



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
21.04.93 Patentblatt 93/16

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

②① Anmeldenummer : **90124224.8**

②② Anmeldetag : **14.12.90**

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

③⑩ Priorität : **23.01.90 DE 4001782**

⑦③ Patentinhaber : **BAYER AG**
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
21.08.91 Patentblatt 91/34

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)

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
21.04.93 Patentblatt 93/16

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

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
US-A- 4 080 168
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"

EP 0 442 088 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Abbau wasserunlöslicher chlorierter Kohlenwasserstoffe gemäß dem Anspruch 1.

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 Di-benzofurane 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 (1980) 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 zum Abbau wasserunlöslicher chlorierter Kohlenwasserstoffe, wobei die Kohlenwasserstoffe mit Salpetersäure bei Temperaturen von 150°C bis 350°C und Drucken von 6 bar bis 350 bar oxidiert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei, mit einem Überschuß von 2 g bis 40 g Salpetersäure, vorzugsweise 2,5 g bis 7 g pro Gramm organischer Substanz gearbeitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, wobei, die Oxidation in einem Autoklaven bei Drucken zwischen 30 bar und 100 bar durchgeführt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, wobei, chlorierte Dibenzodioxine und chlorierte Dibenzofurane oxidiert werden.

Claims

1. A process for the degradation of water-insoluble chlorinated hydrocarbons, in which the hydrocarbons are oxidized with nitric acid at temperatures of 150 to 350°C and under pressures of 6 bar to 350 bar.
2. A process as claimed in claim 1, in which the nitric acid is used in an excess of 2 g to 40 g and preferably 2.5 g to 7 g per gram organic substance.
3. A process as claimed in claims 1 and 2, in which the oxidation is carried out in an autoclave under pressures of 30 bar to 100 bar.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, in which chlorinated dibenzodioxins and chlorinated dibenzofurans are oxidized.

Revendications

1. Procédé pour la dégradation d'hydrocarbures chlorés insolubles dans l'eau, les hydrocarbures étant oxydés par de l'acide nitrique à des températures allant de 150°C à 350°C et sous des pressions allant de 6 bar à 350 bar.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel on opère avec un excès de 2 g à 40 g d'acide nitrique, de préférence 2,5 g à 7 g par gramme de substance organique.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, dans lequel l'oxydation est mise en oeuvre dans un autoclave sous des pressions comprises entre 30 bar et 100 bar.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, dans lequel on oxyde des dibenzodioxines chlorées et des dibenzofurannes chlorés étant oxydés.