

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 642 809 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94113598.0**

(51) Int. Cl.⁶: **A62D 3/00**

(22) Anmeldetag: **31.08.94**

(30) Priorität: **09.09.93 AT 1819/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.95 Patentblatt 95/11

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

(71) Anmelder: **Chemie Linz GmbH**
St.Peter-Strasse 25
A-4021 Linz (AT)

(72) Erfinder: **Lercher, Johannes, Dr.**
Tirolergasse 4
A-1130 Wien (AT)
Erfinder: **Zhaoqui, Zhan**
Geulstraat 78
NL-7523 TV Enschede (NL)

(74) Vertreter: **Kunz, Ekkehard, Dr.**
Chemie Linz GmbH
Abteilung Patente
St. Peter-Str. 25
A-4021 Linz (AT)

(54) **Umweltgerechter Abbau und Entsorgung von heteroatomhaltigen Verbindungen.**

(57) Verfahren zum umweltgerechten Abbau von chemischen Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatome X, wobei X F, Cl, Br, J, N, O oder S bedeutet, aufweisen durch Spaltung der C-X Kohlenstoff-Heteroatombindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die chemischen Verbindungen oder Gegenstände, in denen die chemischen Verbindungen enthalten sind, in Gegenwart eines Aluminiumkatalysators bei 300 - 600 °C mit Wasserdampf behandelt werden.

EP 0 642 809 A1

Heteroatomhaltige Verbindungen, wie etwa halogenierte Kohlenwasserstoffe oder Heterocyclen, wie beispielsweise Triazinverbindungen, finden in vielen Bereichen Anwendung. So kommen beispielsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel, als Treibmittel, im Reinigungsbereich oder als Flammschutzmittel zum Einsatz. Andere Einsatzgebiete für heteroatomhaltige Verbindungen sind beispielsweise die Kunststoffindustrie oder der Agrarbereich.

So werden unter anderem Triazinverbindungen, wie Melamin und dessen Folgeprodukte, etwa Melamin-Formaldehydharze, in großem Umfang zu Kunststoffgegenständen oder bei der Beschichtung von Holzfaserverplatten verarbeitet.

Da diese Verbindungen bzw. Gegenstände oder Formulierungen, die diese Verbindungen enthalten, eines Tages auch wieder entsorgt werden müssen, ist deren umweltgerechte Beseitigung von großer Bedeutung. Obwohl bekannt ist, daß bei der pyrolytischen Behandlung vieler heteroatomhaltiger Verbindungen Giftstoffe, wie Blausäure, Dicyan, Isocyansäure entstehen, wurde bisher kein umweltgerechtes Entsorgungsverfahren gefunden.

In EP-A-0 051 156 ist beschrieben, daß Spuren von Melamin aus Abgasen in Gegenwart von Wasserdampf und Kupfer- und/oder Eisenoxid enthaltenden Katalysatoren bei 205 bis 280 °C bis zu etwa 90 %, in Gegenwart von Aluminiumkatalysatoren von etwa 30 bis höchstens 70 % entfernt werden können. Eine umweltgerechte und möglichst vollständige Entsorgung einer Vielzahl von heteroatomhaltigen Verbindungen, insbesondere von Triazinverbindungen, ist gemäß EP-A-0 051 156 jedoch nicht möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren zu finden, das für eine Vielzahl von unterschiedlichen Verbindungen, die Kohlenstoff-Heteroatombindungen aufweisen, eine möglichst umweltgerechte und vollständige Entsorgung gewährleistet.

Es wurde nun unerwarteterweise gefunden, daß verschiedenste Verbindungen mit Kohlenstoff-Heteroatombindungen, wie etwa halogenierte Kohlenwasserstoffe oder Heterocyclen, insbesondere Triazinverbindungen umweltgerecht abgebaut werden können, wenn man sie mit Wasserdampf bei Temperaturen von 300 bis 600 °C in Gegenwart eines Aluminiumkatalysators behandelt. Durch diese Erfindung ist es möglich, daß insbesondere Triazinabfälle vollständig und umweltgerecht abgebaut werden können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist demnach ein Verfahren zum umweltgerechten Abbau von chemischen Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatome X, wobei X F, Cl, Br, J, N, O oder S bedeutet, aufweisen, durch Spaltung der C-X Kohlenstoff-Heteroatombindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die chemischen Verbindungen oder Gegenstände, in denen die chemischen Verbindungen enthalten sind, in Gegenwart eines Aluminiumkatalysators bei 300 - 600 °C mit Wasserdampf behandelt werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden C-X Kohlenstoff-Heteroatombindungen von chemischen Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatome X aufweisen, gespalten. X bedeutet dabei F, Cl, Br, J, N, O oder S.

Unter C-X Kohlenstoff-Heteroatombindungen sind Bindungen aus der Gruppe C-F, C-Cl, C-Br, C-J, C-NH₂, C-NHR₁, C-NR₁R₂, C-NH-C, C-NR₁-C, C=N-C, C-SH, C-S-C, C-S-S-C, C=S, C-O-C, C-OR₃, COOR₃ oder C=O zu verstehen. R₁, R₂ können gleich oder verschieden sein und einen Alkylrest, bevorzugt mit 1 - 10 C-Atomen bedeuten. R₃ kann H oder ein Alkylrest mit 1 - 10 C-Atomen sein. Als chemische Verbindung kommen daher Verbindungen, die eine oder mehrere der oben erwähnten C-X-Bindungen enthalten, in Frage. Dies sind beispielsweise aliphatische Verbindungen, die mit einem oder mehreren Resten der Gruppe -F, -Cl, -Br, -J, -NH₂, -NHR₁, -NR₁R₂, -SH, =S, -OR₃, =O, -OOR₃ substituiert sind. Aliphatische Verbindungen sind dabei gesättigte, ein- oder mehrfach ungesättigte, lineare, verzweigte oder cyclische Kohlenwasserstoffe wie Alkane, Alkene, Alkine, Cycloalkane, -alkene, -alkine. Zu den Kohlenwasserstoffen zählen auch Kohlenwasserstoffe, die gegebenenfalls in Kombination mit den oben erwähnten Substituenten, in der Kohlenwasserstoffkette C-X-Bindungen aus der Gruppe C-NH-C, C-NR₁-C, C=N-C, C-S-C, C-S-S-C, C-O-C enthalten.

Die Verbindungen können zusätzlich zu den bereits erwähnten Substituenten noch weitere Substituenten wie etwa einen Phenylrest aufweisen.

Beispiele dafür sind Trichlormethan, Methylenchlorid, Dichlorethan, Butyljodid, Dimethylmethan, Butylchlorid, Chlorchclohexan, Bromundecan, Benzylchlorid, u.a.

Zu den nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren chemischen Verbindungen gehören auch aromatische Verbindungen, die mit einem oder mehreren Resten aus der Gruppe F, Cl, Br, J, NH₂, NR₁, NR₁R₂, OR₃ oder SH substituiert sind. Aromatische Verbindungen sind dabei aromatische Kohlenwasserstoffringe mit bevorzugt 5 - 14 C-Atomen, wie etwa ein Benzol-, Naphtalin-, Inden-, Fluoren- oder Anthracenring.

Die Aromaten können zusätzlich zu den bereits erwähnten Substituenten noch weitere Substituenten wie etwa Alkylreste aufweisen.

Weiters kommen heterocyclische Verbindungen als chemische Verbindungen in Frage. Unter heterocyclischen Verbindungen sind dabei Ringe mit einem oder mehreren Heteroatomen aus der Gruppe N, O oder S zu verstehen, wobei der Heterocyclus beispielsweise ein monocyclisches, bicyclisches oder mehrfach kondensiertes System sein kann. Die heterocyclischen Verbindungen weisen dabei C-X-Bindungen aus der Gruppe C=N-C, C-S-C, C-NH-C, C-NR₁-C, C-O-C, im Cyclus auf. Beispiele für heterocyclische Verbindungen sind Pyrrol, Pyridin, Thiophen, Indol, Thionaphthen, Pyrazol, Benzimidazol, Thiazol, Triazole und Triazine.

Die heterocyclischen Verbindungen können mit einem oder mehreren Heteroatomen X substituiert sein und somit eine oder mehrere Bindungen aus der Gruppe C-F, C-Cl, C-Br, C-J, C-NH₂, C-NHR₁, C-NR₁R₂, C-SH, C=S, COR₃, COOR₃ aufweisen. Gegebenenfalls können die heterocyclischen Verbindungen noch durch zusätzliche Reste, wie etwa Alkylreste, substituiert sein. Bevorzugte heterocyclische Verbindungen sind Triazinverbindungen.

Der Triazinring ist ein Benzolkern, in dem drei C-Atome durch Stickstoffatome ersetzt sind. Bevorzugte Triazinverbindungen enthalten dabei das 1,3,5-Triazin. Das 1,3,5-Triazin ist beispielsweise in Cyanursäure und dessen Derivaten enthalten, von denen insbesondere das Cyanursäuretriamid, bekannt unter dem Namen Melamin, große industrielle Bedeutung erlangt hat. Durch Polykondensation mit Aldehyden, insbesondere mit Formaldehyd, entstehen die wichtigen Melaminharze, die etwa zur Herstellung elektrischer Isolatoren, Gebrauchsgegenstände, wie Teller, Tassen oder zur Beschichtung von Materialien, insbesondere von Holzfaserplatten in großem Umfang verwendet werden. 1,3,5-Triazine sind aber etwa auch in Agrarchemikalien, wie in Atrazin und in Brandschutzmassen enthalten. Ein Gegenstand, der Triazinverbindungen enthält, umschließt beispielsweise auch Feldformulierungen, in denen Atrazin enthalten ist oder Brandschutzmassen, die vernichtet werden sollen. Bevorzugt wird das Verfahren zur umweltgerechten Beseitigung von Melamin-Formaldehydharz, von Agrarchemikalien, die den Triazinring enthalten oder zu Beseitigung des Melamin-Formaldehydharzes aus einem Abfallprodukt, das ein solches Harz enthält, eingesetzt.

Gegenstände, die die chemischen Verbindungen enthalten und die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren entsorgt werden können, sind daher beispielsweise Kunststoffe, Agrarchemikalien, Brandschutzmassen, Spannplatten und beschichtete Gegenstände.

Die Spaltung der C-X-Bindungen der oben genannten chemischen Verbindungen erfolgt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart eines Aluminiumkatalysators.

Unter Aluminiumkatalysator ist ein Katalysator zu verstehen, der eine Aluminiumverbindung wie Aluminiumoxyd, AlOOH, Aluminosilikat, Spinelle als aktiven Bestandteil enthält. Daneben kann der Katalysator noch andere Metalle, wie Silber, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Titan, Mangan, Chrom oder Mischungen davon, bevorzugt in Form ihrer Oxide enthalten. Ganz bevorzugt ist dabei ein Katalysator, der aus Aluminiumoxyd besteht oder der Aluminiumoxyd als Hauptkomponente enthält. Der Katalysator kann dabei in üblicher Form, beispielsweise in Form von Tabletten Pellets, Partikeln, Kugeln, Ringen als solcher, oder aufgebracht auf einem inerten Träger wie etwa Silicium, Aluminium, Aluminiumsilikat, keramische Oxide, Tonerde bzw. Tonerdehydrate, Zinkoxid eingesetzt werden. Ferner kann der Träger auch ein monolithischer Träger aus Keramik, Stahl, Glas sein, auf den der Aluminiumkatalysator fixiert ist. Im Falle der Verwendung eines inerten Trägers sollte der Katalysator etwa 0,1 bis 50 Gew.% katalytisch aktives Aluminium enthalten. Bevorzugt wird der Aluminiumkatalysator aber als solcher eingesetzt.

Die optimale Katalysatormenge, die nicht für die Reaktion an sich, sondern nur für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgeblich ist, hängt im wesentlichen vom Volumenstrom des Reaktionsgases und damit von der Reaktionsanordnung ab. Sie kann für jede Reaktionsanordnung leicht durch Vorversuche mit verschiedenen Mengenverhältnissen ermittelt werden. In Versuchen hat sich gezeigt, daß ein Gewichtsverhältnis von chemischer Verbindung : Aluminium von etwa 50 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt von 20 : 1 bis 1 : 5 gute Ergebnisse hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit zeigt. Da der Katalysator über lange Zeiträume hochaktiv bleibt, können aber auch geringere Katalysatormengen eingesetzt werden, wobei unter Umständen eine längere Kontaktzeit in Kauf genommen wird.

Zur Hydrolyse der chemischen Verbindung muß mindestens die theoretische Menge Wasser eingesetzt werden, die notwendig ist, um sämtliche C-X-Bindungen zu spalten, wobei mögliche zusätzliche Substituenten zu berücksichtigen sind. Im allgemeinen wird Wasser aber im Überschuß von mindestens 10 % der stöchiometrisch notwendigen Menge, normalerweise aber in noch höherem Überschuß eingesetzt. Im Falle von beispielsweise Melamin sind pro Mol mindestens 6 Mol, im Falle von Melem mindesten 12 Mol Wasser einzusetzen. Pro Mol chemischer Verbindung werden bevorzugt etwa 1,1 bis 10 Mol Wasser verwendet. Die optimale Wassermenge kann dabei durch einfache Vorversuche für jeden Fall bestimmt werden.

Die Reaktionstemperaturen betragen von 300 bis 600 °C, bevorzugt von 350 bis 500 °C, besonders bevorzugt von 380 bis 450 °C.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können die chemischen Verbindungen bzw. Gegenstände, die die chemischen Verbindungen enthalten, gegebenenfalls zerkleinert, zusammen mit dem Aluminiumkatalysator und Wasser in einer Reaktionsapparatur vorgelegt und auf Reaktionstemperatur erhitzt werden. Das Wasser kann aber auch erst eingebracht werden, wenn die Reaktionstemperatur erreicht ist.

Es ist aber auch möglich, den Katalysator mit oder ohne Wasser vorzulegen und die chemischen Verbindungen ohne oder mit Wasser, falls gewünscht, kontinuierlich zuzugeben. Diese Vorgangsweise erfolgt vorteilhaft in einer Wirbelschichtapparatur. Wasser kann wie üblich etwa flüssig, durch Befeuchten der chemischen Verbindungen, durch Wassersättigung des Trägergases oder durch Einsprühen oder gasförmig als Wasserdampf in die Reaktionsapparatur eingetragen werden. Die chemische Verbindung kann, je nach ihrer Beschaffenheit, fest, als Schmelze oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel zugegeben werden. Die chemische Verbindung kann jedoch auch gasförmig zugegeben werden, falls die Sublimationstemperatur in einem geeigneten Temperaturbereich liegt. Dazu werden die chemischen Verbindungen vorerhitzt, worauf die entstandenen Sublimationsgase gegebenenfalls mit Hilfe eines, unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägergases bei Reaktionstemperatur über den Aluminiumkatalysator geleitet werden.

Beim Kontakt der chemischen Verbindungen mit dem Wasserdampf und dem Aluminiumkatalysator werden die Substituenten abgespalten und Ringe bzw. Ketten, die ein Heteroatom X enthalten, aufgebrochen und abgebaut.

Dabei entstehen, je nach Art der Heteroatome bzw. der C-X-Bindungen, unterschiedliche Abbauprodukte. C-X-Bindungen aus der Gruppe C-F, C-Cl, C-Br und C-J werden beispielsweise in einen Alkohol, der durch Dehydratisierung weiter abgebaut werden kann, und in einen Halogenwasserstoff gespalten. C-X-Bindungen aus der Gruppe C-NH₂, C-NHR₁, C-NR₁R₂, C-NH-C, C-NR₁-C, C=N-C werden in CO₂ und NH₃ bzw. NHR₁ oder NR₁R₂ gespalten, wobei die Amine durch Deaminierung weiter aufgespalten werden können.

Weiters können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzliche Abbauprodukte, wie beispielsweise Dehydrierungsprodukte von eventuellen Seitenkettengruppen und Seitenkettenumlagerungsprodukte, wie beispielsweise Wasserstoff und Acetonitril, auftreten. Weist eine chemische Verbindung gleichzeitig Halogensubstituenten und C-N-Bindungen auf, kann sich beispielsweise Ammoniumhalogenid etwa Ammoniumchlorid, das als weißes Pulver in der Kondensationszone anfällt, bilden.

So wurden beim erfindungsgemäßen Abbau von Atrazin, einem Triazinring, der durch ein Chloratom, eine Ethylamino-Gruppe und eine iso-Propylamino-Gruppe substituiert ist, in den Reaktionsgasen Seitenkettengruppen wie Ethylamin, Deaminierungsprodukte der Seitenkettengruppen wie Ethylen, iso-Propylen, Dehydrierungsprodukte der Seitenkettengruppen und Seitenkettenumlagerungsprodukte wie Wasserstoff und Acetonitril festgestellt. Weiters bildete sich Ammoniumchlorid, das als weißes Pulver in der Kondensationszone aufgefunden wurde.

Die entstandenen Reaktionsgase werden, gegebenenfalls mit Hilfe eines Trägergases abgeführt und das darin enthaltende Ammoniak und CO₂ wie üblich, beispielsweise gemäß AT 360.447 aufgetrennt und einer Wiederverwertung zugeführt.

Andere Gase, Flüssigkeiten, wie beispielsweise Alkohole, oder Feststoffe, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Abbauprodukte auftreten können, werden wie üblich nach dem Stand der Technik isoliert.

Als Trägergas kommt etwa Helium, Argon, Stickstoff oder Luft in Frage.

Das Verfahren kann kontinuierlich oder diskontinuierlich ausgeführt werden und wird bevorzugt kontinuierlich ausgeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden die chemischen Verbindungen oder Gegenstände, die solche Verbindungen enthalten, gegebenenfalls nach Zerkleinerung oder Aufschmelzen mit einem Aluminiumkatalysator vermischt und bei Temperaturen von 380 bis 500 °C mit Wasserdampf behandelt. Die Reaktionsgase werden mit Hilfe von Helium als Trägergas abgeführt und auf übliche Art und Weise aufgetrennt, weitere Abbauprodukte werden ebenfalls auf übliche Art und Weise aufgetrennt und isoliert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird Aluminiumoxyd in einem Wirbelschichtreaktor zusammen mit den chemischen Verbindungen vorgelegt und durch Einströmen eines inerten Trägergases eine Wirbelschicht aufgebaut in die bei Temperaturen von 300 bis 600 °C Wasserdampf eingebracht wird. Es kann aber auch eine Wirbelschicht in der sich nur Aluminiumoxyd befindet, aufgebaut werden, in die, bevorzugt kontinuierlich, die chemische Verbindung in fester Form oder in Form von Sublimationsgasen und Wasserdampf, gegebenenfalls zusammen mit einem unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägergas, eingebracht werden. Die Reaktionsgase werden wie üblich aus dem Reaktor entfernt und wie üblich aufgetrennt.

Auf die beschriebenen Art und Weise werden chemische Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatome X aufweisen, umweltgerecht entsorgt. Das Verfahren stellt daher eine Bereicherung der Technik dar.

Beispiel 1:

40 ml (0,49 mol) CHCl_3 ($\rho = 1,47$) und 40 ml (2,22 mol) H_2O wurden mit 15 ml/h Dosiergeschwindigkeit über 160 min in einen Verdampfer mit 200°C dosiert. Die verdampften Einsatzstoffe wurden anschließend mit einem auf 200°C vorgewärmten N_2 -Strom (220 l/h) in einen Al_2O_3 -Wirbelschichtkontaktofen mit 370°C gefahren. Das aus dem Kontaktofen erhaltene Gasgemisch wurde zuerst durch einen Wasserkühler, dann durch eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle und abschließend durch 700 ml einer NaOH-Vorlage geleitet. Der Gehalt an konz. NaOH wurde dabei vor und nach der Reaktion genau bestimmt und der Verbrauch auf HCl-Gehalt umgerechnet.

Das kondensierte Gasgemisch aus dem Rückflußkühler und der Kühlfalle wurden vereint und eine Phasentrennung durchgeführt. Der HCl-Gehalt der wäßrigen Phase wurde durch Titration mit 1N NaOH-Lösung bestimmt.

Mit dem HCl-Gehalt der NaOH-Vorlage und dem HCl-Gehalt der wäßrigen Phase wurde ein Umsatz von 30,6 % berechnet.

Analog zu Beispiel 1 wurden weitere Versuche bei gleicher Temperatur durchgeführt, die Parameter und Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet.

Einsatzstoff: EZ

Molverhältnis: EZ: H_2O

Gesamt-Reaktionszeit: RZ

Tabelle 1

Bsp.	EZ	EZ: H_2O	EZ/ H_2O (ml)	RZ (min)	N_2 (l/h)	%Umsatz
2	CHCl_3 $\rho = 1,47$	0,61 : 2,8	50/50	203	225	34,8/Cl
3	12-Dichlorethan $\rho = 1,25$	0,63 : 2,8	50/50	200	225	33,1/Cl
4	Benzylchlorid $\rho = 1,10$	0,395 : 2,77	50/50	205	235	69,1/Cl
5	Butyljodid $\rho = 1,61$	0,44 : 2,8	50/50	200	235	53,1/J
6	Butyljodid $\rho = 1,61$	0,44 : 2,8	50/50	215	230	57,1/J
7	1-Br-undecan $\rho = 1,05$	0,22 : 2,77	50/50	215	235	51,5/Br
8	n-Br-undecan $\rho = 1,05$	0,205 : 2,55	46/46	185	230	59,6/Br
9	Chlorcyclohexan $\rho = 1,00$	0,396 : 2,61	47/47	200	226	78,7/Cl
10	Chlorcyclohexan $\rho = 1,00$	0,42 : 2,77	50/50	205	226	86,1/Cl
11	Di-Br-ethan $\rho = 2,18$	0,534 : 2,55	46/46	188	226	42,0/Br
12	Di-Br-ethan $\rho = 2,18$	0,39 : 1,88	34/34	140	226	33,6/Br
13	Butylchlorid $\rho = 0,88$	0,475 : 2,77	50/50	210	240	63,7/Cl
14	Chlorbenzol $\rho = 1,104$	0,49 : 2,77	50/50	220	235*	20,0/Cl

*anstelle von N_2 wurde Luft verwendet

Als Vergleichsversuch wurden ein Versuch mit 47 ml (0,58 mol) CHCl_3 ohne Verwendung von Wasserdampf analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei ein Umsatz von nur 6,48 % erzielt wurde.

Beispiel 15:

100 g Melamin (0,8 Mol) wurden in einem Wirbelschichtreaktor vorgelegt. Mit Hilfe von Stickstoff wurde eine Wirbelschicht aufgebaut und auf 380°C erhitzt. Dabei sublimierte das Melamin. Die Sublimationsgase wurden innerhalb von 2 Stunden mit 22 g Wasser (1,2 Mol) bei 320°C mit Hilfe eines Stickstoffgasstromes über eine Katalysatorschicht aus Aluminiumoxyd geleitet.

Die Zusammensetzung der Reaktionsgase wurde massenspektrometrisch bestimmt, wobei nur Ammoniak, CO_2 und Stickstoff gefunden wurde.

Die Hauptmenge der Reaktionsgase wurde in Wasser eingeleitet, wobei in der Lösung kein Melamin gefunden wurde.

Beispiel 16:

Wurde wie Beispiel 15, aber unter Verwendung von 130 g Wasser (7,2 Mol) und einer Reaktionstemperatur von 380 °C durchgeführt, wobei die selben Ergebnisse wie in Beispiel 1 beschrieben, erhalten wurden.

5

Beispiel 17

10 mg Melamin-Formaldehydharz mit einem Gewichtsverhältnis von Melamin : Formaldehyd gleich 1 : 1,7 wurden mit 100 mg Al_2O_3 vermischt und in einem wassergesättigten Heliumgasstrom auf 400 °C erhitzt. Die Reaktionsgase wurden massenspektrometrisch untersucht, wobei nur Ammoniak CO_2 und Wasser gefunden wurden.

10

Beispiel 18

In einem beheizbaren Reaktionsrohr, das mit Hilfe von Glaswolle in zwei Kammern unterteilt war, wurden in Kammer 1 1 mg Melem und in Kammer 2 20 mg Aluminiumoxyd vorgelegt. Das Rohr wurde auf 400 °C erhitzt, wobei ein wassergesättigter Heliumgasstrom durchgeleitet wurde. Die Untersuchung der Reaktionsgase zeigte, daß nur Ammoniak und CO_2 als Reaktionsprodukte auftraten.

15

Beispiel 19

In ein beheizbares Reaktionsrohr mit einem Durchmesser von 4 mm wurden 50 mg Atrazin und in einem Abstand von 80 bis 100 mm 50 mg Aluminiumoxyd eingebracht. Das Rohr wurde auf 450 °C aufgeheizt und mit einem Strom von Helium und Wasserdampf (30 ml pro Minute, Wasserdampfpartialdruck = 32 mbar) beschickt. Dabei sublimierte das Atrazin und die Sublimationsgase wurden mit Hilfe des Gasstromes in die Katalysatorzone geleitet. Nach einer Stunde war die Hydrolyse beendet. Das Reaktionsgas wurde massenspektrometrisch analysiert. Dabei wurden Ammoniak, CO_2 , Ethylamin, Ethylen, Isopropylen und kleine Anteile Wasserstoff gefunden. In der kälteren Zone des Reaktionsrohres wurden 12 mg eines weißen Pulvers gefunden, das als Ammoniumchlorid identifiziert wurde.

25

30

Beispiel 20

wurde wie Beispiel 19 ausgeführt, wobei die Reaktionstemperatur anstatt 450 °C aber 500 °C betrug. Im Reaktionsgas wurden Ammoniak, CO_2 , Ethylen, Isopropylen, Acetonitril und höhere Anteile Wasserstoff, als gemäß Beispiel 5 festgestellt. In der kälteren Zone des Reaktionsrohres wurden 12 mg eines weißen Pulvers gefunden, das als Ammoniumchlorid identifiziert wurde.

35

Beispiel 21

In ein beheizbares Reaktionsrohr mit 4 mm Durchmesser wurden 100 mg Al_2O_3 eingebracht. Das Rohr wurde auf 400 °C aufgeheizt und mit einem mit Wasser und Diethylamin gesättigten Heliumstrom (30 ml/min) beschickt. Nach beendeter Hydrolyse wurde das Reaktionsgas massenspektrometrisch analysiert, wobei Ammoniak, Acetonitril und Spuren HCN gefunden wurden.

40

45

Beispiel 22

Wurde analog Beispiel 21 durchgeführt, die Reaktionstemperatur betrug 480 °C. Es wurden Ammoniak, Wasserstoff, Ethylen und Spuren HCN im Reaktionsgas festgestellt.

50

Beispiel 23

Als Vergleichsversuch wurde analog Beispiel 21 und 22 Diethylamin ohne Wasser zersetzt, wobei bei 400 °C keine Reaktion eintrat und bei 480 °C die Anteile an Acetonitril, HCN und Wasserstoff sehr groß waren und nur ein geringer Anteil an Ammoniak festgestellt wurde.

55

Beispiel 24

Analog Beispiel 21 wurde Dimethylamin hydrolysiert. Nach erfolgter Hydrolyse bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C wurden im Reaktionsgas Methylamin, Trimethylamin, CO und Spuren HCN und Acetonitril gefunden. Der Umsatz betrug 14 %. Bei einer Reaktionstemperatur von 460 °C wurden im Reaktionsgas nach erfolgter Hydrolyse Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, CO und Spuren Ethylendiamin und Acetonitril festgestellt. Der Umsatz betrug 42 %.

Bei einer Reaktionstemperatur von 520 °C stieg der Ammoniakanteil im Reaktionsgas stark an, der Umsatz betrug 84 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zum umweltgerechten Abbau von chemischen Verbindungen, die ein oder mehrere Heteroatome X, wobei X F, Cl, Br, J, N, O oder S bedeutet, aufweisen durch Spaltung der C-X Kohlenstoff-Heteroatombindungen, dadurch gekennzeichnet, daß die chemischen Verbindungen oder Gegenstände, in denen die chemischen Verbindungen enthalten sind, in Gegenwart eines Aluminiumkatalysators bei 300 - 600 °C mit Wasserdampf behandelt werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemischen Verbindungen eine oder mehrere Kohlenstoff-Heteroatombindungen aus der Gruppe C-F, C-Cl, C-Br, C-J, C-NH₂, C-NHR₁, C-NR₁R₂, C-NH-C, C-NR₁-C, C=N-C, C-SH, C-S-C, C-S-S-C, C=S, C-O-C, C-OR₃, COOR₃ oder C=O aufweisen, wobei R₁ und R₂ gleich oder verschieden sein können und einen Alkylrest bedeuten und R₃ H oder ein Alkylrest sein kann.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemischen Verbindungen aliphatische Kohlenwasserstoffe sind, die mit einem oder mehreren Resten aus der Gruppe -F, -Cl, -Br, -J, -NH₂, -NHR₁, -NR₁R₂, -OR₃, -OOR₃, =O oder -SH substituiert sind, oder daß sie Kohlenwasserstoffe sind, die gegebenenfalls in Kombination mit den angeführten Resten, in der Kohlenwasserstoffkette C-X-Bindungen aus der Gruppe C-NH-C, C-NR₁-C, C=N-C, C-S-C, C-S-S-C, C-O-C enthalten.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemischen Verbindungen aromatische Kohlenwasserstoffe sind, die mit einem oder mehreren Resten aus der Gruppe -F, -Cl, -Br, -J, -NH₂, -NHR₁, -NR₁R₂, -OR₃ oder -SH substituiert sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemischen Verbindungen Heterocyclen sind, die eine oder mehrere C-X-Bindungen aus der Gruppe C=N-C, C-S-C, C-NH-C, C-NR₁-C, C-O-C im Cyclus aufweisen und gegebenenfalls mit einem oder mehreren Resten aus der Gruppe -F, -Cl, -Br, -J, -NH₂, -OR₃, -NHR₁, -NR₁R₂ oder -SH substituiert sind.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Verbindungen Triazinverbindungen sind.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Triazinverbindungen Melamin oder davon abgeleitete Verbindungen sind.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Triazinverbindungen Melamin-Formaldehydharze sind.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Aluminiumoxid eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumkatalysator in einen Wirbelschichtapparat vorgelegt und mit Hilfe eines, unter den Reaktionsbedingungen inerten Trägergases eine Wirbelschicht aufgebaut wird, in die Wasserdampf und die chemische Verbindung eingebracht werden, worauf die Reaktionsgase und andere Abbauprodukte auf übliche Art und Weise abgeführt und aufgetrennt werden.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 94 11 3598

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
X	EP-A-0 306 540 (F.SUPPAN) * Ansprüche *	1-5, 10	A62D3/00
D,X	EP-A-0 051 156 (BASF) * Seite 10; Beispiel 3 * * Seite 18; Tabelle 4 *	1, 6-10	
X	EP-A-0 412 456 (DUPONT-MITSUI) * Seite 5; Tabelle 1 *	1-5, 10	
A	US-A-2 817 580 (J.D.F.MARCH)		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			A62D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 22. November 1994	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		I : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, 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	