência 55°C-65°C.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por compreender um segundo estágio de lavagem a qual mistura a corrente de produto que compreende mononitrobenzeno resultante do primeiro estágio, com uma corrente que compreende uma solução alcalina com uma concentração de amónia superior a 0,5% (m/m).

9. Processo de acordo com a reivindicação anterior, caracterizado por a concentração de amónia variar entre 1%-1,5% (m/m).

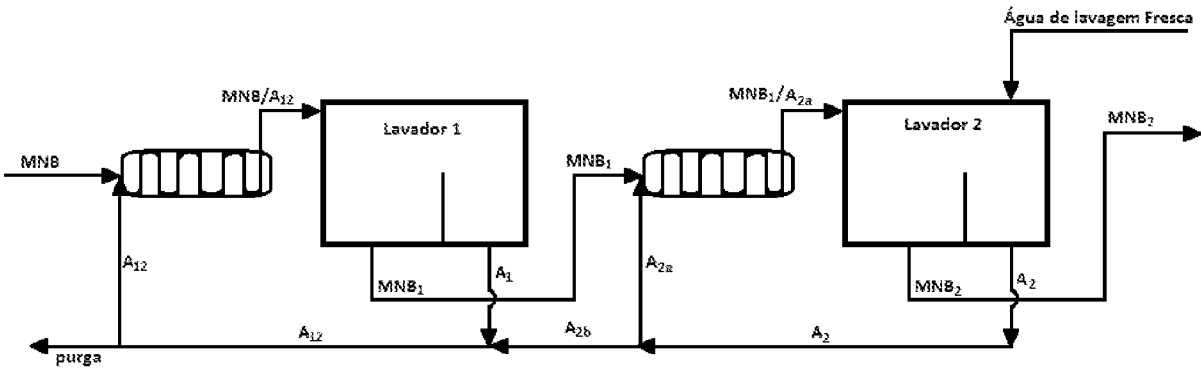


Figura 1

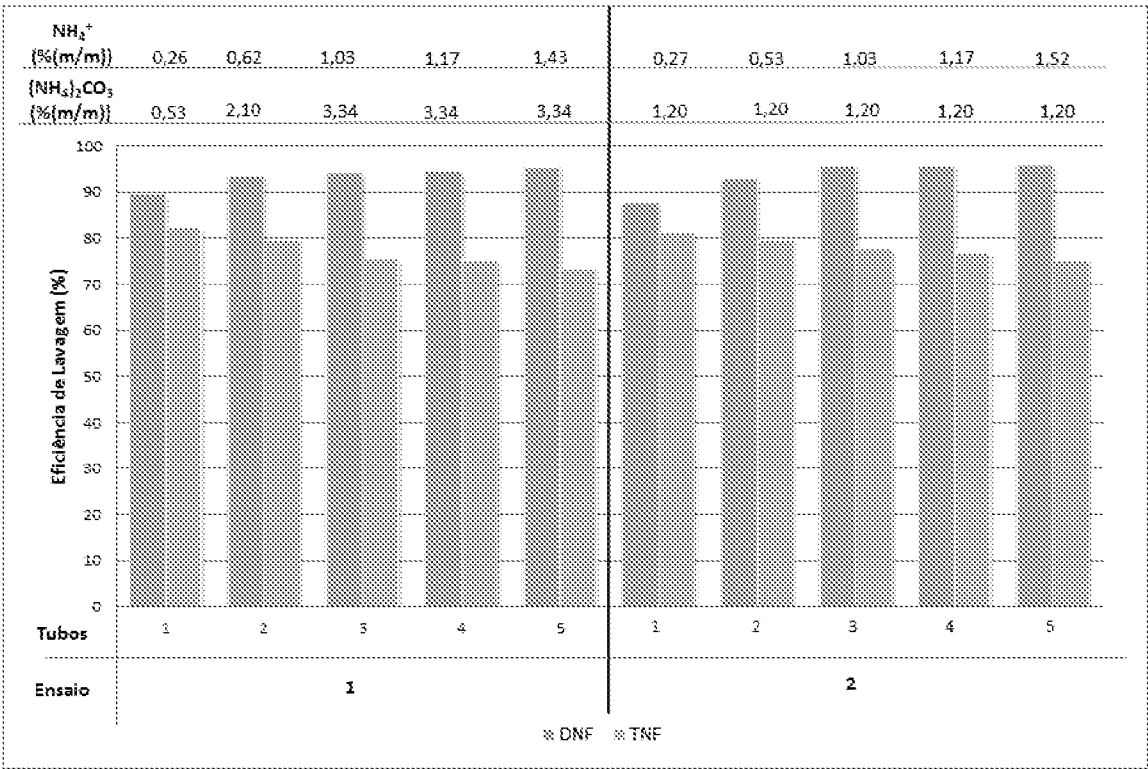


Figura 2

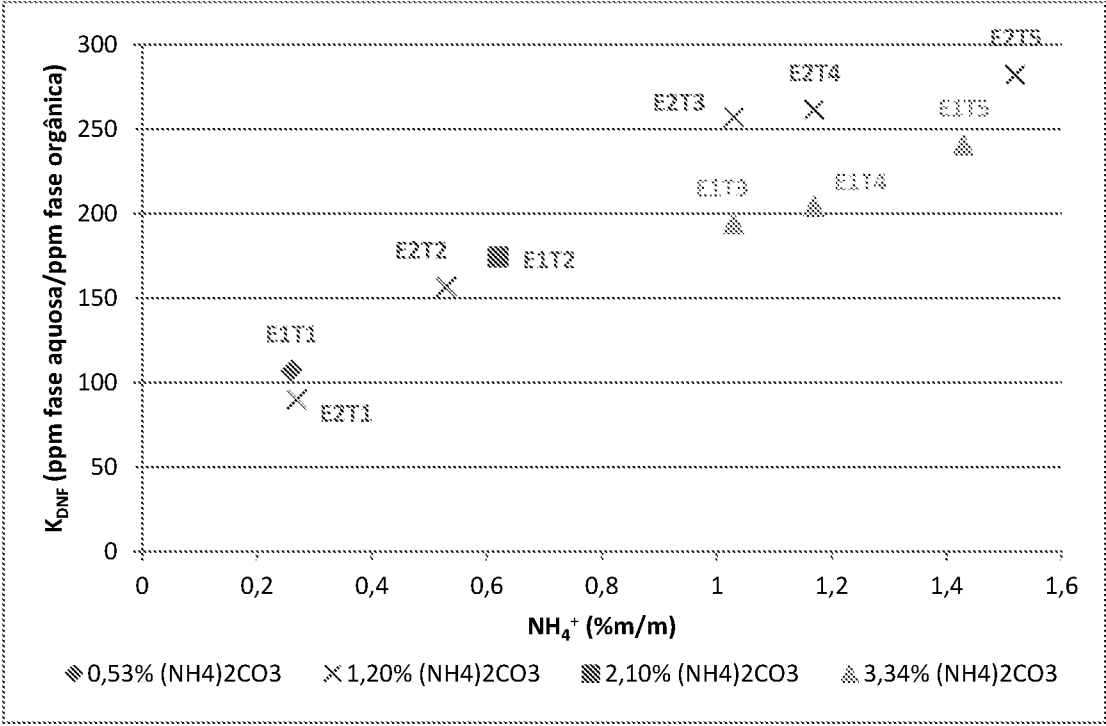


Figura 3

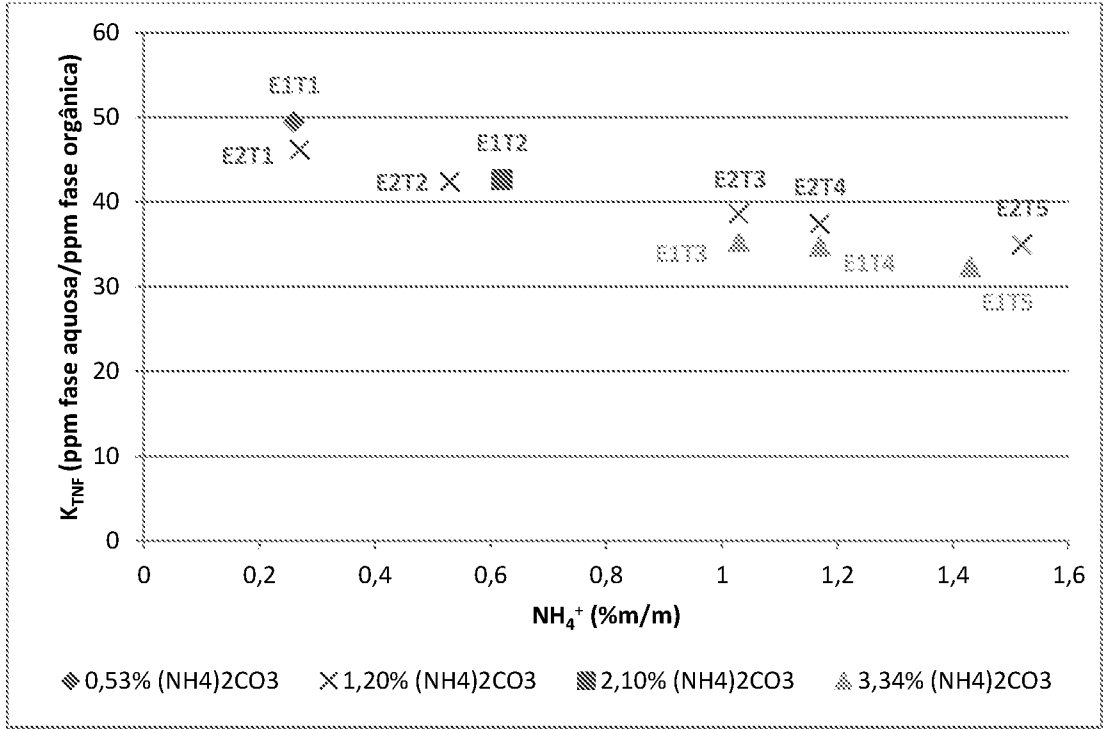


Figura 4

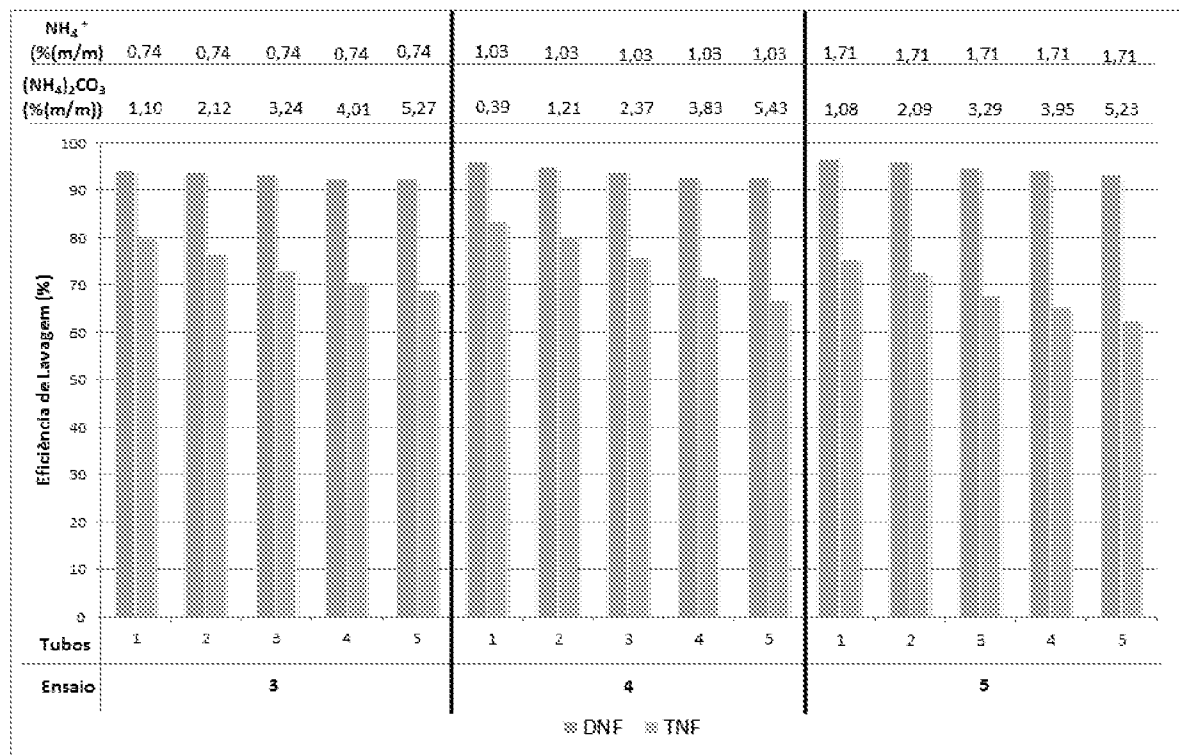


Figura 5

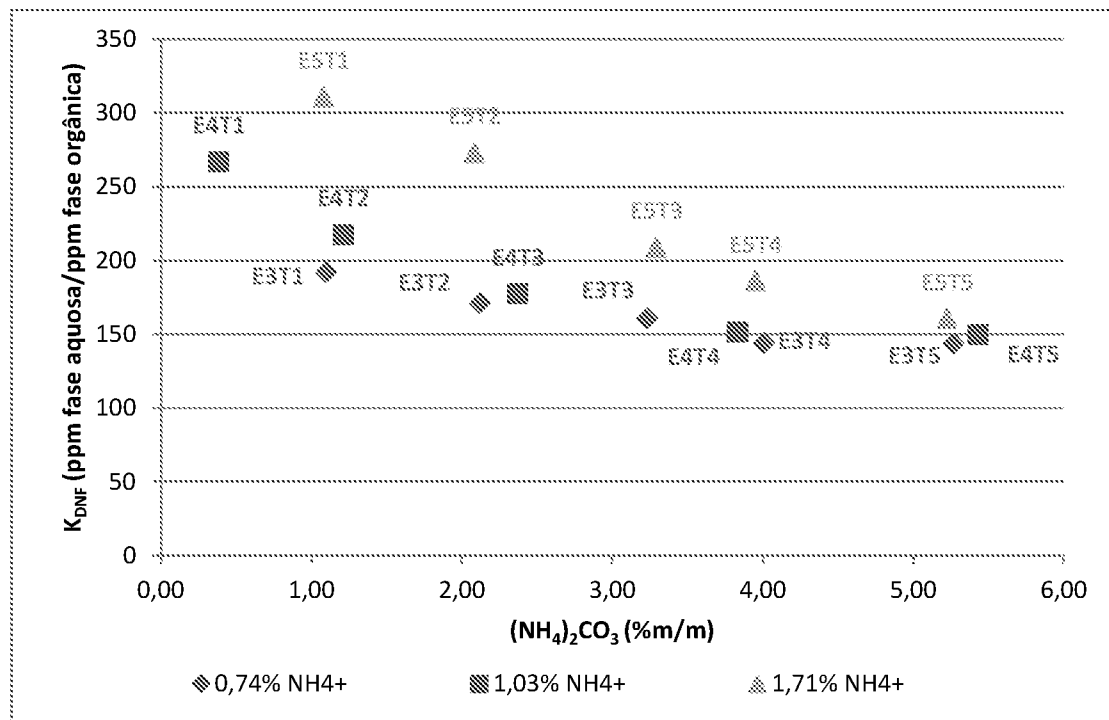


Figura 6

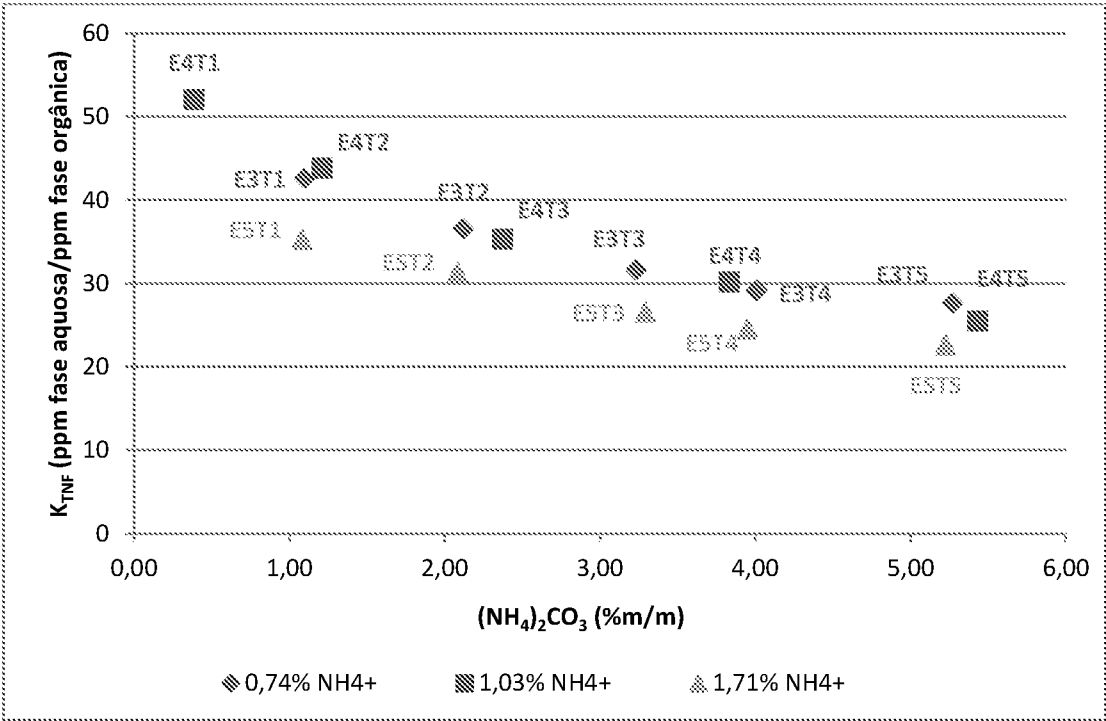


Figura 7

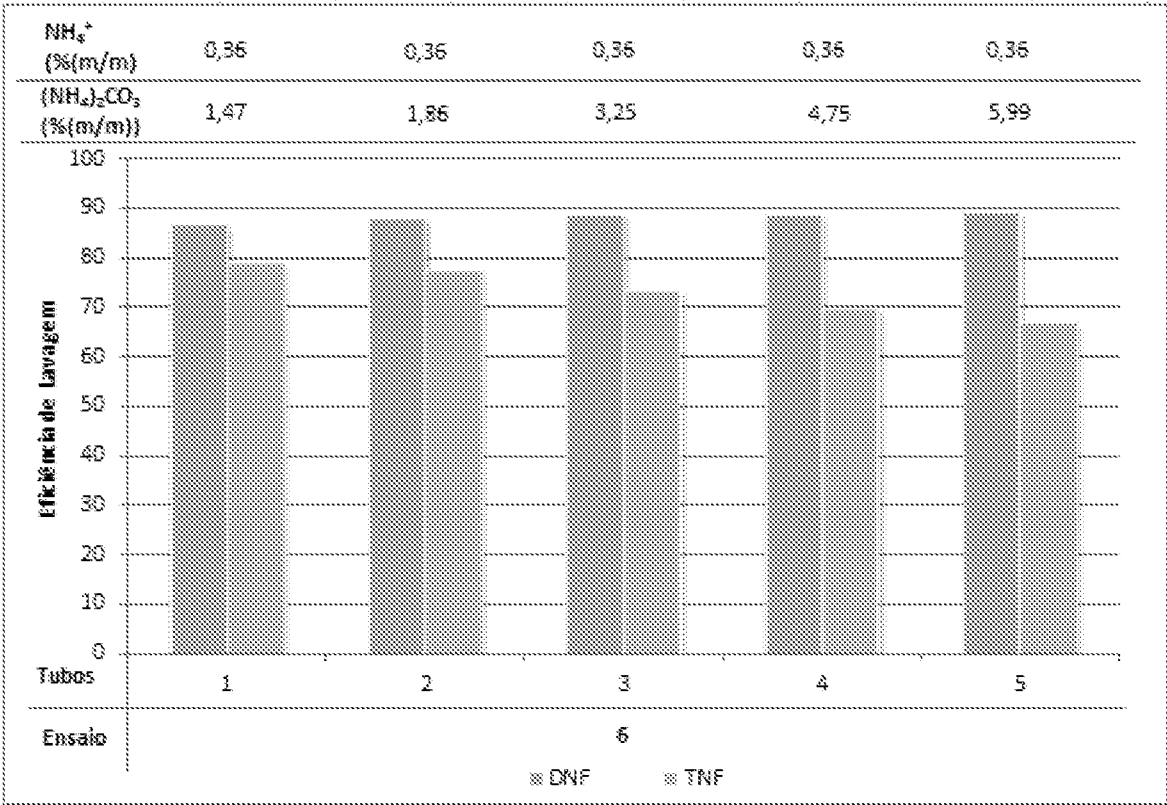


Figura 8

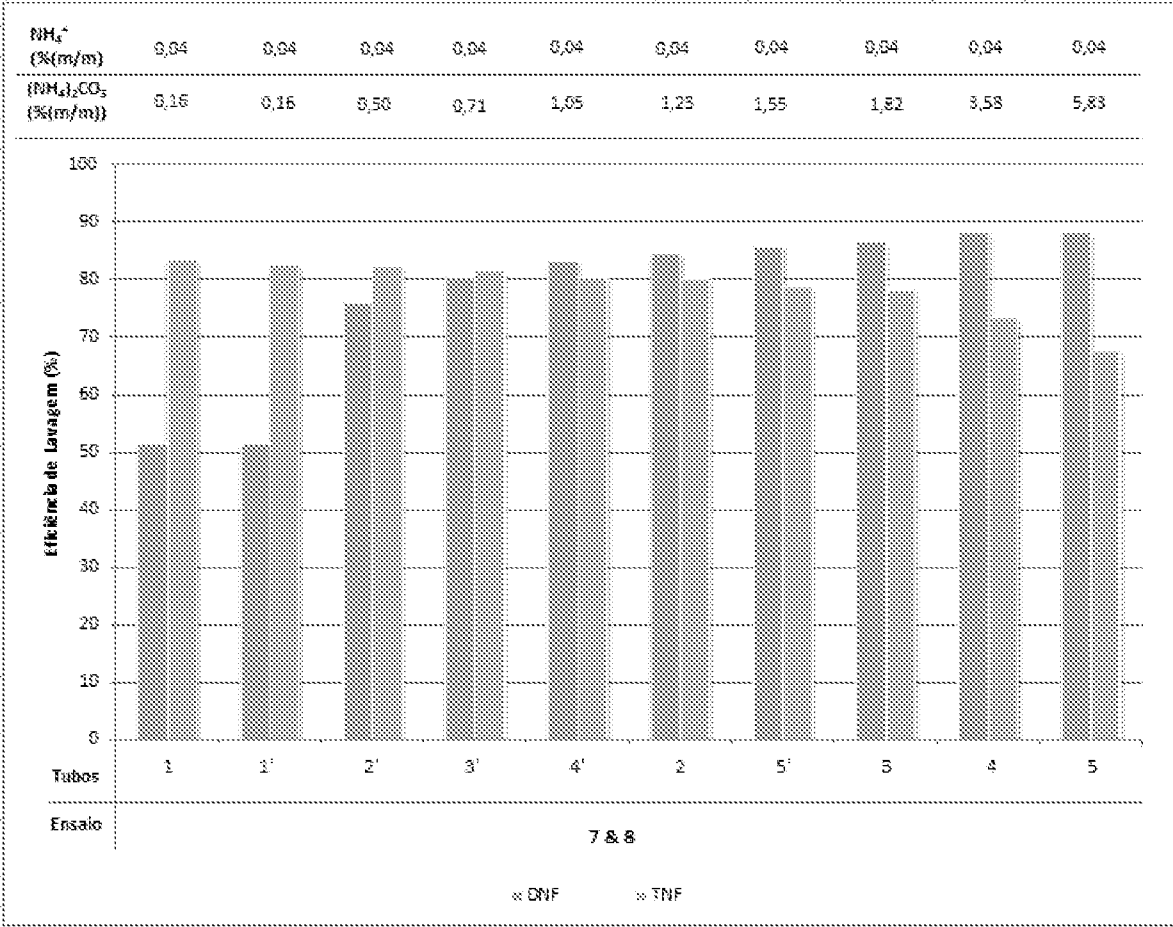


Figura 9

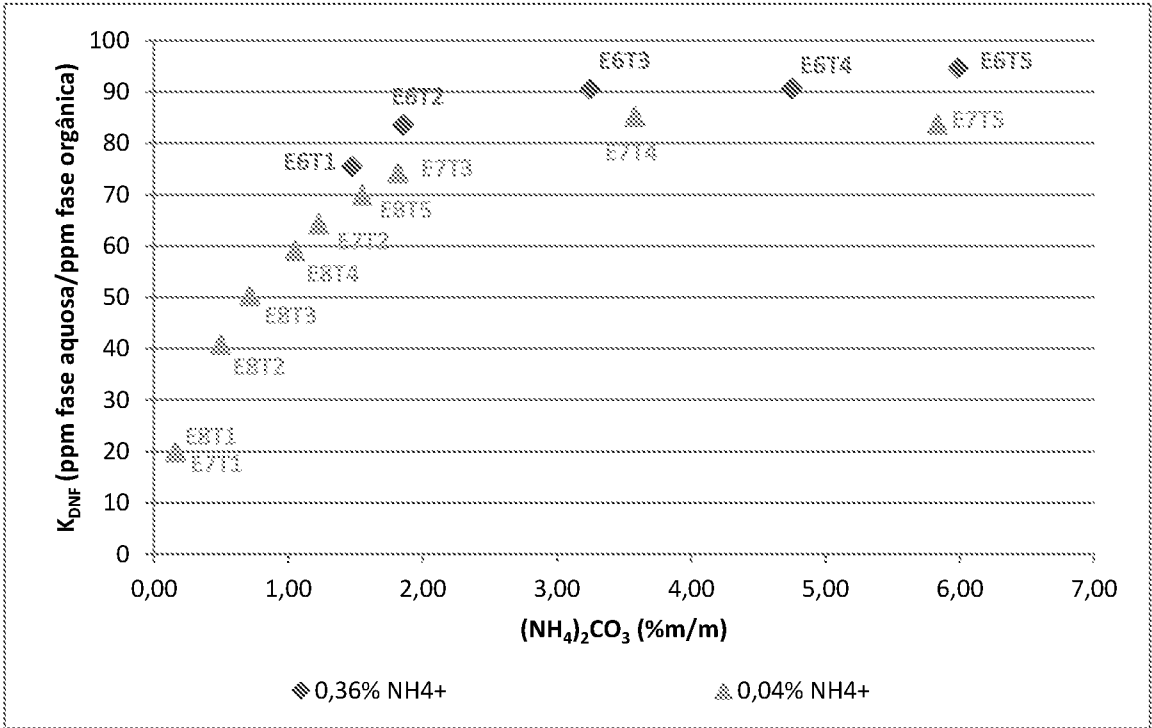


Figura 10

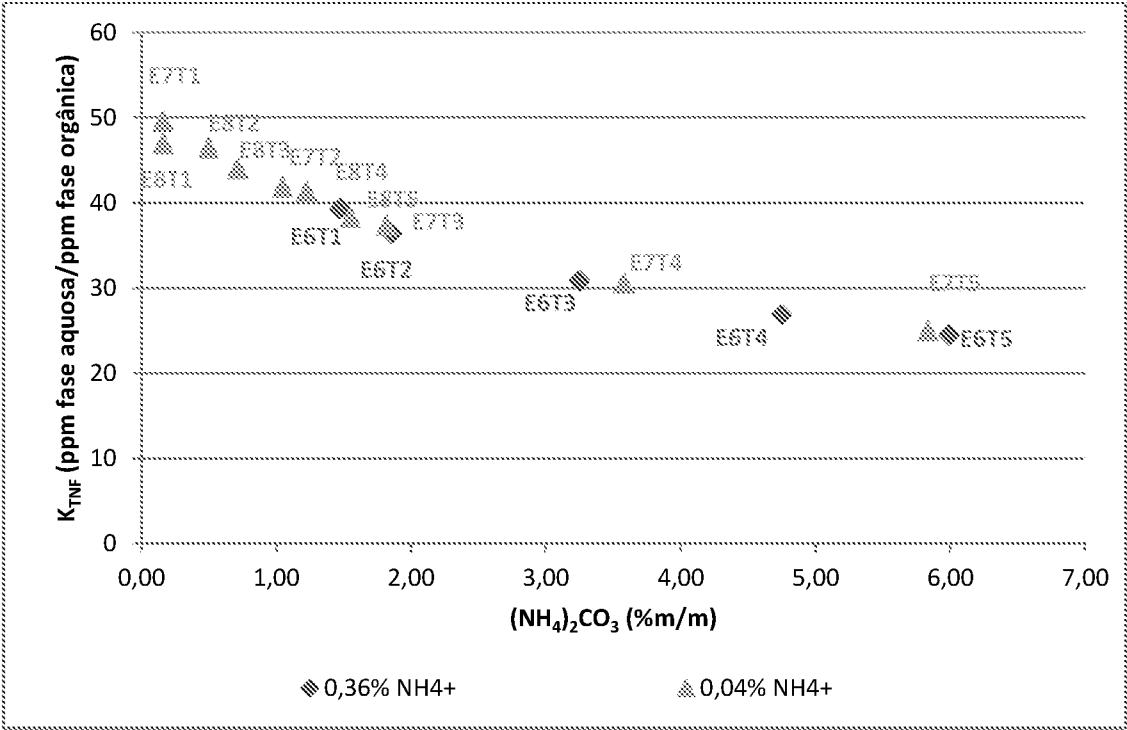


Figura 11

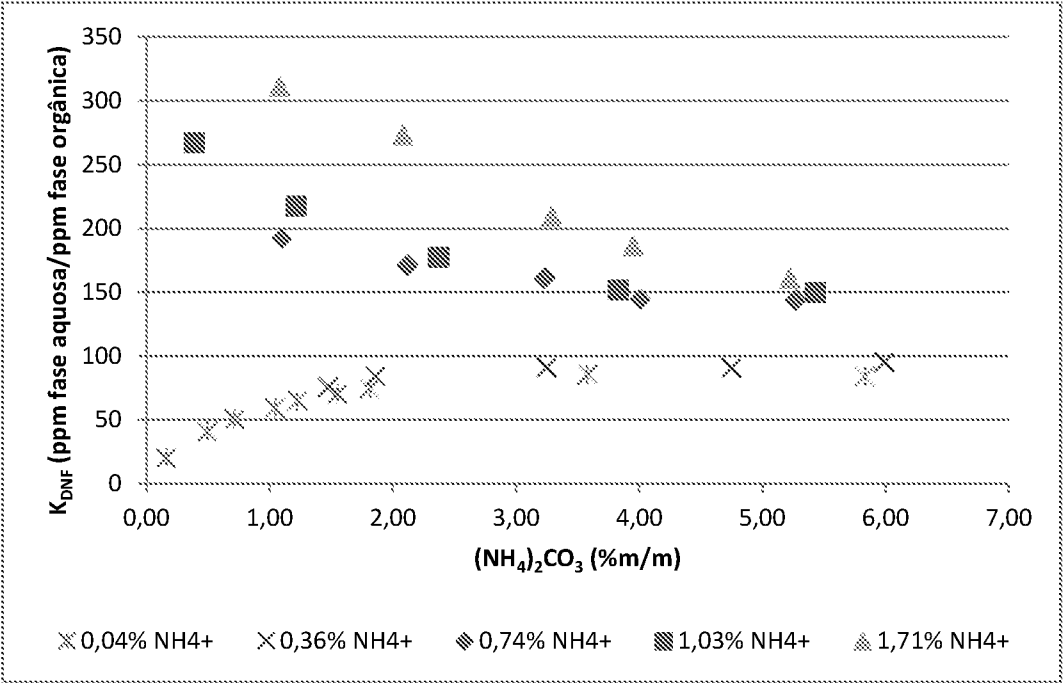


Figura 12

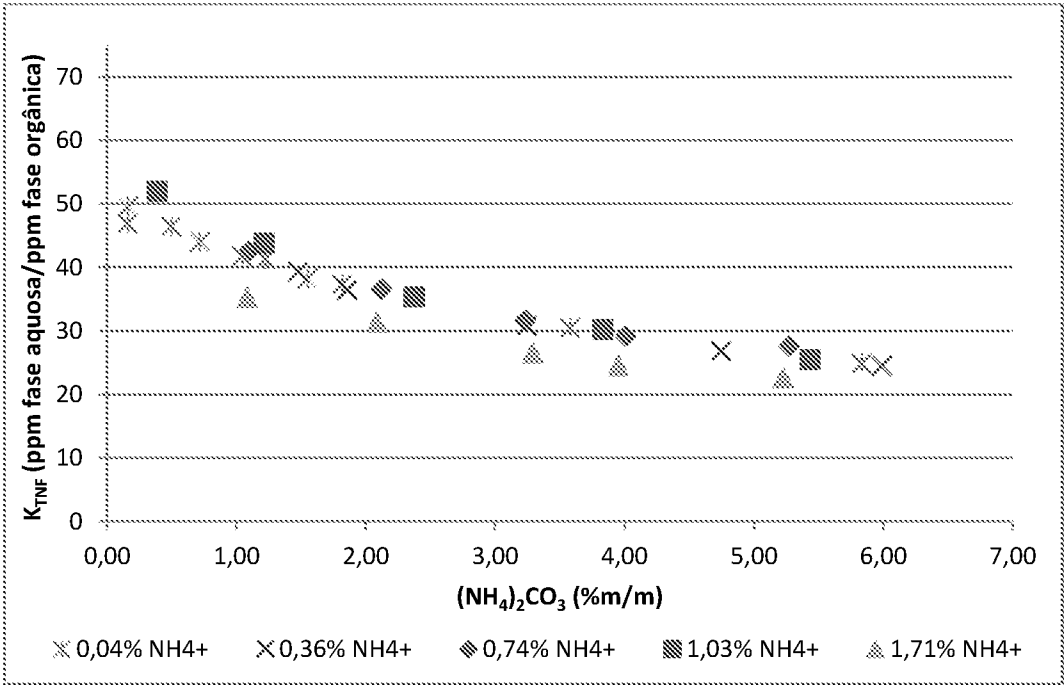


Figura 13