

(22) Data de pedido: 2012.08.07	(73) Titular(es): BASF SE	
(30) Prioridade(s): 2011.08.09 EP 11176904	67056 LUDWIGSHAFEN	DE
(43) Data de publicação do pedido: 2014.06.18	(72) Inventor(es): LEO DENISSEN	BE
(45) Data e BPI da concessão: 2015.07.08	BART VAN DE VOORDE	BE
194/2015	SAMUEL NETO	BE
	PETRA DECKERT	DE
	JULIA LESCHINSKI	BE
	(74) Mandatário: NUNO MIGUEL OLIVEIRA LOURENÇO	
	RUA CASTILHO, Nº 50 - 9º 1269-163 LISBOA	PT

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS RESULTANTES DO TRATAMENTO DE COMPOSTOS NITRADOS AROMÁTICOS BRUTOS**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE COMPOSTOS NITRADOS AROMÁTICOS BRUTOS, RESULTANTES DA NITRAÇÃO DE COMPOSTOS AROMÁTICOS, QUE COMPREENDE A REALIZAÇÃO, UMA SÓ VEZ OU VÁRIAS VEZES, DO SEGUINTE PASSO DE LAVAGEM (A): (A) FAZER COM QUE O COMPOSTO NITRADO AROMÁTICO BRUTO (N-EIN) ENTRE EM CONTACTO COM UMA FASE AQUOSA (W-RES) E SUBSEQUENTE SEPARAÇÃO DE FASES MEDIANTE A OBTENÇÃO DE UMA FASE ORGÂNICA (N-RES) E DE UMA FASE AQUOSA (W-RES), EM QUE NUM OU EM MAIS DOS PASSOS DE LAVAGEM (A) ESTÁ PRESENTE, PELO MENOS, UM DESEMULSIFICANTE (D).

RESUMO

"PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS RESULTANTES DO TRATAMENTO DE COMPOSTOS NITRADOS AROMÁTICOS BRUTOS"

A presente invenção diz respeito a um processo para a purificação de compostos nitrados aromáticos brutos, resultantes da nitração de compostos aromáticos, que compreende a realização, uma só vez ou várias vezes, do seguinte passo de lavagem (a): (a) fazer com que o composto nitrado aromático bruto (N-ein) entre em contacto com uma fase aquosa (W-res) e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica (N-res) e de uma fase aquosa (W-res), em que num ou em mais dos passos de lavagem (a) está presente, pelo menos, um desemulsificante (D).

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PURIFICAÇÃO DE ÁGUAS RESIDUAIS RESULTANTES DO TRATAMENTO DE COMPOSTOS NITRADOS AROMÁTICOS BRUTOS"

A presente invenção diz respeito a um processo para a purificação de compostos nitrados aromáticos brutos, resultantes da nitração de compostos aromáticos, que compreende a realização, uma só vez ou várias vezes, do seguinte passo de lavagem (a):

- (a) fazer com que o composto nitrado aromático bruto (N-ein) entre em contacto com uma fase aquosa (W-ein) e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica (N-res) e de uma fase aquosa (W-res), em que num ou em mais dos passos de lavagem (a) está presente, pelo menos, um desemulsificante (D) que é um composto anfifílico.

Regra geral, os compostos nitrados aromáticos, em particular o mononitrobenzeno, são produzidos em processos comerciais por nitração direta do benzeno com uma mistura de ácido nítrico e de ácido sulfúrico, o ácido sulfonítrico, como é chamado. Esta reação é uma reação de duas fases, cuja velocidade da reação é determinada pela transferência de massa entre as fases e pela cinética química. De particular importância industrial são processos contínuos, em que a ocorrência da reação adiabática se tornou particularmente importante nos últimos tempos.

O produto da reação (produto em bruto) obtido da nitração do composto de origem aromático, e especialmente do mononitrobenzeno, surge inicialmente como uma mistura de duas fases, em que a fase orgânica, além do composto nitrado orgânico, compreende ainda outros subprodutos orgânicos e substâncias iniciais orgânicas que não reagiram. A fase aquosa

inclui não só os constituintes orgânicos, como, por exemplo, o mononitrobenzeno e o benzeno, mas também naturalmente ácido sulfonítrico não consumido. De acordo com o estado da técnica, regra geral a fase aquosa ácida é concentrada num concentrador de ácido (concentração de ácido sulfúrico, SAC), após o que é novamente alimentada à reação de nitração.

A fase orgânica obtida a partir da nitração, de ora em diante referida como composto nitrado aromático bruto (N-ein), está contaminada tanto com constituintes secundários orgânicos, como, por exemplo, o dinitrobenzeno, o benzeno, os nitrofenóis, quanto com ácido sulfonítrico, e requer um tratamento com várias passos, que tem de cumprir requisitos exigentes no que diz respeito a custos de energia e do processo, ao rendimento e à purificação de fluxos de resíduos de pontos de vista ambientais. Do estado da técnica são conhecidos tratamentos de compostos nitrados aromáticos brutos.

Tipicamente, à separação do composto nitrado aromático bruto, e, em especial, de mononitrobenzeno, resultantes da fase aquosa ácida, segue-se, pelo menos, um processo de lavagem do composto nitrado aromático bruto com água ou com uma solução aquosa. A fase aquosa que resulta do procedimento de lavagem mencionado anteriormente (e em seguida referida como águas residuais), além de compreender água e sais, compreende ainda compostos orgânicos tais como mononitrobenzeno, dinitrobenzeno, nitrofenóis (fenóis mono- e polinitrados) e benzeno.

O empobrecimento necessário dos constituintes orgânicos indesejáveis de águas residuais antes da sua descarga para um tratamento biológico de águas residuais (ETAR) representa uma parte significativa dos custos de investimento relacionados com

a instalação de equipamentos para a produção de compostos nitrados aromáticos.

O documento EP 1 593 654 A1 descreve um processo para o tratamento de águas residuais alcalinas, resultantes da lavagem de nitrobenzeno bruto, em que o nitrobenzeno bruto é produzido por nitratação adiabática do benzeno com ácido sulfonítrico, sendo, em seguida, submetido a uma lavagem com ácido, e, em seguida, a uma lavagem alcalina, em que se obtém uma água residual alcalina que contém benzeno em concentrações compreendidas entre as 100 e as 3000 ppm e nitrobenzeno em concentrações compreendidas entre as 1000 e as 10.000 ppm. Em seguida, da água residual alcalina é separado benzeno e/ou nitrobenzeno não dissolvido presente na água residual, e, opcionalmente, em seguida é removido benzeno e/ou nitrobenzeno residual por meio de extração. Subsequentemente, a água residual alcalina é aquecida em condições de sobrepressão, perante exclusão de oxigénio, a temperaturas de 150 a 500° C. No entanto, as águas residuais ácidas de acordo com o estado da técnica são desvantajosas, dado o facto de exigirem mais tratamento. Regra geral, contêm constituintes que têm de ser removidos antes da sua descarga para um tratamento biológico de águas residuais, o que implica despesas adicionais. Além disso, as águas residuais ácidas dão muitas vezes azo a problemas de corrosão nos passos de purificação subsequentes, que só podem ser eliminados com um esforço técnico adicional.

De acordo com o estado da técnica, as águas residuais obtidas contêm também, em todos os passos, nitrofenolatos ou nitrofenóis, de modo que todas as águas residuais têm de ser conduzidas a uma decomposição termolítica complexa e cara. Assim sendo, é desejável disponibilizar um processo para a purificação de compostos nitrados aromáticos brutos que, no

máximo, conduza uma parte das águas residuais a um tratamento termolítico da água.

A separação dos constituintes orgânicos das águas residuais pode ser realizada, por exemplo por uma extração com benzeno, eventualmente compreendendo vários passos. Um método já conhecido é a extração, eventualmente em várias passos, dos constituintes orgânicos com vapor de água, em que, de modo especial, são removidas impurezas orgânicas de fácil ebulição, a que se segue a decomposição termolítica ou oxidativa de constituintes orgânicos ainda presentes nas águas residuais resultantes.

Assim, o documento EP 0 953 546 A2 divulga um processo para a degradação de compostos nitrados aromáticos em águas residuais por aquecimento das águas residuais a temperaturas compreendidas entre os 150 e os 350° C em condições de pressão compreendida entre os 10 e os 300 bar. O documento EP 0 953 546 A2 explica que as águas residuais tratadas desta forma podem ser purificadas biologicamente.

Através da decomposição de compostos nitrados em águas residuais aquosas de acordo com o estado da técnica, obtém-se, no entanto, amoníaco, o que tem um efeito desvantajoso nas estações de tratamento biológico de águas residuais. Águas residuais contendo NH_3 alimentadas a um tratamento biológico de águas residuais têm de começar por ser submetidas a uma nitrificação. Por nitrificação designa-se a oxidação bacteriana de amoníaco (NH_3) de modo a se converter em nitrato (NO_3^-). Ela consiste em dois subprocessos interligados: na primeira parte da nitrificação, o amoníaco é oxidado, convertendo-se em nitrito, que é oxidado no segundo processo parcial de modo a se converter em nitrato. A nitrificação está associada a uma produção de ácido (formação de H^+), sofrendo

o valor de pH uma redução quando o ácido gerado não é neutralizado, por exemplo através da reação com carbonato de cálcio (CaCO_3). O ácido formado sobrecarrega a capacidade de tampão da água e pode acidificar a água ou o solo. Como os microrganismos nitrificantes só registam metabolismo em gamas neutras a ligeiramente alcalinas, através da acidificação é possível evitar a conversão completa do amónio/amoníaco tóxico para os peixes em estações de tratamento biológico de águas residuais (autoinibição).

Em seguida, num passo ulterior de tratamento biológico das águas residuais o nitrato formado é então submetido a uma desnitrificação com a formação de N_2 . Por desnitrificação entende-se a conversão do azoto ligado ao nitrato (NO_3^-) em azoto molecular (N_2) por determinadas bactérias heterotróficas e algumas bactérias autotróficas, as quais são de ora em diante designadas por bactérias desnitrificadoras.

Consequentemente, as águas residuais resultantes de acordo com o estado da técnica só podem ser alimentadas ao tratamento biológico das águas residuais depois de um tratamento complicado para remover todos os nitrofenóis das águas residuais.

Além disso, os passos de lavagem conhecidos do estado da técnica não são satisfatórios: a separação de fases não tem lugar de forma suficientemente rápida e/ou não ocorre totalmente, de modo que na fase respetiva permanecem constituintes indesejáveis.

O documento W02011/021057 divulga um processo para a purificação de compostos nitrados aromáticos brutos, resultantes da nitração de compostos aromáticos, que compreende

a realização, uma só vez ou várias vezes, do seguinte passo de lavagem (a):

(a) fazer com que o composto nitrado aromático bruto entre em contacto com uma fase aquosa e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica e de uma fase aquosa, em que num ou em mais dos passos de lavagem (a) está presente, pelo menos, um desemulsificante (D), que é um ácido inorgânico. O objeto da presente invenção foi o de proporcionar um processo para a purificação de produtos brutos resultantes da nitração de compostos aromáticos, que não apresente as desvantagens acima mencionadas, ou que as apresente apenas em menor grau. Em particular, os passos de lavagem devem ser realizados da forma o mais rápida possível. A separação das fases deverá ser tão completa quanto possível no tempo definido.

Além disso, o método também deverá produzir, pelo menos parcialmente, águas residuais que, eventualmente após a extração e a remoção opcional de amoníaco, possam ser directamente alimentadas a um tratamento biológico de águas residuais, e, nomeadamente, mediante a omissão de um tratamento térmico e/ou oxidativo. A quantidade total de águas residuais produzida deverá ser tão reduzida quanto possível.

Os objetos acima mencionados são alcançados através do processo concebido de acordo com a presente invenção. Formas de realização preferenciais são descritas nas reivindicações e na descrição que se segue. As combinações de formas de realização preferenciais não se afastam do âmbito da presente invenção, de modo especial no que diz respeito a combinações de formas de realização preferenciais dos diferentes passos do processo concebido de acordo com a presente invenção.

De acordo com a presente invenção, o processo compreende a realização, uma só vez ou várias vezes, do seguinte passo de lavagem (a):

- (a) fazer com que o composto nitrado aromático bruto (N-ein) entre em contacto com uma fase aquosa (W-ein) e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica (N-res) e de uma fase aquosa (W-res), em que num ou em mais dos passos de lavagem (a) está presente, pelo menos, um desemulsificante (D) que é um composto anfifílico.

No contexto da presente invenção, o conceito "lavagem" ou "passo de lavagem" significa a colocação em contacto de uma fase orgânica com uma fase aquosa, em que, pelo menos, um constituinte da fase orgânica é transferido, pelo menos parcialmente, para a fase aquosa, incluindo a separação de fases subsequente. A lavagem de fases orgânicas e a subsequente separação das fases são do conhecimento dos peritos nesta matéria e podem ser levadas a cabo em aparelhos já conhecidos, como, por exemplo, em unidades de mistura e de separação (unidade de mistura seguida de uma unidade de separação) ou em extratores, como, por exemplo, colunas de extração.

Por realização várias vezes (sinónimo: realização em vários passos) entende-se que cada passo sucessivo na fase aquosa utilizada (W-ein) difere do passo anterior. Além disso, também é possível realizar cada um dos passos num só passo ou em vários subpassos (repetições). Por realização de um passo em vários subpassos entende-se que a sequência colocação em contacto - separação de fases tem lugar várias vezes com uma fase aquosa como, por exemplo, W1-ein. Neste contexto é dada preferência a que a fase aquosa utilizada seja conduzida em contracorrente em relação ao fluxo do composto nitrado aromático bruto N-ein,

ou seja, quando a realização tem lugar em dois subpassos, a fase aquosa resultante no segundo subpasso é colocada em contacto com o composto nitrado aromático bruto N1-ein utilizado no primeiro subpasso. Isto é explicado mais adiante de forma mais pormenorizada.

Numa execução várias vezes do passo de lavagem (a), que a que é dada preferência, estes passos são de ora em diante referenciadas, de acordo com a sequência, como passos de lavagem (a1), (a2), etc. O passo de lavagem que compreende a colocação em contacto do composto nitrado aromático bruto (N-ein) com uma fase aquosa (W-res) e a subsequente separação de fases mediante obtenção de uma fase orgânica (N-res) e de uma fase aquosa (W-res) é correspondentemente realizado mais do que uma vez; as respectivas fases são assim denominadas W1-ein, W2-ein, W1-res, W2-res, N1-ein, N2-ein, N2-ein, N2-res, etc.

De acordo com a presente invenção está presente em, pelo menos, um passo de lavagem (a), pelo menos, um desemulsificante. Em caso de uma realização em dois passos, isto significa que no passo (a1) ou no passo (a2), ou em ambos os passos (a1) e (a2), está presente, pelo menos, um desemulsificante (D).

Se for usado um desemulsificante (D) em vários passos, como, por exemplo, no passo (a1) e no passo (a2), nesse caso esses desemulsificantes podem ser iguais ou podem ser diferentes. De preferência, no caso de uma realização com várias passos, e, de modo especial, numa realização em dois passos, no passo (a1) é utilizado o mesmo ou os mesmos desemulsificantes que no passo (a2).

No âmbito da presente invenção, o conceito "desemulsificante" é utilizado como sinónimo de "agente de separação de fases",

e indica uma substância coadjuvante que acelera a separação da fase orgânica e da fase aquosa e/ou que melhora a qualidade da separação de fases. Sem se pretender ficar limitado, existe a noção de que os desemulsificantes atuam como substância tensioativa e, dessa forma, influenciam a velocidade de formação de uma área de interface modificada, ou seja, reduzida, entre as fases aquosa e orgânica. De acordo com o estado da técnica, os desemulsificantes também são referidos na arte como separadores da emulsão ou como agentes de separação da emulsão. Embora, em princípio, os desemulsificantes conhecidas do estado da técnica também possam ser tidos em consideração para a presente invenção, isto não significa que as fases aquosas e as fases orgânicas formem uma emulsão (estável) em todos os casos.

A expressão "na presença de, pelo menos, um desemulsificante" significa que está presente, pelo menos, um desemulsificante em, pelo menos, um subpasso de cada passo, por exemplo, do passo (a1) e/ou do passo (a2). É dada preferência a que o desemulsificante, durante a mistura da fase orgânica (N-ein) e da fase aquosa (W-ein) esteja presente no respetivo passo, uma vez que, desta forma, é possível definir uma boa distribuição na área de interface entre as duas fases. Se no passo respetivo, isto é, no subpasso respetivo (colocação em contacto-separação de fases) for utilizado um aparelho de mistura e, em seguida, um aparelho de separação de fases, isto significa, por consequência, e de preferência, que a adição do desemulsificante ou dos desemulsificantes deverá ter lugar no aparelho de mistura, uma vez que o aparelho de separação de fases, por si só, não assegura uma mistura suficiente.

Como desemulsificante (D) são utilizados compostos anfifílicos. Compostos anfifílicos são compostos que têm, pelo

menos, uma porção molecular hidrófila e, pelo menos, uma porção molecular hidrófoba, em que uma porção pode ser um grupo funcional, um comonómero, um grupo terminal ou um bloco de um copolímero em bloco. Os compostos anfifílicos correspondentes são conhecidos dos peritos na matéria. Os desemulsificantes adequados (D) podem ter diferentes modos de operação. Em particular, os desemulsificantes (D) podem estabilizar a direção de dispersão inversa, alterar as propriedades de utilização de sólidos, ou deslocar da área de interface outros compostos, que atuam como emulsionantes, mas que se caracterizam por um efeito menos estabilizador do que estes. No âmbito da presente invenção, os desemulsificantes (D) são, de preferência, usados numa quantidade compreendida entre as 0,1 e as 1000 ppm, e, em particular, compreendida entre 1 e as 200 ppm, e, a que é dada especial preferência, compreendida entre 1 e as 100 ppm, e, a que é dada maior preferência, compreendida entre as 2 e as 60 ppm, sempre com base na quantidade em peso total da fase aquosa empregue no respetivo passo. No caso de uma realização em dois passos, a quantidade do desemulsificante em ppm refere-se à quantidade em peso W1-ein e/ou W2-ein. Neste caso, a quantidade em peso do desemulsificante é aqui considerada adicionalmente à quantidade em peso total da fase aquosa utilizada W-ein.

É dada preferência a copolímeros anfifílicos aniónicos como desemulsificantes (D). O teor de unidades de monómeros que contêm grupos aniónicos está, de preferência, compreendido entre os 0,1 e os 5 % do peso com base na quantidade em peso do copolímero. Os grupos aniónicos utilizados são, de preferência, grupos carboxilatos.

Particularmente preferidos são os desemulsificantes (D) que são substancialmente solúveis em água, e, em particular, os que são

solúveis em água. Os desemulsificantes (D) são substancialmente solúveis em água ou se forem completamente solúveis em água, ou se, perante uma percentagem de peso de 10 %, apresentarem uma turvação no máximo mínima em água destilada. Através da utilização de desemulsificantes solúveis em água é impedido que eles penetrem no produto. Em vez disso, e no contexto do processo concebido de acordo com a presente invenção, os desemulsificantes são então separados com a fase aquosa. Os copolímeros anfifílicos aniónicos preferidos têm um peso molecular numérico médio compreendido entre os 5.000 e os 20.000 g/mol. Os copolímeros anfifílicos aniónicos a que é dada preferência caracterizam-se, além disso, por um valor K de acordo com a norma ISO 1628-1 (1 % do peso de sólidos em água destilada) compreendido entre 25 e 50.

Os copolímeros anfifílicos aniónicos correspondentes são conhecidos dos peritos na matéria. Eles podem ser obtidos, de modo especial, através da copolimerização do ácido acrílico e/ou ácido maleico com unidades de monómero hidrofílicas, como, por exemplo, monómeros de vinilo ou olefinas.

A seleção de desemulsificantes (D) adequados é feita pelo perito na matéria com base no seguinte perfil de propriedades: os desemulsificantes adequados são eficazes em concentrações baixas, especialmente na gama compreendida entre 1 e as 100 ppm; eles são quimicamente inertes; eles não interferem com o produto, por exemplo, por não serem relevantes para águas residuais, ou por não chegarem a essas águas.

Os copolímeros que contêm unidades de ácido maleico, em particular copolímeros à base de ácido maleico e de, pelo menos, uma olefina, são os particularmente preferidos como desemulsificantes (D).

O presente processo é particularmente adequado para o tratamento de águas residuais que resultem da purificação de mononitrobenzeno bruto, o qual foi obtido por nitração do benzeno. Por esta razão, o processo será explicado, a título de exemplo, tomando por base este tipo de purificação particular. No entanto, os peritos na matéria podem transpor as formas de realização atrás referidas, sem dificuldades, para outros compostos iniciais aromáticos para além do benzeno, e, nomeadamente, para outros produtos para além do mononitrobenzeno.

Os compostos nitrados aromáticos brutos que podem ser purificados com o processo concebido de acordo com a presente invenção, são, de preferência, oriundos de instalações de nitração para a nitração de compostos aromáticos, como, por exemplo, instalações de produção de nitrobenzeno, instalações de produção de dinitrotolueno e instalações de produção de nitrotolueno e de nitroxileno. É dada preferência a que o composto nitrado aromático bruto seja mononitrobenzeno bruto, o qual é obtido através da nitração do benzeno.

A nitração de compostos iniciais aromáticos (e, particularmente, de benzeno) para darem origem a compostos nitrados aromáticos (particularmente mononitrobenzeno) pode ser levada a cabo com os processos conhecidos do estado da técnica. Os métodos adequados são descritos, por exemplo, no documento EP 043 6 443 A2 e na "Encyclopedia of Chemical Technology" (Enciclopédia de Tecnologia Química) de Kirk-Othmer, "Nitrobenzene and Nitrotoluenes" (Nitrobenzeno e Nitrotoluenos), publicada online no dia 14.10.2005.

Depois de os produtos líquidos terem deixado o reator de nitração, começa por ser levada a cabo uma separação de fases,

na qual é obtida uma fase orgânica, que contém principalmente mononitrobenzeno, benzeno que não reagiu e vestígios de constituintes secundários orgânicos, em particular nitrofenóis. A fase aquosa compreende, essencialmente, água e ácido sulfúrico. Após a separação da água da reação, a fase aquosa volta geralmente a ser novamente conduzida ao processo, enquanto a fase orgânica do produto de valor (o composto nitrado aromático bruto) é tratada de acordo com a presente invenção. Isto faz com que sejam essencialmente removidos nitrofenóis. Numa forma de realização preferida, o processo para a purificação de compostos nitrados aromáticos brutos, que resultam da nitração de compostos aromáticos compreende os seguintes passos de lavagem (a1) e (a2), em que cada um dos passos (a1) e (a2) pode ter lugar uma ou mais vezes sequencialmente: (a1) fazer com que o composto nitrado aromático bruto (N1-ein) entre em contacto com uma primeira fase aquosa (W1-ein) que compreenda, pelo menos, uma base (B), e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica (N1-res) e de uma fase aquosa (W1-res); e, em seguida,

(a2) fazer com que a fase orgânica (N1-res) obtida no passo (a1) entre em contacto com uma segunda fase aquosa (W2-ein), e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica purificada (N2-res) e, pelo menos, de uma fase aquosa (W2-res), em que a fase aquosa (W2-ein) utilizada tem um pH compreendido entre 6 e 9.

Segue-se abaixo uma explicação mais detalhada dos passos de lavagem (a1) e (a2) da forma de realização preferida. No entanto, é claro para o perito nesta matéria que também pode utilizar as formas de realização preferidas que se explicam em seguida em formas de realização com menos ou mais do que dois passos de lavagem, como, por exemplo, com três.

Passo de lavagem (a1)

O passo de lavagem a seguir explicado (a1) também é designado por lavagem alcalina. O composto nitrado aromático bruto N1-ein utilizado no passo (a1) também é designado por fase orgânica N1-ein. De acordo com a presente invenção, o passo de lavagem (a1) pode ser realizado consecutivamente várias vezes.

No âmbito desta forma de realização preferida, e de acordo com o passo de lavagem (a1), é estabelecido o contacto entre o composto nitrado aromático bruto (N1-ein) com uma primeira fase aquosa (W1-ein) que compreenda, pelo menos, uma base (B), após o que tem lugar a subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica (N1-res) e de uma fase aquosa (W1-res).

Os dispositivos para a realização do passo (a1) são conhecidos dos peritos nesta matéria. De preferência, num primeiro dispositivo, um dispositivo de mistura, é levada a cabo, em primeiro lugar, uma mistura intensiva das duas fases, a fim de acelerar a formação de fenolatos e a transição de fenolatos a partir da fase orgânica (N1-ein) para a fase aquosa (W1-ein). Revelou-se vantajoso levar a cabo a mistura por meio de agitação. Em seguida tem lugar a separação das duas fases, de preferência num segundo dispositivo, um aparelho de separação de fases. No entanto, também é possível combinar os dois dispositivos referidos num único dispositivo. Como aparelho de separação de fases são tidos em consideração, em princípio, todos os aparelhos conhecidos pelos peritos na matéria, e, em especial, decantadores e centrifugadoras.

O pH da primeira fase aquosa (W1-ein), que contém, pelo menos, uma base (B), está compreendido, de preferência, na forma

utilizada, entre 9 e 14, e, de forma particularmente preferida, entre 9 e 12,5, e, a que é dada particular preferência, entre 9,5 e 11

As bases adequadas (B) são, em especial, amoníaco e hidróxidos de metais alcalinos. Como hidróxidos de metais alcalinos são preferidos, em particular, o hidróxido de lítio, o hidróxido de sódio, o hidróxido de potássio e/ou o hidróxido de rubídio. O hidróxido de sódio é particularmente preferido como base (B). A adição da base (B) é, de preferência, feita sob a forma de soluções aquosas da base, isto é, pelo menos, partes da solução aquosa utilizada no passo (a) contêm a referida base (B). A base (B), adicionada de preferência em excesso, gera fenolatos a partir dos compostos orgânicos fenólicos e neutraliza os ácidos de nitratação que ocorrem na fase orgânica mediante a formação de sais solúveis. O pH resultante da água residual (W1-res) está compreendido, de preferência, entre 8 e 14, e, a que é dada particular preferência, entre 9 e 13, e, de modo especial, entre 9 e 11

Como já foi dito acima, o passo de lavagem (a1) pode ser levado a cabo várias vezes em sucessão, de preferência, em dois ou três subpassos (repetições), e, preferivelmente, numa sequência de dispositivos de mistura e de separação de fases. Neste caso, será vantajoso conduzir a fase aquosa (W1-ein), como parte do passo de lavagem (a1), em contracorrente em relação à fase orgânica (N1-ein). Isto faz com que a fase orgânica pré-purificada entre em contacto com a fase aquosa (W1-ein) que ainda não foi submetida a nenhum subpasso. Deste modo, os fenolatos podem ser, de modo especial, totalmente extraídos e transferidos para a fase aquosa.

Basicamente, são tidas em consideração inúmeras fases aquosas (W1-ein), desde que satisfaçam os requisitos no que diz respeito à base (B). De preferência, como fase aquosa são utilizadas águas residuais contendo nitrofenol e resultantes do tratamento de ácido de nitração. Isto faz com que seja possível combinar diversas águas residuais diferentes contendo nitrofenol, e, desta forma, minimizar a quantidade de água residual da qual devem ser removidos nitrofenóis por meio de termólise ou de ozonólise.

Regra geral, as águas residuais resultantes do passo (a1) contêm, além de água, quantidades residuais de benzeno e de nitrobenzeno, bem como de nitrofenóis. As águas residuais resultantes do passo (a) contêm, tipicamente, benzeno em concentrações compreendidas entre as 10 e as 3000 ppm, e, de preferência, entre as 100 e as 1000 ppm, e nitrobenzeno em concentrações compreendidas entre as 500 e as 10.000 ppm, e, de preferência, compreendidas entre as 1200 e as 8000 ppm. As águas residuais também contêm, tipicamente, nitrofenolato em concentrações compreendidas entre as 1000 e as 20.000 ppm, e, de preferência, compreendidas entre as 2000 e as 8000 ppm. A unidade ppm refere-se, no contexto da presente invenção, basicamente, a percentagens de peso.

Importa, em particular, referir os seguintes nitrofenóis, que também podem estar presentes na forma dos seus sais solúveis em água: mono-, di- e trinitrofenóis, mono-, di- e trinitrocresóis, mono-, di- e trinitroresorcinóis, mono-, di- e trixiloenóis.

Passo de lavagem (a2)

No âmbito desta forma de realização preferida, e de acordo com o passo de lavagem (a2), é seguidamente estabelecido o contacto entre a fase orgânica (N1-res) obtida no passo (a1) com uma segunda fase aquosa (W2-ein), e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica purificada (N2-res) e, pelo menos, de uma fase aquosa (W2-res), em que a fase aquosa (W2-ein) utilizada tem um pH compreendido entre 6 e 9. De preferência, o passo (a2) é levado a cabo na fase aquosa (W2-ein) na ausência de uma base (B). Este passo de lavagem (a2), levado a cabo uma vez ou repetido mais vezes sequencialmente, também é designado por lavagem neutra.

Os dispositivos para a realização do passo (a2) são conhecidos dos peritos nesta matéria. Podem ser utilizados os mesmos dispositivos que para o passo (a1). De preferência, num primeiro dispositivo, um dispositivo de mistura, é levada a cabo, em primeiro lugar, uma mistura intensiva das duas fases, a fim de acelerar a transição de sais da fase orgânica (N2-ein) para a fase aquosa (W2-ein). Revelou ser vantajoso levar a cabo a mistura por meio de agitação. Em seguida tem lugar a separação das duas fases, de preferência num segundo dispositivo, um aparelho de separação de fases. No entanto, também é possível combinar os dois dispositivos referidos num único dispositivo. Como já foi dito acima, o passo de lavagem (a2) pode ser levado a cabo várias vezes em sucessão, de preferência, em um ou dois subpassos (repetições), de preferência numa sequência de dispositivos de mistura e de separação de fases. Neste caso, será vantajoso conduzir a fase aquosa (W2-ein), como parte do passo de lavagem (a2), em contracorrente em relação à fase orgânica (N2-ein). Desse modo, a fase orgânica purificada (N2-res) entra em contacto com a fase aquosa que ainda não foi

submetida a nenhum subpasso. Desta maneira, podem ser de modo especial totalmente extraídos sais inorgânicos, e transferidos para a fase aquosa.

Numa forma de realização preferida, o passo (a2) é realizado em dois subpassos (repetições), e a fase aquosa (W2-ein) utilizada neste contexto como parte do passo (a2) de lavagem é conduzida em contracorrente em relação à fase orgânica (N2-ein).

Basicamente, são tidas em consideração inúmeras fases aquosas (W2-ein), desde que satisfaçam os requisitos de acordo com a presente invenção. De preferência são utilizadas águas residuais, que estão substancialmente isentas de nitrofenóis. Uma fase aquosa é referida como estando substancialmente isenta de nitrofenóis, se contiver, no máximo, 30 ppm, e, em particular, no máximo, 20 ppm de nitrofenóis. É dada uma preferência muito particular a que a fase aquosa W2-ein tenha um teor de nitrofenóis de, no máximo, 5 ppm, e, em especial, de não mais do que 3 ppm. Assim sendo, são preferencialmente utilizadas águas residuais resultantes de um outro processo de produção, que se apresentem substancialmente isentas de nitrofenóis. De preferência como fase aquosa (W2-ein) são utilizadas águas residuais que resultam da hidrogenação de mononitrobenzeno para a produção de anilina. Isto faz com que seja possível processar simultaneamente e, por conseguinte, de forma mais económica, várias águas residuais provenientes de diferentes processos de fabrico. Neste caso, o volume de águas residuais num processo combinado sofre uma redução global.

Numa forma de realização preferida, que pode ser realizada de forma independente em relação às formas de realização preferidas acima mencionadas, a seguir ao passo (a), e antes

da realização do passo (b) ou do passo (c), são separados das águas residuais benzeno e/ou nitrobenzeno nelas contidos e não dissolvidos.

Neste caso, a separação do nitrobenzeno presente e não dissolvido pode ser efetuada por separadores, tanques de decantação ou outros aparelhos de separação de fases. É dada preferência à utilização de um tanque de decantação. Em alternativa, a referida separação pode ser levada a cabo sob a forma de uma extração, tal como está descrita no documento WO 2009/027416. O benzeno e/ou o nitrobenzeno assim separados são então, de preferência, realimentados ao processo de nitração ou ao nitrobenzeno bruto.

A fase aquosa W2-res resultante do passo de lavagem (a2) caracteriza-se, de preferência, por um teor de nitrofenóis de, no máximo, 20 ppm, e, de modo particular, compreendido entre 0,001 e 20 ppm. Será dada maior preferência a que o teor de nitrofenóis em W2-res seja, no máximo, de 10 ppm, e, em particular, esteja compreendido entre 0,001 e 10 ppm, e, mais preferivelmente, que seja, no máximo, de 5 ppm, e, de modo especial, que esteja compreendido entre 0,001 e 5 ppm.

Numa forma de realização preferida, o processo concebido de acordo com a presente invenção compreende ainda outros passos de tratamento das fases aquosas W1-res e W2-res resultantes do processo.

Numa forma de realização preferida, que pode ser realizada independentemente das formas de realização preferidas acima mencionadas, a fase aquosa (W1-res) é submetida aos seguintes passos de tratamento adicionais:

- (b) remoção opcional de constituintes orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa (W1-res) obtida no passo (a) por extração, preferivelmente com vapor,
- (c) remoção de compostos orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa (W1-res) resultante do passo (a) ou do passo (b) por degradação térmica e/ou oxidativa,
- (d) empobrecimento por destilação de amoníaco de, pelo menos, uma parte da fase aquosa resultante do passo (c), e
- (e) alimentação opcional de, pelo menos, uma parte da fase aquosa resultante do passo (d) a um tratamento biológico de águas residuais.

Numa outra forma de realização preferida, que pode ser realizada independentemente da forma de realização preferida acima mencionada, desde que as fases aquosas resultantes não sejam purificadas, a fase aquosa (W2-res) é submetida aos seguintes passos de tratamento adicionais:

- (b) remoção opcional de constituintes orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa (W2-res) obtida no passo (a) por extração, preferivelmente com vapor,
- (d) empobrecimento por destilação opcional de amoníaco de, pelo menos, uma parte da fase aquosa ou das fases aquosas resultantes do passo (c), e
- (e) alimentação opcional de, pelo menos, uma parte da fase aquosa resultante do passo (d) a um tratamento biológico de águas residuais,

em que a fase aquosa (W1-res) resultante do passo (a) ou do passo (b) não é submetida a nenhuma degradação térmica e/ou oxidativa. Segue-se uma explicação mais detalhada dos passos de tratamento referidos acima.

Passo (b)

Numa forma de realização preferida é levada a cabo, de acordo com o passo (b), a remoção por extração de constituintes orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa ou das fases aquosas resultantes do passo (a).

Por extração ("stripping") deverá ser entendida a remoção de certos constituintes voláteis de líquidos por meio da passagem de gases (azoto, vapor de água, etc.) através deles, em que os ditos constituintes são transferidos para a fase gasosa ou são descarregados do líquido com a fase gasosa.

De preferência, a remoção é realizada, no contexto do presente invento, com vapor de água. A extração é realizada, de preferência, numa coluna de lavagem, em que os constituintes orgânicos, e, em particular, o benzeno e o nitrobenzeno, podem ser removido pela parte de cima. De preferência, a coluna de lavagem é um dispositivo tubular com insertos para uma transferência de massa intensa da fase gasosa e da fase líquida. É dada preferência a que o líquido seja conduzido em contracorrente, isto é, contra a direção do fluxo do gás, através da coluna de lavagem. Processos e colunas correspondentes são já conhecidos dos peritos nesta matéria, sendo descritos, por exemplo, na publicação da autoria de W. Meier, Sulzer, "Kolonnen für Rektifikation und Absorption" (Colunas de Retificação e de Absorção), publicada em: Technische Rundschau Sulzer, 2 (1979), página 49 e seguintes. Os métodos preferidos incluem, por exemplo, a remoção numa coluna que, de preferência, esteja cheia com enchimentos aleatórios de corpos de enchimento, com recheios estruturados ou com bandejas de transferência de massa como, por exemplo, bandejas perfuradas, pratos de campânula, bandejas de túnel ou

bandejas Thormann. De preferência, a remoção é levada a cabo, de acordo com o passo (b), a uma pressão absoluta compreendida entre os 0,1 e os 10 bares, e, de preferência, compreendida entre 1 e os 5 bares, e a uma temperatura compreendida entre os 35 e os 180° C, e, de preferência, compreendida entre os 100 e os 160° C.

O condensado obtido no âmbito do passo (b), que contém o composto inicial aromático e o composto nitrado aromático, bem como compostos orgânicos, é então alimentado a um separador de fases, em que a fase orgânica é transferida, de preferência, para a lavagem no passo (a) e a fase aquosa é de novo alimentada ao passo (b). Numa forma de realização preferida, o vapor de água obtido através da parte de cima da coluna de lavagem, incluindo os constituintes orgânicos, é utilizado como agente de transferência de calor no contexto do passo (d) e o condensado resultante é alimentado a um separador de fases, em que a fase orgânica é alimentada de volta, de preferência, à lavagem no passo (a) e a fase aquosa, de preferência, é novamente alimentada ao passo (b). Esta forma de realização preferida irá ser explicada de forma mais detalhada no contexto do passo (d). Por razões de segurança, é desejável uma operação isenta de erros do passo (b). Um eventual mau funcionamento da coluna de lavagem pode ser monitorizado, por exemplo, por meio de dispositivos de segurança redundantes.

De preferência, no passo (b) são obtidas águas residuais alcalinas, que já só contêm benzeno em concentrações de, no máximo, 30 ppm, e, em particular, de não mais do que 5 ppm, e nitrobenzeno em concentrações de, no máximo, 50 ppm, e, de modo especial, no máximo de 20 ppm.

Passo (c)

No contexto da presente invenção é levado a cabo, como parte do passo (c), a remoção de compostos orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa ou uma parte das fases aquosas resultantes do passo (a) ou do passo (b) por degradação térmica e/ou oxidativa.

De ora em diante, a remoção por degradação térmica de compostos orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa ou das fases aquosas resultantes do passo (a) ou do passo (b) é designada termólise. Em alternativa, tem lugar a degradação oxidativa, em particular, por meio do ozono (ozonólise).

De preferência, no passo (c) as águas residuais obtidas dos passos (a) e (b), que ainda contêm sais orgânicos dos compostos aromáticos nitrohidróxidos, são aquecidas em condições de sobrepressão e de ausência de oxigénio a temperaturas compreendidas entre os 150 e os 500° C, e, de preferência, compreendidas entre os 250 e os 350 ° C, sendo dada especial preferência a temperaturas compreendidas entre os 250 e os 300 ° C. Também é possível aquecer as águas residuais numa atmosfera de gás inerte ou em condições de pressão prévia de gás inerte de, por exemplo, 0,1 a 100 bares. Os gases inertes adequados incluem, por exemplo, o azoto e/ou árgon. Dependendo da temperatura e, eventualmente, da pressão prévia do gás inerte, são reguladas pressões absolutas de preferência compreendidas entre os 50 e os 350 bares, e, de modo especial, de preferência compreendidas entre os 50 e os 200 bares, e, a que é dada uma preferência muito particular, compreendidas entre os 70 e os 130 bares, aquando do aquecimento das águas residuais. Neste caso, o aquecimento das águas residuais alcalinas e a decomposição por pressão térmica dos nitrofenóis são geralmente

levados a cabo durante 5 a 120 min, e, de preferência, durante 20 a 45 minutos.

As águas residuais são termolizadas em reservatórios sob pressão a uma temperatura compreendida entre os 150° C e os 350° C, e, de preferência, entre os 250° C e os 300 ° C, a uma pressão compreendida entre os 10 bares e os 200 bares, e, de preferência, entre os 70 bares e os 150 bares, e a um valor de pH das águas residuais compreendido entre os 8 e os 14, e, preferencialmente, entre os 9 e os 13.

Como reservatório sob pressão podem ser utilizados todos os reservatórios sob pressão conhecidos do estado da técnica que tenham sido concebidos para as temperaturas e as pressões acima mencionadas. Para uma realização de um processo contínuo adequam-se, por exemplo, reatores tubulares e autoclaves ligados em cascata.

Numa forma de realização preferida, as águas residuais são transportadas por uma bomba através de um permutador de calor, no qual, por exemplo, são pré-aquecidas a 280° C. Em seguida, as águas residuais pré-aquecidas são aquecidas por meio da injeção direta de vapor a 100 bares ou por um aquecimento indireto até uma temperatura de 300° C. Depois de um tempo de permanência compreendido entre os 20 minutos e os 60 minutos, a solução da reação é arrefecida em contracorrente com a alimentação e a sua pressão é reduzida.

Para uma forma de realização contínua do processo, utiliza-se, de preferência, um reator tubular, no qual o fluxo do líquido é ajustado de modo a que não ocorra uma retromistura.

De preferência, o passo (c) é realizado como termólise na ausência de um gás inerte, a uma pressão absoluta compreendida

entre os 50 e os 350 bares e a uma temperatura compreendida entre os 150 e os 500° C.

Numa forma de realização alternativa, a remoção de compostos orgânicos, e, em especial, de nitrofenóis, de, pelo menos, uma parte da fase aquosa ou das fases aquosas resultantes do passo (a) ou do passo (b), tem lugar por degradação oxidativa, e, de preferência, por meio de ozonólise.

Os processos para a ozonólise de águas residuais resultantes da nitração de compostos aromáticos também já são conhecidos dos peritos nessa matéria. De preferência, a degradação oxidativa é realizada por tratamento com ozono a uma temperatura compreendida entre os 20 e os 100° C, a uma pressão compreendida entre os 1,5 e os 10 bares e a um valor de pH compreendido entre 3 e 12. A ozonólise é efetuada, de preferência, de forma contínua numa cascata de reatores ligados em contracorrente. Deste modo, o ozono é de tal forma completamente removido da corrente de gás que geralmente se pode prescindir de uma destruição de ozono residual. Procedimentos correspondentes são descritos em particular no documento EP 0 378 994 A1, cujo conteúdo é totalmente integrado no presente pela sua menção.

Após a conclusão do passo (c), o teor de nitrofenóis nas águas residuais é de, de preferência, no máximo de 100 ppm, e, em particular, no máximo de 30 ppm. O teor de amoníaco nas águas residuais que resultam do passo (c) está geralmente compreendido entre as 100 e as 3000 ppm, e, em especial, entre as 500 e as 1500 ppm. O teor de nitrato nas águas residuais que resultam do passo (c) está geralmente compreendido entre as 5 e as 500 ppm, e, em especial, entre as 20 e as 300 ppm. O teor de nitrato nas águas residuais que resultam do passo (c) está geralmente compreendido entre as 200 e as 10.000 ppm, e, em

especial, entre as 500 e as 3000 ppm. O teor de azoto orgânico (calculado em peso atómico) nas águas residuais que resultam do passo (c) está geralmente compreendido entre as 5 e as 200 ppm, e, em especial, entre as 5 e as 40 ppm.

Passo (d)

De acordo com a presente invenção, no contexto do passo (d) é realizado o empobrecimento por destilação de amoníaco da fase aquosa ou das fases aquosas resultantes do passo (b) e/ou do passo (c). Neste caso, a destilação da(s) fase(s) aquosa(s) pode ser efetuada de acordo com métodos conhecidos *per se*.

De preferência, a destilação de acordo com o passo (d) é realizada a uma pressão absoluta compreendida entre os 0,1 e os 10 bares, e, de modo especial, entre 1 e os 5 bares, em que a referida pressão está presente na parte de cima do aparelho de destilação.

De preferência, a remoção por destilação do amoníaco de acordo com o passo (d) é levada a cabo a uma temperatura compreendida entre os 80 e os 140 °C, em que a referida temperatura é registada na parte de cima do aparelho de destilação.

De preferência, o teor de amoníaco na fase aquosa a seguir ao passo (d) é de, no máximo, 100 ppm, e, em especial, de, no máximo, 20 ppm, e, a que é dada especial preferência, de, no máximo, 10 ppm.

O empobrecimento por destilação do amoníaco da(s) fase(s) aquosa(s) resultante(s) do passo (b) é, de preferência, realizada a temperaturas compreendidas entre os 50 e os 160°

Ce a pressões absolutas compreendidas entre os 0,1 e os 10 bares, e, de modo especial, entre os 1 e os 5 bares.

O empobrecimento por destilação do amoníaco pode ser levado a cabo em aparelhos conhecidos dos peritos nesta matéria. A evaporação do amoníaco é adequadamente levada a cabo numa coluna de destilação. Neste caso, a coluna pode estar cheia com recheios não estruturados que já são conhecidos dos peritos nesta matéria, como, por exemplo, com enchimentos aleatórios de corpos de enchimento, com recheios estruturados ou com bandejas de transferência de massa como, por exemplo, bandejas perfuradas, pratos de campânula, bandejas de túnel ou bandejas Thormann. Numa forma de realização particularmente preferida são combinados uns com os outros recheios não estruturados, recheios estruturados e bandejas de transferência de massa, de modo a ser conseguido um ótimo efeito de separação.

A adição de calor à coluna de destilação é levada a cabo, de preferência, por um evaporador acoplado. Uma medida que permite que o passo (d) seja integrado no processo de forma especialmente favorável do ponto de vista energético.

De acordo com a tecnologia envolvida neste processo, por um evaporador deverá ser entendido um aparelho para a conversão de um líquido no seu estado gasoso. Para a evaporação do líquido é necessária a alimentação de energia térmica. Assim sendo, regra geral os evaporadores são constituídos por uma superfície através da qual o calor de um agente de transferência de calor, e, de preferência, de um líquido, é transferido para o líquido a ser evaporado. No contexto da presente invenção é dada preferência a evaporadores que transfiram o calor necessário indiretamente (sem contacto direto entre o agente de transferência de calor e o líquido a ser evaporado). Os

evaporadores correspondentes são do conhecimento dos peritos nessa matéria. Entre os evaporadores adequados contam-se, de modo especial, evaporadores com circulação natural, evaporadores com circulação forçada, evaporadores geradores de vapor, evaporador de película e desgaseificador. São particularmente adequados os evaporadores baseados em conjuntos de tubos. É dada uma preferência especial a evaporadores de película.

Numa forma de realização particularmente preferida, o acoplamento térmico do passo (d) tem lugar a, pelo menos, um passo anterior, e, em particular, ao passo (b).

Neste caso, a fase de vapor resultante do passo (b) é preferencialmente utilizada para a transferência de calor indireta para o passo (d). É dada uma preferência especial a que a fase de vapor resultante do passo (b) seja alimentada a um evaporador, no contexto do passo (d), como agente de transferência de calor.

De preferência, após o passo (d), o agente de transferência de calor é reconduzido, pelo menos parcialmente, ao passo (a). Numa forma de realização particularmente preferida, a seguir ao passo (d) o agente de transferência de calor é submetido a uma separação de fases mediante conservação de uma fase orgânica e de uma fase aquosa, em que a fase orgânica é reconduzida ao passo (a). De preferência, a fase aquosa obtida é alimentada ao passo (b).

As águas residuais obtidas por meio do processo concebido de acordo com a presente invenção, total ou parcialmente isentas de amoníaco, podem ser diretamente alimentadas a um tratamento biológico de águas residuais, e, de modo especial, a uma estação

de tratamento de águas residuais (ETAR), sem necessidade de mais passos de separação. De preferência, o produto de topo obtido por este meio, e que contém amoníaco, é condensado mediante o recurso a processos conhecidos dos peritos nesta matéria, sendo, de preferência, parcialmente realimentado à coluna de destilação no contexto do passo (d), como retorno do condensado, e parcialmente alimentado a um outro tratamento, e, de preferência, a uma incineração. Os constituintes não condensados podem ser alimentados a um tratamento adicional de gás.

Passo (e)

No contexto do passo (e) tem lugar, de preferência, a alimentação de, pelo menos, uma parte da fase aquosa resultante do passo (d) a um passo de tratamento biológico de águas residuais.

Processos correspondentes para o tratamento biológico de águas residuais também já são conhecidos dos peritos nessa matéria, e estão detalhadamente descritos, por exemplo, na 7.^a edição da "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Chapter "Waste Water")" (Enciclopédia de Química Industrial de Ullmann (Capítulo "Águas residuais")), 2005, editada pela Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha.

Exemplos

Exemplo 1:

Passo a1, subpasso 1: 21 t/h de nitrobenzeno bruto resultantes da nitração de benzeno contendo 1000 ppm de peso de ácido pícrico e 2300 ppm de peso de dinitrofenol foram adicionadas a 0,19 t/h

de soda cáustica a 25 % e à fase aquosa do passo a1, subpasso 2, e intensamente misturados a 130 rpm num reator químico. Passo a1, subpasso 2: Após a separação de fases subsequente, num aparelho de separação de fases subsequente, a fase orgânica resultante do passo a1, subpasso 1, foi adicionada a 8 t/h de condensado tornado alcalino com NaOH obtido a partir da destilação a vácuo de um passo de concentração de ácido sulfúrico e a 0,001 % de peso do desemulsificante D1, reportado ao peso do nitrobenzeno, e novamente bem misturada a 100 rpm. Após a separação de fases subsequente, a fase aquosa foi realimentada ao passo a1, subpasso 1. A fase orgânica foi alimentada ao passo a2. A fase aquosa do passo a1, subpasso 2, continha 6000 ppm de peso de nitrofenolatos.

Passo a2: A fase orgânica do passo a1, subpasso 2, foi adicionada a 6 t/h de águas residuais resultantes de uma produção de anilina (0,2 % de peso de mononitrobenzeno e 200 ppm de amoníaco, pH 9) e também a 0,001 % em peso de desemulsificante D1 e misturada num reator nuclear a 90 rpm. Após a separação de fases subsequente, num aparelho de separação de fases subsequente, foram obtidas 21 t/h de mononitrobenzeno, que estava isento de nitrofenóis (teor inferior ao limite de detecção). As águas servidas resultantes do passo a2 tinham um teor inferior a 10 ppm de peso de nitrofenolatos. Pode ser omissa um tratamento termolítico ou ozonolítico das águas residuais da fase aquosa.

Como desemulsificante D1 foi utilizado um copolímero anfifílico aniônico contendo olefina e ácido maleico (sal de sódio) como solução aquosa a 25 % de peso com um pH de acordo com a norma DIN 19268 a 23° C de 11, um teor de iodo de acordo com a norma DIN EN 1557 a 23° C de 2 e um valor K de acordo com a norma ISO 1628-1 como solução a 1 % de peso em água destilada de 35. 0

teor de maleato de sódio, calculado como ácido maleico, no copolímero, determinado por HPLC, foi de 0,3% de peso.

O teor de água das fases orgânicas foi, no passo a1, subpasso 2, de 0,4% de peso (a 50° C), sendo as áreas de interface entre as fases sempre nítidas.

Exemplo comparativo 2:

Foi levada a cabo a mesma experiência que no exemplo, mas sem desemulsificante. Nesta experiência foi impossível obter-se uma interface entre as fases nítida em qualquer passo, tendo o teor de água registado um aumento nas fases orgânicas do passo de lavagem a1 até 8,5 %.

Lisboa, 20 de Agosto de 2015

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a purificação de compostos nitrados aromáticos brutos, resultantes da nitração de compostos aromáticos, que compreende a realização, uma só vez ou várias vezes, do seguinte passo de lavagem (a):

(a) fazer com que o composto nitrado aromático bruto (N-ein) entre em contacto com uma fase aquosa (W-ein) e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica (N-res) e de uma fase aquosa (W-res),

em que num ou em mais dos passos de lavagem (a) está presente, pelo menos, um desemulsificante (D) que é um composto anfifílico.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que o desemulsificante (D) está presente numa quantidade compreendida entre 1 e as 100 ppm reportada ao peso da fase aquosa (W-ein).
3. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 e 2, em que o desemulsificante (D) é um copolímero aniónico.
4. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 3, em que o desemulsificante (D) é um grupo carboxilato que contém um copolímero.

5. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 4, em que o desemulsificante (D) é uma unidade de ácido maleico que contém um copolímero.
6. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 1 a 5, em que o desemulsificante (D) é unidades de ácido maleico e unidades de olefina que contém um copolímero.
7. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações anteriores, em que o passo de lavagem (a) é realizado, pelo menos, duas vezes, e compreende os passos de lavagem (a1) e (a2) subsequentes, em que cada um dos passos (a1) e (a2) pode ser realizado, uma ou mais vezes, em sequência:
 - (a1) fazer com que o composto nitrado aromático bruto (N1-ein) entre em contacto com uma primeira fase aquosa (W1-ein) que compreenda, pelo menos, uma base (B), e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica (N1-res) e de uma fase aquosa (W1-res); e, em seguida,
 - (a2) fazer com que a fase orgânica (N1-res) obtida no passo (a1) entre em contacto com uma segunda fase aquosa (W2-ein), e subsequente separação de fases mediante a obtenção de uma fase orgânica purificada (N2-res) e, pelo menos, de uma fase aquosa (W2-res), em que a fase aquosa (W2-ein) utilizada tem um pH compreendido entre 6 e 9.
8. Processo de acordo com a reivindicação 7, em que o valor do pH da primeira fase aquosa (W1-ein), contendo, pelo menos, uma base (B), está compreendido entre 10 e 14.

9. Processo de acordo com a reivindicação 7 ou 8, em que a primeira fase aquosa (W1-ein) contém hidróxido de sódio como base (B).
10. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 9, em que o passo (a1) é realizado em, pelo menos, duas repetições, e em que a fase aquosa (W1-ein) utilizada no contexto deste processo é conduzida em contracorrente em relação à fase orgânica (N1-ein) no contexto do passo de lavagem (a1).
11. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 10, em que o passo (a2) é realizado em duas repetições, em que a fase aquosa (W2-ein) utilizada neste contexto como parte do passo de lavagem (a2) é conduzida em contracorrente em relação à fase orgânica (N2-ein).
12. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 11, em que a fase aquosa (W1-res) é submetida ao seguintes passos de reivindicação adicionais:
 - (b) remoção opcional de constituintes orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa (W1-res) obtida no passo (a) por extração, preferivelmente com vapor,
 - (d) remoção de compostos orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa (W1-res) resultante do passo (a) ou do passo (b) por degradação térmica e/ou oxidativa,

- (d) empobrecimento por destilação de amoníaco de, pelo menos, uma parte da fase aquosa resultante do passo (c), e
 - (e) alimentação opcional de, pelo menos, uma parte da fase aquosa resultante do passo (d) a um tratamento biológico de águas residuais.
13. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 12, em que a fase aquosa (W2-res) é submetida aos seguintes passos de tratamento adicionais:
- (b) remoção opcional de constituintes orgânicos de, pelo menos, uma parte da fase aquosa (W2-res) obtida no passo (a) por extração, preferivelmente com vapor,
 - (e) empobrecimento por destilação de amoníaco de, pelo menos, uma parte da fase aquosa ou das fases aquosas resultantes do passo (c), e
 - (e) alimentação opcional de, pelo menos, uma parte da fase aquosa resultante do passo (d) a um tratamento biológico de águas residuais.
14. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 13, em que, como fase aquosa (W2-ein) são utilizadas águas residuais resultantes de um outro processo de produção que não contém quaisquer nitrofenóis.
15. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 14, em que, como fase aquosa (W2-ein) são utilizadas águas residuais que resultaram da hidrogenação de mononitrobenzeno.

16. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 15, em que no passo (a1) está presente um desemulsificante (D).
17. Processo de acordo com uma ou mais das reivindicações 7 a 16, em que no passo (a2) está presente um desemulsificante (D).

Lisboa, 20 de Agosto de 2015