

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 467 053 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **91108627.0**

51 Int. Cl.⁵: **A62D 3/00**

22 Anmeldetag: **28.05.91**

30 Priorität: **16.07.90 DE 4022526**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.01.92 Patentblatt 92/04

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

71 Anmelder: **Degussa Aktiengesellschaft**
Weissfrauenstrasse 9
W-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

72 Erfinder: **Frenzel, Burkhard**
Heegstrasse 33
W-6467 Hasselroth 1(DE)
Erfinder: **Parr, Sybille**
Kirchstrasse 31
W-6463 Freigericht 4(DE)
Erfinder: **Bilger, Edgar, Dr.**
Freigerichter Strasse 5c
W-6467 Hasselroth(DE)

54 **Verfahren zur Enthalogenisierung organischer Verbindungen mittels Alkalimetall auf festen Trägern.**

57 Ein Verfahren zum Enthalogenisieren von Organo-halogenverbindungen enthaltenden Medien mit von inerten Feststoffteilchen getragendem Alkalimetall sieht vor, das Behandlungsgut bei einer Temperatur von Raumtemperatur bis 160 ° C durch eine säulenförmige Schüttung des Behandlungsmittels während 1 - 120 Min. zu schicken. Das Behandlungsmittel enthält 10 - 30 Gew.% an Alkalimetall, bezogen auf das Gewicht des Trägers. Die Menge der Schüttung muß so bemessen sein, daß ihr Alkalimetallgehalt zur Bindung des abgespaltenen Halogens ausreicht. Ein weiterer Erfindungsgegenstand betrifft ein Rückgewinnungsverfahren für den Träger aus dem verbrauchten Behandlungsmittel.

EP 0 467 053 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Enthalogenisieren eines Behandlungsgutes aus gelösten oder gasförmigen oder in Gasgemischen vorliegenden Organohalogenverbindungen durch Inberührungbringen des Behandlungsgutes mit von Teilchen eines inerten Feststoffs getragenen Natrium oder Kalium als Behandlungsmittel bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter Inertgas.

Bisher gibt es zur Entgiftung flüssiger halogenhaltiger organischer Verbindungen, z. B. halogenhaltiger Transformatorenöle, im wesentlichen zwei Verfahrensarten:

Bei dem ersten Verfahren wird das kontaminierte Trafoöl unter Verlust dieses Wertstoffes in einer Hochtemperaturverbrennungsanlage verbrannt. Dieses Vorgehen ist technisch sehr aufwendig, es werden natürliche Rohstoffe vernichtet und dem Wertstoffkreislauf entzogen.

Bei dem zweiten Verfahren wird das kontaminierte Trafoöl durch Behandlung mit einer Natriumdispersion entgiftet (DE-PS 28 13 200). Hierbei muß das Trafoöl aus dem vorübergehend stillgelegten Trafo entnommen und zur Behandlungsanlage transportiert werden.

Bei der Behandlung wirken höhere Temperaturen (etwa 180 ° C) auf das Behandlungsgut ein, die es in manchen Fällen so verändern, daß eine Reinigungsoperation, z. B. ein Filtrieren über Bleicherde, angeschlossen werden muß.

Es sind schon Verfahren vorgeschlagen worden, halogenorganische Verbindungen mittels auf inerten Trägern abgeschiedenem Alkalimetall, wie Natrium oder Kalium, durch Behandeln in einem Rührkessel abzubauen.

So beschreibt die US-Patentschrift 4 639 309 die Möglichkeit. Lösungen von halogenorganischen Verbindungen durch Zugabe von Natrium und anschließend Sand oder durch Zugabe eines mit Natrium dotierten Sandes zu zerstören und das flüssige Behandlungsgut dann von Feststoffen zu trennen.

Hierzu werden chlororganische Verbindungen in stark verdünnten Lösungen in diskontinuierlicher Arbeitsweise mit Natrium in einem Rührkessel quantitativ umgesetzt. Nach der beschriebenen Verfahrensweise muß grundsätzlich oberhalb des Schmelzpunktes von Natrium bzw. Kalium sowie mit einem großen Überschuß an denselben gearbeitet werden. Da der Rührkessel mechanisch bewegte Teile hat und Sand abrasiv wirkt, ist mit einer Schädigung von Behältermaterial und Rührwerk zu rechnen. Durch die Abrasion können feinste Schwebstoffe entstehen, die bei der Separation der flüssigen Phase Schwierigkeiten bereiten können. Die abrasiven Eigenschaften des Sandes werden als erforderlich bezeichnet, um die Gesamtmenge an Natrium durch laufende Abrasion mittels

Rühren verfügbar zu machen.

Da bei der bekannten Verfahrensweise große Mengen Sand benötigt werden, bedeutet dies, daß bei der mechanischen Trennung von Behandlungsgut und Feststoff Schwierigkeiten wegen der zu fördernden großen Feststoffmengen zu erwarten sind.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, solche Nachteile zu vermeiden und ein verbessertes Verfahren zu finden.

Gegenstand der Erfindung ist demgemäß ein Verfahren zum Enthalogenisieren eines Behandlungsgutes aus gelösten oder gasförmigen oder in Gasgemischen vorliegenden Organohalogenverbindungen durch Inberührungbringen des Behandlungsgutes mit von Teilchen eines inerten Feststoffes getragenen Natrium oder Kalium als Behandlungsmittel bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter Inertgas. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Behandlungsgut bei Temperaturen von 20 - 160, vorzugsweise 40 - 120 ° C, durch mindestens eine das Behandlungsmittel als Schüttung enthaltene Säule aus alkalimetall- und alkalibeständigem Werkstoff bei einer Verweilzeit im Bereich von 120 - 1, vorzugsweise 60 - 10 Min., leitet, wobei das Behandlungsmittel 1 - 50, vorzugsweise 10 - 30 Gew.-% des Alkalimetalls, bezogen auf das Gewicht des inerten Trägers, enthält und die Menge der Schüttung so bemessen wird, daß der Alkalimetallgehalt ausreicht, um das im Behandlungsgut enthaltene Halogen zu binden.

Das Atomverhältnis von Natrium zu Chlor im Behandlungsgut richtet sich nach dem jeweiligen Reaktionspartner für das Natrium. Es schwankt von 1 : 1 bis 3 : 1, wobei die höheren Verhältnisse anzuwenden sind, wenn gleichzeitig ein Natriumverbrauch für Nebenreaktionen (wie z. B. eine Ethylatbildung) zu erwarten ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt es, Temperaturen zu wählen, die im Vergleich zu den bisher bei bekannten einschlägigen Verfahren üblichen Reaktionstemperaturen wesentlich niedriger liegen. Gegenüber der sonst oft gewählten Anwendung von Natriumdispersion bringt das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, daß auf ein flüssiges Dispergiermittel als Hilfsmittel verzichtet werden kann. Weiterhin beinhaltet das Verfahren keine beweglichen Teile, wodurch insbesondere der Wartungsaufwand erheblich verkleinert werden kann.

Trotz der durch den inerten Trägerfeststoff erheblich vergrößerten Oberfläche des Natriums ist dessen Reaktivität gegenüber kondensiertem Wasser im Vergleich zu reinem Natrium erheblich verringert. Dies erleichtert die Handhabung. Durch Hintereinanderschalten mehrerer baugleicher, mit Natrium auf Feststoffträger gefüllten Säulen läßt sich eine quantitative Ausnutzung des eingesetzten

Natriums sicherstellen.

Grundsätzlich können alle gebräuchlichen keramischen Trägerstoffe wie sie in der Katalyse eingesetzt werden, mit Vorteil als inerter Trägerstoff für das Alkalimetall verwendet werden.

Bevorzugt sind Aluminiumoxide, Aktivkohle, Kochsalz, kalzinierte Soda, Kieselsäuren oder Zeolithe in Pulverform oder in Form von Granulat mit bis zu 6 mm Durchmesser.

Es versteht sich, daß die erfindungsgemäß vorgesehenen Maßgaben für Behandlungstemperatur, Verweilzeit und Alkalimetallgehalt des Behandlungsmittels dem jeweiligen Behandlungsgut anzupassen sind. Zugrunde zu legen ist jeweils dessen Reaktivität gegenüber dem gewählten Alkalimetall. Im allgemeinen gilt, daß man Behandlungstemperatur, Verweilzeit und Alkalimetallgehalt des Behandlungsmittels bei höherer chemischer Reaktivität des Behandlungsgutes niedrig wählt, und umgekehrt.

Die apparative Ausgestaltung der Reaktorsäule folgt den Erfordernissen des erfindungsgemäßen Verfahrens. So kann man vorsehen, daß eine beheizbare Säule verwendet wird, um bei reaktionsträgem Behandlungsgut eine günstige Umsetzungsgeschwindigkeit zu erzielen. Die Reaktorsäule weist im unteren Teil über ihren Querschnitt ein gas- und flüssigkeitsdurchlässiges plattenförmiges Element auf, welches als Auflage für die Schüttung des Behandlungsmittels dient.

Es hat sich als günstig erwiesen, flüssiges Behandlungsgut von unten nach oben durch die Säule zu schicken; gasförmige Stoffe oder Stoffgemische können die Säule in beliebiger Richtung durchströmen.

Eine im Rahmen der Erfindung wesentliche zusätzliche Ausgestaltung betrifft die Regenerierung des Trägers für das Alkalimetall nach Verbrauch des letzteren. Demgemäß ist ein Verfahren zur Rückgewinnung des Trägers des im beschriebenen Verfahren verbrauchten Behandlungsmittels in inerter Form dadurch gekennzeichnet, daß man das Behandlungsmittel nacheinander mit

- a) einem inerten Lösungsmittel,
- b) einem niederen Alkohol, sowie - bei wasserunlöslichen Trägern - noch
- c) Wasser

spült und den Rückstand 30 Min. bis 2 Stunden bei 100 - 400° C trocknet.

Dem Verfahren können u. a. unterworfen werden:

- Feste oder flüssige organohalogenhaltige Verbindungen, jeweils in Lösemitteln gelöst,
- Reine gasförmige Organohalogenverbindungen und
- Gasgemische mit einem Gehalt an Organohalogenverbindungen.

Die dem erfindungsgemäßen Verfahren eige-

nen Vorteile können am Beispiel der Enthalogenisierung PCB-haltiger Transformatorenöle veranschaulicht werden.

Bislang wurden polychlorierte Biphenyle (PCB's) wegen ihrer günstigen elektrischen Eigenschaften, wie z. B. hohe Isolationsfähigkeit und Unbrennbarkeit, in Transformatoren eingesetzt. Inzwischen ist man jedoch zu der Erkenntnis gelangt, daß schon die polychlorierten Biphenyle gesundheitsgefährdend sind und die aus ihnen bei einem evtl. Brand entstehenden polychlorierten Dibenzofurane hochtoxisch sind. Mit der Erhebung dieses Gefahrenpotentials wurde begonnen, PCB gegen mineralische Trafoöle oder Siliconöle auszutauschen.

Das Austausch-Transformatoröl ist jedoch hierbei meist mit Resten von PCB, welche im Transformator verblieben waren, kontaminiert und muß deshalb ebenfalls als problematisch angesehen werden. Weiterhin kommt es vor, daß unkontaminierte Isolieröle bei einer in Intervallen stattfindenden Reinigung (Trocknung, Abtrennung von Feststoffen) mit PCB aus der Reinigungsanlage kontaminiert werden. Dies macht ebenfalls eine Behandlung zur Entgiftung notwendig.

Es wird am Beispiel einer Trafoöluentgiftung der vollständige Verfahrensgang, beginnend mit der Bereitung des Behandlungsmittels bis zur Regenerierung des Trägerstoffs erläutert.

Beispiel 1

Das Trägermaterial $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Typ XL 129, Fa. Rhône Poulenc) in Form eines Granulats mit einem mittleren Durchmesser von 3 mm und einer Oberfläche von 95 m²/g wird zunächst 2 Stunden bei 400° C unter Normaldruck im Muffelofen getrocknet. Parallel dazu wird Natrium unter Inertgas durch Erhitzen verflüssigt.

Das in einem Drehrohr vorgelegte und in Mischbewegung versetzte Granulat wird unter einem Inertgasstrom auf 150° C aufgeheizt. 30 Gew.-% Natrium, bezogen auf das Gewicht des inerten Trägers, werden aufgeschmolzen und dem bewegten Granulat zugegeben. Nach 30 Min. ist das Granulat, kenntlich an der Schwarzfärbung, mit feinverteiltem Natrium überzogen. Das mit Natrium beschichtete Trägermaterial wird nun in eine beheizbare senkrechte Behandlungssäule (Höhe 50 cm) aus Stahl mit einem Fassungsvermögen von 1 l gefüllt. Das Behandlungsgut, ein mineralisches Trafoöl mit einem Gehalt von 1 Gew.-% PCB wird hierauf von unten nach oben durch die Säule gepumpt (Säulentemperatur 120° C, Kontaktzeit 1 h). Der PCB-Gehalt des Trafoöls konnte so bei einmaligem Durchlauf auf unter die Nachweisgrenze gesenkt werden.

Die Wiederverwendbarkeit des gereinigten Tra-

foöls konnte in einer Untersuchung eines unabhängigen Institutes bestätigt werden.

Überraschenderweise hat sich auch regeneriertes Granulat aus dem Verfahren des Beispiels 1 als hervorragend geeignet erwiesen. Sowohl die Wiederbeschichtbarkeit mit 30 Gew.-% Natrium, bezogen auf das Granulatgewicht, als auch die Enthalogenie desselben Behandlungsguts wie in Beispiel 1 fiel unerwartet erfolgreich aus.

Regeneriert wurden die Pellets durch

- a) Spülen mit Hexan,
- b) Spülen mit Ethanol und
- c) Spülen mit Wasser und anschließendes einstündiges Trocknen bei 300° C.

Im Rahmen der Erfindung kommt der richtigen Beschichtung des Trägermaterials besondere Bedeutung zu. Es hat sich im Laufe der Entwicklung gezeigt, daß mit einigen möglich erscheinenden Arbeitsweisen keine befriedigenden Enthalogenieergebnisse erzielt werden konnten. Nicht besonders bewährt hat es sich, Natrium vorzulegen und zu verflüssigen, um anschließend Pellets zuzugeben, Pellets vorzulegen und festes Natrium zuzugeben, um anschließend aufzuheizen, Pellets vorzulegen, ein mit Isopropanol gereinigtes Natrium zuzugeben und anschließend aufzuheizen.

Die mangelhafte Eignung beruhte in allen 3 Fällen auf der Tatsache, daß nur geringe Mengen Natrium aufbringbar waren, so daß lediglich ein silberglänzender Pelletbelag aus einer hauchdünnen Natrium-Schicht mit geringer spezifischer Oberfläche resultierte.

Als optimale Beschichtungsweise hat sich vielmehr die in diesem Beispiel Beschriebene gemäß a) - c) ergeben, obwohl die zuletzt kritisch besprochenen Methoden grundsätzlich anwendbar sind.

Beispiel 2

Es wurde versucht, mit einem analog US-PS 4 639 309 hergestellten Na-beschichteten Sand in einer Säule zu enthalogenieieren.

200 g einer Lösung von Chlorbenzol in Xylol (äquivalent zu 10.000 ppm organisch gebundenem Chlor) werden innerhalb 20 Min. von unten nach oben über die auf 60° C erhitzte, schon in Beispiel 1 verwendete Säule, enthaltend eine Schüttung aus granuliertem Zeolith, Handelsname MS 330, mit einem mittleren Durchmesser der Teilchen von 1,4 mm und einer spezifischen Oberfläche von 1,1 m²/g gepumpt. Der Zeolith wurde zunächst 4 Stunden bei 400° C im Muffelofen getrocknet und dann mit 8 Gew.% Natrium, bezogen auf die Einsatzmenge Granulat, überzogen. Es wird bei der Behandlung nur solange mit Stickstoff gespült, bis eine vollständige Benetzung des natriumbeschichteten Trägermaterials mit der Lösung gewährleistet ist. Nach zweimaligem Durchströmenlassen der

Säule konnte Chlorbenzol nicht mehr nachgewiesen werden (Nachweisgrenze = NWG = 10 ppm).

Beispiel 3

Als Ergänzung wurde auch ein Zeolith-Pulver (Handelsname Wessalith P, Fa. Degussa AG, Oberfläche: ca. 30 m²/g) zum Beschichten mit Natrium eingesetzt. Das Pulver wurde 2 Stunden bei 600° C unter Normaldruck im Muffelofen getrocknet und mit 5 Gew.% Natrium, bezogen auf die Einsatzmenge Zeolith-Pulver, beschichtet. Die Reaktivität des Natriums ist derart erhöht, daß unter strengstem Sauerstoffabschluß gearbeitet werden muß.

Durch diese große Reaktivität eignet sich das beschichtete Pulver hervorragend zum Abbau von organisch gebundenen Halogenen, die sonst nur sehr schwer abbaubar sind.

Das mit Natrium beschichtete Pulver wird in die in Beispiel 1 erwähnte, auf 50° C erwärmte Behandlungssäule gefüllt. Es wird eine Lösung von 5000 ppm organisch gebundenem Chlor enthaltendem Methylenchlorid in Hexan über die Säule von unten nach oben gepumpt, wobei die Kontaktzeit 40 Min. beträgt. Die Abbaurrate des organisch gebundenen Chlors liegt nach zweimaligem Durchlaufenlassen der Lösung bei > 99 %.

Beispiel 4

Das in Beispiel 1 verwendete α -Al₂O₃-Granulat wird 3 Stunden bei 150° C und 32 mbar im Vakuumtrockenschrank getrocknet und anschließend mit 31 Gew.% Natrium, bezogen auf die Einsatzmenge des Al₂O₃-Granulats, beschichtet.

Es folgt eine Entchlorung von Chlorethan, gelöst in Hexan (äquivalent zu 50.000 ppm organisch gebundenem Chlor) in der in Beispiel 1 beschriebenen Behandlungssäule aus Stahl, die mit dem natriumbeschichteten Granulat gefüllt war. Bei einer Temperatur von 60° C wird bei Durchströmung der Säule von oben nach unten und einer Verweilzeit der Lösung in der Säule von 10 Min. eine Abbaurrate bis unter die Nachweisgrenze erzielt.

Beispiel 5

Ein gemäß Beispiel 1 regeneriertes α -Al₂O₃-Granulat vom Typ SCM 99 XT (mittlerer Teilchendurchmesser 2,5 mm und spezifische Oberfläche 110 m²/g) wird bei 150° C und 26 mbar 2 Stunden getrocknet. Im Drehrohrofen wird das Granulat unter einem Inertgasstrom auf 150° C aufgeheizt und flüssiges Natrium solange zugegeben, bis 30 Gew.% Natrium, bezogen auf die Einsatzmenge Granulat, aufgezogen sind.

Nach dem Umfüllen in zwei hintereinander geschaltete Behandlungssäulen aus Stahl des in Bei-

spiel 1 verwendeten Typs wird bei einer Temperatur von 110° C ein mit 10.000 ppm PCB dotiertes Trafoöl jeweils von unten nach oben durch die Säule gepumpt, wobei die Kontaktzeit 15 Min. beträgt. Hierbei konnte nach einmaligem Durchströmen kein organisch gebundenes Chlor bzw. PCB mehr nachgewiesen werden.

Beispiel 6

Natriumchlorid mit einer Korngröße von 0,3 - 0,6 mm wird 2 Stunden bei 200° C im Vakuum-trockenschrank getrocknet. Danach wird es in einen Rührkolben gefüllt und unter Rühren bei 120° C unter Inertgas (Argon) mit Natrium versetzt bis eine Beladung von 10 %, bezogen auf Kochsalz, erreicht ist.

Das natriumüberzogene Kochsalz ist grau gefärbt und rieselfähig. Bei 60° C wird eine Lösung von 3-Chlor-1-Propen (äquivalent zu 8900 ppm organischem Chlor) in Hexan über eine mit dem natriumbeschichteten Kochsalz gefüllte Säule geschickt.

Bei einer Kontaktzeit von 20 Min. war im Eluat kein organisch gebundenes Chlor mehr nachweisbar.

Beispiel 7

α -Al₂O₃-Granulat Typ SCS 79, Fa. Rhône-Poulenc, mit einem mittleren Durchmesser von 3,0 mm und einer Oberfläche von 98 m²/g, wird bei 150° C und 25 mbar 3 Stunden getrocknet.

Unter Inertgasstrom wird solange Natrium verflüssigt und dem Granulat zugegeben, welches sich in einem Drehrohrofen bei 150° C in Mischbewegung befindet, bis eine Beladung des α -Al₂O₃-Granulats von 25 Gew.% Natrium, bezogen auf die Einsatzmenge Granulat, erreicht ist. Das natriumbeschichtete Granulat wird in die Behandlungssäule aus Stahl (gemäß Beispiel 1) gefüllt und auf 50° C aufgeheizt.

Ein FCKW-Gas F131 (= Trichlorfluorethylen) wird mit Argon als Inertgas so verdünnt, daß 5 Vol.% Halogen vorliegen. Das Gas wird durch die genannte Säule mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 15 l/h geführt. Dabei wird eine Abbaurate von 85 % erreicht.

Bei Erhöhung der Säulentemperatur auf 70° C und sonst gleicher Versuchsanordnung konnte eine Abbaurate an organischem Chlor von > 99 % erzielt werden.

Beispiel 8

Wasserfreies Na₂CO₃ wird in einem Rührgefäß unter Argon vorgelegt und unter Rühren bei 125° C solange mit flüssigem Natrium versetzt, bis ein

Natriumgehalt von 7 %, bezogen auf Na₂CO₃, erreicht ist. Das graue, rieselfähige, natriumbeschichtete Na₂CO₃ wird in die beheizbare Behandlungssäule gemäß Beispiel 1 gefüllt. Bei Raumtemperatur wird nun eine Lösung von Chlorbenzol mit 10.000 ppm organisch gebundenem Chlor in Hexan mit einer Kontaktzeit von 20 Min. über die Behandlungssäule gegeben. Der organische Chlor-Gehalt des Eluats liegt bei 5.100 ppm.

Bei einer Säulentemperatur von 90° C und ansonsten gleicher Versuchsanordnung liegt der organische Chlor-Gehalt der auslaufenden Lösung unter der Nachweisgrenze.

Beispiel 9

200 g Aktivkohle Typ Epanit, gepulvert, werden 3 Stunden bei 180° C im Vakuum-Trockenschrank getrocknet und in einem Rührgefäß unter Inertgas bei 130° C vorgelegt. Unter Rühren gibt man solange flüssiges Natrium zu, bis 35 % Natrium, bezogen auf Aktivkohle, zugegeben sind. Die beschichtete Aktivkohle ist grau-schwarz und rieselfähig. Eine an die Luft gebrachte Probe glüht nach wenigen Augenblicken durch. Die beschichtete Aktivkohle wird in eine Behandlungssäule (wie in Beispiel 1) gefüllt und anschließend eine Chlorbenzollösung in Hexan (10.000 ppm organisch gebundenes Chlor) bei Raumtemperatur und einer Kontaktzeit von 20 Min. zu 83 % entchlort.

Durch Erhöhung der Temperatur in dem als bevorzugt beanspruchten Bereich läßt sich bei gleicher Versuchsanordnung die Abbaurate auf > 99 % steigern.

Beispiel 10

SiO₂-Pellets mit einem Durchmesser von 4 - 7 mm werden 2 Stunden bei 400° C am Muffelofen getrocknet, unter Argon bei 140° C in einem Rührgefäß vorgelegt und mit 5 % flüssigem Natrium, bezogen auf die Pellets, versetzt. Nach 60 Min. Rühren sind die Pellets gleichmäßig schwarz beschichtet. Die natriumbeschichteten SiO₂-Pellets wurden in die in Beispiel 1 beschriebene beheizbare Behandlungssäule eingefüllt. Durch diese läßt man bei 120° C und einer Kontaktzeit von 20 Min. eine Chlorbenzollösung in Hexan (10.000 ppm organisch gebundenes Chlor) von unten nach oben strömen.

Der Cl-Gehalt im Eluat liegt unter der Nachweisgrenze.

Beispiel 11

Es wurde versucht, mit einem analog US-Patent 4 639 309 hergestellten Na-beschichteten Sand in einer Säule eine Enthalogenisierung durch-

zuführen.

200 g Sand (Korndurchmesser 0,3 - 2 mm) werden in 500 ml Xylol auf 120° C erhitzt und 20 g Natrium zugegeben. Der silbrig glänzende, das Natrium enthaltende Träger wird unter Schutzgasatmosphäre in eine Säule überführt und anschließend 100 ml einer 1000 ppm organisch gebundenes Chlor enthaltenden Lösung von Chlorbenzol in Hexan aufgegeben. Bei 60° C war eine Entchlörung bis zu 30 % möglich.

Der Natriumüberschuß, bezogen auf Chlor, liegt bei 8 : 1, was auf eine schlechte Benetzung (geringe Oberfläche und hohe Schichtdicke) zurückzuführen ist.

Beispiel 12

Nach den Erfahrungen aus Beispiel 11 wurde versucht, Sand in der erfindungsgemäß optimalen Arbeitsweise zu beschichten. Hierzu werden 200 g Sand auf 150° C erwärmt und 20 g Natrium flüssig zugegeben. Das Natrium zieht auf die Oberfläche des Sandes in silbergrauer Farbe auf. Nach Überführung dieses natriumbeschichteten Trägermaterials wurde wiederum Chlorbenzol in Hexan (mit 10.000 ppm organisch gebundenem Chlor) über die Säule geleitet. Auch in diesem Falle konnte die Entchlörung nicht quantitativ durchgeführt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Enthlogenieren eines Behandlungsgutes aus gelösten oder gasförmigen oder in Gasgemischen vorliegenden Organohalogenverbindungen durch Inberührungbringen des Behandlungsgutes mit von Teilchen eines inerten Feststoffes getragenen Natrium oder Kalium als Behandlungsmittel bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter Inertgas,
dadurch gekennzeichnet,
daß man das Behandlungsgut bei Temperaturen von 20 - 160° C, vorzugsweise 40 - 120° C, durch mindestens eine das Behandlungsmittel als Schüttung enthaltende Säule aus alkalimetall- und alkalibeständigem Werkstoff bei einer Verweilzeit im Bereich von 120 - 1, vorzugsweise 60 - 10 Min., leitet, wobei das Behandlungsmittel 1 - 50, vorzugsweise 10 - 30 Gew.-% des Alkalimetalls, bezogen auf das Gewicht des inerten Trägers, enthält und die Menge der Schüttung so bemessen wird, daß der Alkalimetallgehalt ausreicht, um das im Behandlungsgut enthaltene Halogen zu binden.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß als Träger für das Alkalimetall Aluminium-

oxide, Aktivkohle, Kochsalz, kalziierte Soda, Kieselsäuren oder Zeolithe in Pulverform oder in Form von Granulat mit bis zu 6 mm Durchmesser eingesetzt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß man Behandlungstemperatur, Verweilzeit und Alkalimetallgehalt des Behandlungsmittels bei höherer chemischer Reaktivität des Behandlungsgutes niedrig wählt, und umgekehrt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine beheizbare Säule verwendet und die Schüttung des Behandlungsmittels auf einem im unteren Teil der Säule über ihren Querschnitt angebrachten, gas- und flüssigkeitsdurchlässigen, plattenförmigen Element, vorzugsweise einem Sieb oder einer Fritte, abstützt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man flüssiges Behandlungsgut von unten nach oben durch die Säule schickt.
6. Verfahren zur Rückgewinnung des Trägers des im vorstehend beanspruchten Verfahrens verbrauchten Behandlungsmittels in inerte Form,
dadurch gekennzeichnet,
daß man das Behandlungsmittel nacheinander mit
 - a) einem inerten Lösungsmittel,
 - b) einem niederen Alkohol - sowie bei wasserunlöslichen Trägern - noch
 - c) Wasser
 spült und den Rückstand 30 Min. bis 2 Stunden bei 100 - 400° C trocknet.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91 10 8627

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
D,Y	US-A-4 639 309 (LALANCETTE et al.) * Spalte 1, Zeilen 40-55; Spalte 2, Zeile 37 - Spalte 3, Zeile 2; Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 4, Zeile 15; Spalte 5, Zeilen 1-36; Spalte 6, Beispiel 1 *	1-6	A 62 D 3/00
Y	US-A-4 612 404 (THYAGARAJAN) * Spalte 2, Zeilen 27-35, 61-68; Spalte 4, Zeilen 17-49; Spalte 5, Zeilen 35-43; Spalte 8, Zeile 63 - Spalte 9, Zeile 1; Ansprüche 1, 2, 4, 5 *	1-6	
Y	EP-A-0 135 043 (SEA MARCONI TECHNOLOGIES S.p.A.) * Spalte 2, Zeile 16 - Spalte 3, Zeile 1; Spalte 4, Zeile 11 - Spalte 5, Zeile 10; Spalte 6, Zeilen 20-26; Ansprüche *	1-6	
A	US-A-4 379 746 (NORMAN et al.) * Spalte 1, Zeilen 37-52; Spalte 2, Zeile 33 - Spalte 3, Zeile 29; Spalte 3, Beispiel 1; Ansprüche *	1,2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	WO-A-8 603 690 (BERGWERKSVERBAND GmbH)		A 62 D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-10-1991	Prüfer DALKAFOUKI A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	