

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 442 088 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **90124224.8**

(51) Int. Cl.⁵: **A62D 3/00, C07B 33/00**

(22) Anmeldetag: **14.12.90**

(30) Priorität: **23.01.90 DE 4001782**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.08.91 Patentblatt 91/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Schwarz, Hans-Helmut, Dr.**
Rather Strasse 90

W-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: **Sahlmen, Friedhelm**

Asberger Strasse 157

W-4130 Moers(DE)

Erfinder: **Immel, Otto, Dr.**

Immenhofweg 26

W-4150 Krefeld(DE)

Erfinder: **Henkel, Hanno, Dr.**

Bodelschwinghstrasse 21

W-4150 Krefeld(DE)

(54) **Verfahren zur Oxidation wasserunlöslicher organischer Verbindungen.**

(57) Wasserunlösliche chlorierte Kohlenwasserstoffe können dadurch weitgehend abgebaut werden, daß sie mit Salpetersäure versetzt und bei Drucken von 6 bar bis 350 bar auf Temperaturen von 150° bis 350° C erhitzt werden.

EP 0 442 088 A1

VERFAHREN ZUR OXIDATION WASSERUNLÖSLICHER ORGANISCHER VERBINDUNGEN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Oxidation organischer Schadstoffe, die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente in gebundener Form enthalten. Dem Verfahren liegt eine Oxidation mit Salpetersäure bei Temperaturen von 150 °C bis 350 °C und Drucken von 6 bar bis 350 bar zugrunde.

Die Beseitigung organischer Abfälle verursacht in vielen Fällen, besonders wenn diese Substanzen Elemente wie Halogene, Schwefel, Phosphor u.dgl. enthielten, große Schwierigkeiten. Bei der häufig benutzten Verbrennung als Entsorgungsmaßnahme müssen z.B. aus den Verbrennungsgasen die Abbauprodukte dieser Elemente mit erheblichem Aufwand ausgewaschen werden. Besondere Schwierigkeiten entstehen dann, wenn die Verbrennung zur Bildung der chlorierten Benzodioxine und Dibenzofurane führt und diese Verbindungen praktisch vollständig entfernt werden müssen.

Große Probleme entstehen bei der Entgiftung von polychlorierten Biphenylen und Dibenzodioxinen, für deren Abbau eine Vielzahl, in der Regel komplizierte und aufwendige Verfahren entwickelt worden sind. Beispiele hierfür sind die Hochtemperaturverbrennung (Kokoszka, I., und Kuntz, G.: Methods of PCB Disposal, PCB Seminar Sept. 20, 1983, Netherlands, Ministry of Housing and Environment), welche besondere Maßnahmen erfordert, um allen Gasmolekülen eine ausreichende Verweilzeit bei hohen Temperaturen zu ermöglichen. Eine Photolyse (Esposito, M.P., et al.: Dioxins, EPA-Report 600-2-80-197, Nov. 1980) besitzt den gravierenden Nachteil, daß alle zu zerstörenden Moleküle vom Licht getroffen werden müssen. Eine Natriumbehandlung (Goodyear Tire and Rubber Co.: A Safe, ETH Chemical Disposal Method for PCB's, Research Lab., Report 1980) oder die Reaktionen mit Natriumnaphthalenid (Smith, J.G. et al.; J. chem. Technol. Biotechnol 30 (1080) 620) oder mit Alkalimetallpolyethylenglykolaten (Pytlewski, L.I. et al.: Mid Atl. Waste Conf.(Proc.) 1979, 11, 97 C.A. 94 (1981) 14, 108 583) erfordern den nicht einfachen Umgang mit metallischem Natrium. Katalytische Verfahren (Bayer, S.K. et al., Tetrahedron Letters 26, 19 3677) sind nur dann wirtschaftlich, wenn es gelingt, Katalysatoren mit langer Lebensdauer zu entwickeln. Eine Forderung, die häufig nicht oder nur unvollkommen zu erfüllen ist, besonders dann, wenn es sich um verschmutzte Abfallstoffe handelt. Eine radiolytische Zerstörung (Singh, A, et al.: Radiat. Phys. Chem. 24 (1985) 11) und Zersetzung in überkritischem Wasser (Freeman, H.M. und Oletsey, R.A.: J. Air Pollut. Control Assoc. 36 (1986) 11, 1, S. 67) sind ebenfalls Verfahren, die einen sehr hohen technischen

Aufwand erfordern.

Es besteht nach wie vor das Bedürfnis nach einem wirtschaftlichen Entsorgungsverfahren für organische, wasserunlösliche Produkte, die Elemente außer C, H und O enthalten.

Es wurde gefunden, daß man wasserunlösliche chlorierte Kohlenwasserstoffe weitgehend abbauen kann, wenn man diese Verbindungen mit Salpetersäure vermischt und bei Drucken von 6 bar bis 350 bar auf Temperaturen von 150 °C bis 350 °C erhitzt.

Vorzugsweise wird bei einer Temperatur zwischen 250 und 310 °C gearbeitet. Ein Abbau der Substanzen läßt sich dann in einer kurzen Reaktionszeit verwirklichen, wobei der zur Aufrechterhaltung einer flüssigen Phase erforderliche Druck nicht unnötig hoch sein soll. Bei einer Temperatur von 250 °C beträgt der minimale Betriebsdruck vorzugsweise ca. 30 bar und bei einer Temperatur von 320 °C 100 bar.

Die Konzentration der zur Oxidation eingesetzten Salpetersäure kann in weiten Grenzen variieren. Vorzugsweise wird eine 20 bis 70 %ige Säure eingesetzt. Aber auch die Verwendung höherkonzentrierter Säure ist möglich.

Die Reaktionszeit hängt von der Temperatur, der Salpetersäurekonzentration und von der Durchmischung der Komponenten ab. Von besonderer Bedeutung ist die Beobachtung, daß auch bei nicht durchmischten Autoklavenversuchen ein Abbau der organischen Substanz mit Salpetersäure eintritt, wenn er auch langsamer abläuft als bei intensiver Rührung.

Um einen vollständigen Abbau der organischen Substanz zu erreichen, ist es zweckmäßig, einen Überschuß an Salpetersäure einzusetzen. 2 g HNO₃ (100 %ig) pro Gramm organischer Substanz bis 40 g/g können zum Abbau der Schadstoffe eingesetzt werden. Vorzugsweise werden 2,5 bis 7 g/g benutzt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich organische Produkte vollkommen abbauen, ohne daß neue Gefahrenstoffe entstehen. Von besonderer Bedeutung ist die Fähigkeit selbst, die sehr beständigen chlorierten Dibenzodioxine und -furane zu zerstören.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden.

Beispiel 1

30 g Chlophen und 910 g 20 %ige Salpetersäure werden in einem Schüttelautoklaven aus Tantal bei einem Druck von 86 bar 2 Stunden auf

280 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen bleibt eine klare wäßrige Phase über. Die ursprünglich vorhandene ölige Chlophenphase ist völlig verschwunden. Die wäßrige Phase besitzt einen CSB-Wert von 2,4 g/l. In der wäßrigen Phase sind keine chlorierten Dibenzo-p-dioxine und Dibenzofurane nachweisbar.

Beispiel 2

60 g Chlophen mit 44,8 Gew.-% organisch gebundenem Chlor wird mit 910 g 40 %iger Salpetersäure 4 Stunden auf 250 °C im Autoklaven bei einem Druck von 46 bar erhitzt. Es resultiert eine einphasige wäßrige Lösung, aus der mit 5-facher Toluolextraktion Verbindungen abgetrennt werden können, die insgesamt noch 0,21 g organisch gebundenes Halogen enthalten. Dies entspricht einer organischen Halogen-Abbaurate von 99,2 %.

Beispiel 3

50 g 1,1-Dichlorethan werden mit 685 g 20 %iger Salpetersäure 2 Stunden auf 280 °C bei einem Druck von 94 bar erhitzt. Nach dem Abkühlen resultiert eine klare, wäßrige Phase mit einem CSB-Gehalt von 1 g/l. Dichlorethan kann nicht nachgewiesen werden.

Beispiel 4

5 g Chloranil mit einem Gehalt von 15 ppm Octachlordibenzo-p-dioxin (OCDD) und 1,2 ppm Octachlordibenzofuran wurde mit 910 g 20 %iger Salpetersäure 4 Stunden auf 280 °C bei einem Druck von 106 bar erhitzt. Es resultierte eine einheitliche wäßrige Phase, in der weder Chloranil noch polychlorierte Dibenzo-p-dioxine oder polychlorierte Dibenzofurane nachweisbar waren.

Beispiel 5

30 g Chlophen und 960 g 20 %ige Salpetersäure werden in einem Autoklaven bei einem Druck von 111 bar ohne jede Durchmischung 2 h auf 280 °C erhitzt. Beim Abkühlen resultiert nur eine wäßrige Phase, deren CSB-Wert 1,4 g/l beträgt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Oxidation organischer Schadstoffe, die neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch andere Elemente in gebundener Form enthalten durch Oxidation mit Salpetersäure bei Temperaturen von 150 °C bis 350 °C und Drucken von 6 bar bis 350 bar, dadurch gekennzeichnet, daß wasserunlösliche chlorierte Kohlenwasserstoffe oxidiert werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einem Überschuß von 2 g bis 40 g Salpetersäure, vorzugsweise 2,5 g bis 7 g pro Gramm Schadstoff gearbeitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Oxidation in einem Autoklaven bei Drucken zwischen 30 bar und 100 bar durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß chlorierte Dibenzodioxine und chlorierte Dibenzofurane oxidiert werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 12 4224

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	L. FRADKIN et al.: "Technologies for treatment, reuse, and disposal of polychlorinated, biphenyl wastes", Januar 1982, Teil 4.6, Seiten 17-19, National Technical Information Service, Springfield, VA, US; "Catalyzed wet oxidation" * Seite 18, Zeile 3 - Seite 19, Zeile 11 * - - -	1-4	A 62 D 3/00 C 07 B 33/00
A	US-A-4 080 168 (A. ABU-SAMRA et al.) * Ansprüche * - - - - -	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			A 62 D C 07 B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		15 Mai 91	
		Prüfer	
		FLETCHER A.S.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		-----	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			