

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 635 283 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.01.1999 Patentblatt 1999/03

(51) Int. Cl.⁶: **A62D 3/00**

(21) Anmeldenummer: **94250184.2**

(22) Anmeldetag: **20.07.1994**

(54) Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von organohalogenhaltigen festen Stoffen

Process for the reductive dehalogenation of solid materials containing organohalogens

Procédé pour la déshalogénation réductive des matériaux solides contenant des composés organiques halogénés

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU MC NL
PT SE**

(30) Priorität: **24.07.1993 DE 4324931**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
25.01.1995 Patentblatt 1995/04

(73) Patentinhaber:
**UFZ-UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM
D-04318 Leipzig (DE)**

(72) Erfinder:
• **Kopinke, Frank-Dieter
04109 Leipzig (DE)**
• **Remmler, Matthias
04275 Leipzig (DE)**
• **Stottmeister, Ulrich
04349 Leipzig (DE)**

(74) Vertreter:
**Bourcevet, Hartmut, Dr.
Talstrasse 2 A
13189 Berlin (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 288 408 GB-A- 2 017 143
US-A- 4 910 353**

- **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 76, no. 13, 27. März 1972, Columbus, Ohio, US; abstract no. 69170s, M.V.KENNEDY ET AL 'Chemical and Thermal Aspects of Pesticide Disposal' Seite 115 ;Spalte 2 ;
- **BULLETIN DES SOCIETES CHIMIQUES BELGES**, Bd.79, 1970, OXFORD GB Seiten 329 - 336 J.DE LANNOY ET AL 'Sodium-Ammonia Reductions in N-Heteroaromatic Chemistry.'
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, vol. 83, no. 14, 6. Oktober 1975, Columbus, Ohio, US; abstract no. 125874h, E.S.LAHANIATAS ET AL 'Ecological chemistry. XCIV. Analysis and photochemistry of high-boiling polychlorinated paraffin mixtures' Seite 805 ;Spalte 1 ;

Bemerkungen:

Die Akte enthält technische Angaben, die nach dem Eingang der Anmeldung eingereicht wurden und die nicht in dieser Patentschrift enthalten sind.

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).

EP 0 635 283 B1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein chemisches Verfahren zur Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen, die in Gemischen von festen Stoffen enthalten sind.

Abfälle oder Nebenprodukte industrieller Prozesse, die organisch gebundene Halogene (Fluor, Chlor, Brom, Iod als Organohalogene oder Halogenkohlenwasserstoffe) enthalten, stellen wegen ihrer ökotoxischen Eigenschaften ein erhebliches Gefahrenpotential dar. Für ihre Zerstörung sind zahlreiche Verfahren bekannt und z. T. technisch erprobt (siehe G. Dehoust, Ch, Ewen, R. Gensicke: Abfallfabrik, dargestellt am Beispiel der Beseitigung halogenorganischer Abfälle, Müll und Abfall 1991 (5), 283-294). Als Alternative zur Hochtemperaturverbrennung oder Hochtemperaturpyrolyse sind Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung unter milden Reaktionsbedingungen von Interesse. Lissel und Fründ geben eine aktuelle Übersicht über verfügbare nicht-thermische Verfahren M. Lissel, M. Fründ, Labor 2000, 1991, 205 -208. Nach dem Degussa-Natrium-Prozeß DE-PS 28 13 200 C2 (1979), US-Pa. 4 255 252 (1979) wird Natrium als Suspension (mittlerer Teilchendurchmesser unter 100 µm, vorzugsweise unter 30 µm) in Öl bei erhöhten Temperaturen (90 - 160 °C) mit vorbehandelten Abfallölen zur Reaktion gebracht. Kennedy u. Mitarb. (M. V. Kennedy, E. J. Stojanovic, F. L. Shuhman, Jr.: Chemical and thermal aspects of pesticide disposal. J. Environ. Qual. 1972 (1) 63 - 65) beschreiben Natrium in Ammoniak als Agens zur Zerstörung von halogenierten Pestiziden, die zuvor in n-Hexan aufgelöst wurden. Die Autoren geben keine Mengenverhältnisse (Natrium zu Pestizid) an und wenden das Agens ausschließlich auf vorher gelöste (flüssige) Stoffe an.

Ein Vorteil des Natrium-Prozesses ist seine Selektivität. Im Unterschied zum oxidativen Abbau und zur katalytischen Hydrierung werden Kohlenwasserstoffe davon nicht betroffen. Wegen seiner hohen Reaktivität kann Natrium bereits bei niedrigen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten eine vollständige Dehalogenierung bewirken, sofern keine Transportlimitierung im Reaktionsmedium auftritt. Die technische Umsetzung des Natrium-Prozesses erfordert einen vergleichsweise geringen Investitionsaufwand und ist daher für kleinere, ggf. mobile Anlagen besonders geeignet. Ein offensichtlicher Nachteil der Anwendung von Metallsuspensionen besteht darin, daß feste Produkte damit nicht in einfacher Weise behandelt werden können, weil Feststoff-Feststoff-Reaktionen eine hohe Transporthemmung aufweisen. Eben diese Anwendung ist aber von Interesse für die Behandlung von Feststoffen wie beladenen Aktivkohlen und -koksen, Filterstäuben u. a., bei denen geringe Konzentrationen von mehr oder weniger fest gebundenen Halogenkohlenwasserstoffen auf einer festen Matrix vorliegen.

Aus der EP-A 288 408 ist ein Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung kontaminierten Feststoffe bekannt, bei dem Natrium bei - 50°C in Ammoniak

gelöst wird und die Feststoffe mit der hergestellten Natriumlösung kontaktiert werden.

Die Erfindung löst dem gegenüber die Aufgabe, Halogenkohlenwasserstoffe, die an festen Matrices sorbiert vorliegen, einer direkten Dehalogenierung mit Natrium zugänglich zu machen, wobei für eine weitgehend vollständige Dehalogenierung lediglich ein geringer stöchiometrischer Natrium überschuß erforderlich ist.

Erfindungsgemäß wird Natrium in suspensierter Form eingesetzt. Als Lösungsmittel wird flüssiger Ammoniak verwendet. Aus den physikalischen Eigenschaften von NH₃ folgt, daß man flüssigen Ammoniak bei Atmosphärendruck und abgesenkten Temperaturen (Kp = -33,5°C) oder bei Umgebungstemperatur unter erhöhtem Druck (p = 8 bar bei 20°C) handhaben kann.

Es ist bekannt, daß sich in reinem Ammoniak gelöstes Natrium nur langsam in das schwer lösliche Natriumamid umwandelt, daß diese Umwandlung aber durch verschiedene Katalysatoren, z. B. Eisen-III-Salze, Aktivkohle u. a. stark beschleunigt wird. Überraschend wurde gefunden, daß die Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen mit Natrium auch in Anwesenheit von solchen Feststoffen, die eine schnelle Abreaktion des Natriums bewirken, glatt verläuft.

Das Verfahren kann in unterschiedlichen Ausführungsformen angewandt werden.

Gemäß der Erfindung wird der Feststoff in Ammoniak suspendiert und das metallische Natrium zudosiert. Die Dehalogenierung ist nach kurzer Reaktionszeit abgeschlossen. Nahezu vollständiger Umsatz tritt bereits nach einer Minute Kontaktzeit zwischen Natriumsuspension und einer wenig porösen Feststoffmatrix ein.

Für mikroporöse und stark aggregierte Materialien können Kontaktzeiten bis zu 30 Minuten vorteilhaft sein. Längere Reaktionszeiten wirken sich nicht negativ auf das Ergebnis der Umsetzung aus, sie verschlechtern lediglich die Raum-Zeit-Ausbeute. Die Behandlung kann bei Temperaturen nahe dem Siedepunkt von Ammoniak unter Atmosphärendruck oder bei Temperaturen nahe Umgebungstemperatur unter erhöhtem Druck oder unter Bedingungen zwischen diesen Eckpunkten ausgeführt werden.

Die Erfindung besitzt aus verfahrenstechnischer Sicht spezifische Vor- und Nachteile, die insbesondere die Reaktorausführung und den Ammoniakkreislauf betreffen. Das Lösungsmittel Ammoniak kann nach beendeter Reaktion entweder als flüssige Phase vom gereinigten Feststoff abgetrennt oder direkt verdampft werden. Die Verdampfung wird in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen durch Erwärmen und/oder Entspannen erreicht. In jedem Fall wird Ammoniak im Kreislauf geführt.

Reaktionstemperaturen oberhalb von 30°C sind nur dann sinnvoll, wenn dadurch zusätzliche Effekte an der Feststoffmatrix bewirkt werden sollen (z. B. Extraktion von weiteren Schadstoffe). Die Aufarbeitung der Reakti-

onsprodukte ist von der gewählten Ausführungsform und dem zu reinigenden Abfallprodukt abhängig. Sie enthält folgend Schritte, die in ihrer Reihenfolge unterschiedlich kombiniert werden können: (i) Zersetzung von überschüssigem Natrium durch Zugabe von Wasser oder anderen Reagenzien mit aktivem Wasserstoff (z. B. Methanol, Essigsäure, verdünnte Mineralsäuren o. a.); (ii) Verdampfen des Lösungsmittels durch Erwärmen oder Entspannen, wobei der verdampfte Ammoniak nach erneuter Verflüssigung im Kreislauf zu führen ist; (iii) Waschen und Neutralisieren des gereinigten Feststoffs bzw. der Waschwässer, falls erforderlich. Für eine annähernd vollständige Dehalogenierung ist ein geringer stöchiometrischer Überfluß an Natrium erforderlich, da es durch unerwünschte Nebenreaktionen in unterschiedlichem Umfang verbraucht wird. In der Regel wird dieser Überfluß aus Kostengründen so gering wie möglich gehalten. Unter speziellen Bedingungen kann es auch vorteilhaft sein, mit einem höheren Natriumüberschuß zu arbeiten und vor der Zersetzung eine Phasentrennung festflüssig durchzuführen, um so die noch gebrauchsfähige Natriumlösung für einen weiteren Dehalogenierungsansatz zu nutzen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand typischer Ausführungsbeispiele im Labormaßstab weiter erläutert:

Als feste Matrices (Siefraction 0.5-2 mm) wurden eine Aktivkohle (Hydrafine 30 der Fa. Lurgi), eine Flugasche aus einem Braunkohlekraftwerk und ein Flusssediment aus der Weißen Elster (lufttrocken) geprüft. Diese Matrices wurden mit folgenden Chlorkohlenwasserstoffen (10^2 - 10^4 ppm) beladen: o-Dichlorbenzol, p-Chlorphenol, 1-Chlornaphthalin, 2,3,4-Trichlorbiphenyl, DDT und Lindan. 10 g des dotierten Feststoffs wurden in 30 ml flüssigem Ammoniak suspendiert und einem Magnetührer unter Atmosphärendruck am Rückfluß (-33 °C) gerührt. In dieser Suspension wurden ca. 100 mg metallisches Natrium eingetragen. In der Umgebung des sich schnell auflösenden Natriumstücks trat die charakteristische tiefe Blaufärbung von solvatisiertem Natrium auf.

Unmittelbar nach dem vollständigen Auflösen des Natriums wurde der Rückflußkühler entfernt und der Ammoniak innerhalb weniger Minuten abgedampft. Der feste Rückstand wurde mit verdünnter Säure gequenchet und mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln extrahiert. Die Extrakte wurden gaschromatographisch analysiert (FID und ECD als Detektoren). In der wäßrigen Phase wurde durch Ionenchromatographie die Konzentration an Chloridionen bestimmt.

Als Ergebnis der Chloridanalyse wurde das mit dem Feststoff zugeführte Organochlor vollständig als Chlorid wiedergefunden (98 ± 3 %). Die Analyse der organischen Extrakte wies Umsätze der Chlorkohlenwasserstoffe zwischen 95 und >99 % aus. Als Hauptprodukte wurden die erwarteten Dechlorierungsprodukte Benzol, Phenol, Naphthalin, Biphenyl und Methylfluoren neben geringen mengen

partiell hydrierter Kohlenwasserstoffe (z. B. Dihydronaphthaline) nachgewiesen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur reduktiven Dehalogenierung von Halogenkohlenwasserstoffen, die in Gemischen mit festen Stoffen vorliegen, durch Behandeln dieser Gemische mit Natrium in flüssigem Ammoniak, dadurch gekennzeichnet, daß metallisches Natrium zu einem kontaminierten Feststoff, dispergiert in flüssigem Ammoniak, gegeben wird und im gelösten Zustand weitere chemische Reaktionen einget.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Natriumbehandlung 1 - 30 Minuten, vorzugsweise 2-10 Minuten, bei 15 - 25 °C unter erhöhtem Druck am Rückfluß vornimmt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Natriumbehandlung 1 - 20 Minuten, vorzugsweise 2 - 10 Minuten, drucklos bei -33 °C oder bei leicht erhöhtem Druck unterhalb 0 °C durchführt.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Behandlung mit einem Überschuß an Natrium vornimmt und das unverbrauchte Reagenz vor einer Zersetzung mit wasserstoffaktiven Verbindungen als ammoniakalische Lösung für weitere Umsetzungen abtrennt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lösungsmittel Ammoniak nach beendeter Reaktion durch Erwärmen und/oder Entspannen verdampft und im Kreislauf führt.

Claims

1. A process for the reductive dehalogenation of hydrogen halides present in mixtures with solids by treating these mixtures with sodium in liquid ammonia, whereby metallic sodium is added to a contaminated solid dispersed in liquid ammonia and undergoes further chemical reactions in a dissolved state.
2. A process according to claim 1 whereby the sodium treatment lasts 1-30 minutes and preferably 2-10 minutes at 15-25 °C under pressure with reflux.
3. A process according to claim 1 whereby the sodium treatment lasts 1-20 minutes and preferably 2-10 minutes below 0 °C without pressure or under a slightly increased pressure.

4. A process according to claim 1 whereby the treatment is carried out with excess sodium, and the unused reagent is removed as an ammoniac solution for additional reactions before it is decomposed with hydrogen-active compounds.

5

5. A process according to claim 1 whereby the solvent, ammonia, is evaporated after the reaction is over by heating it and/or flash evaporation and recycled.

10

Revendications

1. Procédé pour la déhalogénéation par réduction d'hydrocarbures halogénés présents dans des mélanges contenant des matières solides, lequel prévoit un traitement par le sodium de ces mélanges dans de l'ammoniac liquide, caractérisé en ce qu'on ajoute du sodium métallique, dispersé dans de l'ammoniac liquide, à un solide contaminé et que ledit sodium métallique, à l'état dissous, subit d'autres réactions chimiques.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on procède au traitement par le sodium pendant 1-30 minutes, de préférence 2-10 minutes, à la hauteur du recyclage, ce à une température comprise entre 15 et 25 °C et à une pression élevée.
3. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on procède au traitement par le sodium pendant 1-20 minutes, de Préférence 2-10 minutes, sans pression à une température de -33 °C et à une pression légèrement supérieure pour une température inférieure à 0 °C.
4. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'on procède au traitement avec un excédent de sodium et que, préalablement à une décomposition avec des composés actifs dans l'hydrogène et en vue d'autres transformations, on isole sous la forme d'une solution ammoniacale le réactif non utilisé.
5. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce qu'à la fin de la réaction, on évapore le solvant ammoniac en le réchauffant et/ou le détendant et qu'on l'introduit dans le cycle.

15

20

25

30

35

40

45

50

55