

P. G. n° 88.421

4.

ATOCHEM

"PROCESSO QUÍMICO DE DESTRUIÇÃO DE PRODUTOS  
ORGÂNICOS HALOGENADOS"

A presente invenção diz respeito a um processo químico de destruição de produtos orgânicos halogenados, e, mais particularmente, de produtos aromáticos clorados tais como, por exemplo, os PCB (policlorobifenilos) eventualmente misturados com produtos orgânicos não clorados.

Foi já sugerido na técnica anterior retirar os PCB contidos em óleos dielétricos de transformadores ou nos óleos de lubrificação mediante extração com metanol (patente de invenção norte-americana US 4387018). O metanol é em seguida separado dos PCB por destilação e depois reciclado. Este processo permite reduzir em 70 % a quantidade de PCB. A patente de invenção europeia EP 99951 propõe o tratamento de produtos semelhantes com sódio em dispersão de partículas superiores a 10  $\mu$ m. O pedido de patente de invenção europeia EP 107404 descreve o tratamento de um óleo de transformador que contém 652 ppm de PCB com sais de sódio de um polietilenoglicol. Estes processos têm o inconveniente de implicar separações e reciclagens ou manipulação de sódio. O pedido de patente de invenção europeia EP 21294 descreve a destruição das dioxinas, em particular dos anisoles clorados que contém 39,7 ppm de 2,3,7,8-tetracloedibenzeno-p-dioxina, fazendo reagir estes produtos sob pressão com metóxido de sódio em metanol a 160°C. Por outro lado, um artigo de Gyula Pfeifer e Terez Flora, publicado na

revista húngara "MAGY. KEM. FOLYOIRAT" 71 (8), 343-6 (1965) explica que o metóxido de sódio pode começar a decompor-se a uma temperatura compreendida entre 120 e 140°C. Descobriu-se agora um processo muito mais simples e mais eficaz.

A presente invenção diz respeito a um processo de destruição de produtos orgânicos halogenados, caracterizado por:

a) estes produtos serem postos em contacto com pelo menos um alcóxido de metal alcalino, durante o tempo necessário para transformar os halogéneos orgânicos em halogenetos inorgânicos,

b) a quantidade de alcóxido está em excesso em relação à estequiometria baseada na quantidade de halogéneo,

c) a temperatura é superior a 220°C.

A invenção diz respeito a todos os produtos halogenados, mas, mais particularmente, aos produtos que contêm carbonos arílicos substituídos por cloro e/ou bromo. Nesta família, estão por exemplo dioxinas cloradas ou bromadas, dibenzofuranos clorados ou bromados, (policloro)bifenilos, (polibromo)bifenilos, (polibromo)difeniléteres, (policloro)difeniléteres. Estes produtos podem ser puros ou misturados entre si ou misturados com produtos orgânicos não halogenados, por exemplo poliarilalcanos, óleos minerais.

Embora a invenção permita a destruição de qualquer produto halogenado, a sua aplicação é vantajosa para produtos que contêm menos de 1 % em peso de halogéneo, e, de preferência, menos de 1000 ppm.

Embora se possa empregar qualquer alcóxido derivado de um monoálcool, diol ou triol e de um metal alcalino, e entre

estes os métoxidos e alcóxido de glicol ou poliglicol, utilizam-se vantajosamente metóxido, etóxido, propóxido ou isopropóxido de sódio, lítio ou potássio ou uma mistura destes produtos, e, de preferência metóxido de sódio.

O alcóxido é adicionado vantajosamente aos produtos halogenados ou à mistura que contém os produtos halogenados. Utiliza-se o metóxido de sódio, de preferência em pó. Visto que a estequiometria é uma função alcóxido por átomo de halogéneo a eliminar, utilizando-se uma quantidade de alcóxido em excesso em relação a esta estequiometria. Obtém-se uma desalogenação muito boa utilizando um excesso de 5 a 10 vezes a estequiometria. Por exemplo, se uma mistura contiver PCB na proporção de 100 ppm expressas em cloro, utilizar-se-á uma quantidade de metóxido de sódio igual a 0,14%.

Não se sairia do âmbito da invenção se se adicionasse ao alcóxido outro produto capaz de transformar o cloro orgânico em cloreto inorgânico, por exemplo carbonato de sódio ou outro agente alcalino.

O contacto dos produtos orgânicos halogenetos com o alcóxido efectua-se vantajosamente com agitação, por exemplo num reactor agitado ou coluna guarnecida, ou qualquer outro dispositivo que permita uma agitação suficiente para que o alcóxido seja bem disperso e esteja em contacto com os produtos halogenados durante o tempo necessário para a sua destruição. A reacção pode ser efectuada em contínuo ou em descontínuo. A cinética de reacção aumenta com a temperatura. Pode utilizar-se uma temperatura compreendida entre 220 e 300°C, de preferência entre 250 e 290°C. Conforme as propriedades físicas dos produtos (tensão de vapor), opera-se à pressão atmosférica ou sob

uma pressão mais elevada. A duração da reacção é função das quantidades de halogéneo orgânico, da temperatura, da quantidade de alcóxido, das condições de agitação para se ter um bom contacto dos reagentes; está compreendida em geral entre 30 minutos e 10 horas.

A invenção é particularmente útil para destruir os produtos halogenados arílicos contidos numa mistura, por exemplo um líquido dieléctrico não halogenado ou um óleo mineral que contém PCB. Aplica-se a este produto que contém os PCB ou outros produtos clorados o processo da invenção, em seguida separam-se, por exemplo por destilação, os produtos halogenados inorgânicos dos outros produtos. Obtém-se assim um óleo mineral, um dieléctrico isento de cloro orgânico.

Para se estar seguro de fazer uma desalogenação tão completa quanto possível, utiliza-se um excesso de alcóxido. Quando se trata um fluído dieléctrico que contém algumas centenas de ppm de produtos clorados aromáticos no fim da reacção, obtém-se o dieléctrico, cloreto NaCl, os produtos de transformação dos produtos clorados aromáticos e o resto de alcóxido que não reagiu. É muito cómodo destilar esta mistura para recuperar o dieléctrico puro que já não contém cloro aromático. É prudente, quando o alcóxido for metóxido de sódio, não exceder tempos de permanência no aparelho a destilar de 12 horas a 295°C, para evitar uma decomposição do metóxido.

O processo da presente invenção utiliza-se também como complemento de um processo com carbonato de sódio. O carbonato de sódio é muito fácil de manipular, mas apenas permite retirar os halogéneos alifáticos e os halogéneos arílicos mais ins-

táveis.

O processo da invenção permite obter um produto com um teor de halogéneo arílico inferior a 10 ppm. A vantagem deste processo é que, embora seja aplicado a produtos que têm átomos de halogéneo pouco reactivos, não necessita do emprego de solventes. Quer isto dizer que basta adicionar um alcóxido, por exemplo em óleo que contém os PCB, sem ter a obrigação de adicionar, além do alcóxido, álcool correspondente ao alcóxido como na EP 21294. Este processo não exige, no fim do tratamento, antes de recuperar os produtos libertos dos halogéneos arílicos, uma separação prévia do excesso de alcóxido, em particular metóxido de sódio.

Outra vantagem do processo é que os subprodutos formados, por exemplo o cloreto NaCl, os produtos halogenados arílicos transformados pelo alcóxido e o resto de alcóxido que não reagiu, podem ser destruídos facilmente por incineração sem gerar produtos tóxicos.

Os exemplos que se seguem descrevem a invenção sem a limitar.

#### Exemplo 1

Tomam-se 1000 g de dibenziltolueno (DBT) que contém 300 ppm de cloro aromático sob a forma de monoclorobenziltolueno. Esta mistura é colocada num reactor que tem agitação rotativa, refrigerador ascendente e injector de azoto. Depois da passagem de uma corrente de azoto a 100°C, durante 15 minutos, adiciona-se 1% em peso (ou seja 10 g) de metóxido de sódio. O meio é aquecido a refluxo a 285°C, com agita

ção e passagem de azoto durante 3 horas. O produto é seguidamente destilado com aplicação progressiva de vazio até 2 mm de mercúrio, de maneira a não exceder 300°C no pé. O destilado obtido tem um teor total de cloro aromático de 3 ppm.

Para comparação, se se efectuar o tratamento do mesmo produto com o mesmo teor dos mesmos produtos clorados com carbonato de sódio, obtém-se um produto que tem um teor total de cloro aromático da ordem de 100 ppm.

#### Exemplo 2

Trata-se DBT como no exemplo 1, mas com  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{KOCH}_3$ ,  $\text{KOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{NaCCH}(\text{CH}_3)_2$ , nas condições do exemplo 1. Os resultados estão indicados no quadro.

#### Exemplo 3

a) Trata-se DBT que contém 1000 ppm de PCB durante 3 horas a 280°C com 1 % de metóxido de sódio. Obtém-se um produto que contém menos de 15 ppm de cloro.

b) Igual a a), excepto que o DBT contém 1000 ppm de tetraclorobenziltolueno.

Os resultados estão indicados no quadro.

#### Exemplo 4

a) Trata-se um óleo mineral que contém 1000 ppm de PCB durante 3 horas a 280°C com 1 % de  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . Obtém-se um produto que contém menos de 15 ppm de halogéneo.

b) Igual a a), excepto que o óleo mineral contém 1000 ppm

de octabromobifenilo.

Os resultados estão indicados no quadro.

Exemplo 5

Num reactor equipado com agitação rotativa, refrigerador e injector de azoto, colocam-se 1600 g de DBT e 32 g de metóxido de sódio. A massa é aquecida a refluxo (290°C) com passagem de azoto e agitação. A corrente de azoto é depois suprimida e a saída do refrigerador é ligada a uma cuba de água. Após tratamento durante 70 horas a 290°C, não se observa qualquer emanação gasosa. O meio reaccional, após arrefecimento e filtração, revela:

. que não se encontram produtos leves no filtrado, segundo a análise cromatográfica,

. que o espectro infravermelho do sólido após lavagem com monoclorobenzeno e com hexano, e secagem ao abrigo do ar (peso colhido = 95 % do peso de metóxido empregue) é exactamente o do metóxido de sódio.

Quadro

: Natureza do produto tratado :	: Alcóxio utilizado :	: Teor ponderal : : de halogéneo : : sobre o produ : : to tratado e : : destilado :
: <u>Exemplo 2</u> :	: :	: :
: DBT + 300 ppm de cloro sob : : a forma de monoclorobenzil : : tolueno :	: 1 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ONa : : 0,5 % CH <sub>3</sub> OK : : 0,5 % C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK : : 0,5 % (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHONa :	: < 15 ppm : : < 15 ppm : : < 15 ppm : : 37 ppm :
: <u>Exemplo 3</u> :	: :	: :
: BT 100 + 1000 ppm de PCB : : (6,5 cloros) :	: 1 % CH <sub>3</sub> ONa :	: < 15 ppm :
: BT 100 + 1000 ppm de tetra : : clorobenziltolueno :	: 1 % CH <sub>3</sub> ONa :	: < 15 ppm :
: <u>Exemplo 4</u> :	: :	: :
: Óleo mineral + 1000 ppm de : : PCB 6,5 cloros (*) :	: 1 % CH <sub>3</sub> ONa :	: < 15 ppm :
: Óleo mineral + 1000 ppm de : : octobromobifenilo (**) :	: 1 % CH <sub>3</sub> ONa :	: < 15 ppm :

(\*) Dosagem no resíduo de destilação de 580 ppm de cloro sob a forma de cloreto, relativamente à quantidade de óleo utilizada.

(\*\*) Dosagem no resíduo de destilação de 846 ppm de bromo sob a forma de brometo, relativamente à quantidade de óleo utilizada.

4-

Reivindicações

1.- Processo de destruição de produtos orgânicos halogenados, caracterizado pelo facto:

a) de estes produtos serem postos em contacto com pelo menos um alcoolato de metal alcalino durante o tempo necessário para transformar os halogéneos orgânicos em halogenetos inorgânicos,

b) a quantidade de alcoolato estar em excesso em relação à estequiometria baseada na quantidade de halogéneo,

c) a temperatura ser superior a 220°C.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o alcoolato ser escolhido entre metilato, etilato, propilato ou isopropilato de sódio, lítio ou potássio, e ser de preferência metilato de sódio.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2,

caracterizado pelo facto de os produtos orgânicos halogenados serem produtos que contêm átomos de carbono arílicos substituídos por átomos de cloro e/ou bromo.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de os produtos que contêm os átomos de carbono arílicos serem benziltoluenos ou trifenilmetanos ou os seus homólogos superiores.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de os produtos que contêm átomos de carbono arílicos serem PCB ou dioxinas ou dibenzofuranos.

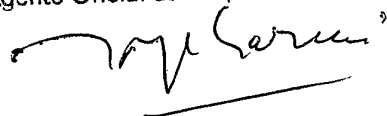
6.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de os produtos orgânicos halogenados de partida estarem sob a forma de mistura com outros produtos orgânicos.

7.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo facto de a temperatura estar compreendida entre 220° e 300°C, e, de preferência, entre 250° e 290°C.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de ser utilizado um alcoolato anidro sob a forma de pó,

Lisboa, 2 de Setembro de 1988

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



4.

R E S U M O

"Processo químico de destruição de produtos orgânicos halogenados"

Descreve-se um processo de destruição de produtos halogenados, e, mais particularmente, dos produtos aromáticos clorados ou dos óleos que contêm estes produtos, por exemplo fluidos dielétricos não clorados poluídos por PCB, que consiste em se submeterem estes produtos à acção de um alcoolato, e, de preferência, o metilato de sódio, a uma temperatura compreendida entre 250° e 290°C.

Lisboa, 2 de Setembro de 1988  
O Agente Oficial da Propriedade Industrial

