ČESKOSLOVENSKÁ SOCIALISTICKÁ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 276

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.[4]
C 07 C 1/30

(21) PV 5398-87.L
(22) Přihlášeno 16 07 87

(40) Zveřejněno 14 08 89
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu
UHLÍŘ MIROSLAV ing.,
HRABAL IVAN ing.,
BERÁNEK IVAN ing., ÚSTÍ NAD LABEM

(54) Způsob katalytické hydrogenolýzy hexachlorbenzenu

(57) Je řešena chemická přeměna odpadního hexachlorbenzenu (HCB) na užitečné produkty vhodné pro další zpracování v chemickém průmyslu. Dosáhne se tím recyklace cenných surovin obsažených v odpadu zpět do výrobního procesu. Způsob je využitelný pro zpracování všech odpadů vznikajících při vysokoteplotní chronolýze kde hlavní složkou odpadu je HCB. HCB se podrobí hydrogenolýze vodíkem za vzniku chlorovodíku a benzenu. Reakce se provádí v plynné fázi za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího 0,1 až 5 % hmot. paladia naneseného na aktivním uhlí nebo kysličníku hlinitého při teplotě 300 až 500 °C za atmosférického nebo zvýšeného tlaku. Molární poměr vodíku k hexachlorbenzenu činí 8 až 50.

CS 268276 B1

Vynález se týká způsobu katalytické hydrogenolýzy hexachlorbenzenu na čistý benzen a chlorovodík.

Při výrobě tetrachlormetanu, tetrachloretylenu, trichloretylenu a dalších chlorovaných uhlovodíků vysokoteplotní chlorací (chlorolýzou) uhlovodíků vzniká vždy řada dalších polychlorovaných uhlovodíků jako jsou hexachlorbenzen, hexachlor-1,3-butadien, pentachlorbenzen, hexachlorbenzen a další. Tyto látky odpadají po izolaci žádaných produktů obvykle jako destilační zbytky, za běžné teploty tuhé nebo pastovité. Jejich směs ve formě, ve které odpadá nelze prakticky využít a vzhledem k zdravotní závadnosti uvedených chlorovaných uhlovodíků tvoří obtížný odpad. Hledají se proto cesty jejich nezávadné likvidace nebo využití.

Jedním ze známých způsobů likvidace odpadních polychlorovaných uhlovodíků je jejich pyrolýza nebo spalování, případně jejich katalytická oxidace. Je však známo, že tento způsob je technologicky náročný a vzhledem k obtížné spalitelnosti polychlorovaných uhlovodíků vyžaduje přídavné ušlechtilé palivo. Získává se pouze chlorovodík nebo chlor, případně jejich směs, přičemž je nutné před dalším využitím provést jejich oddělení od ostatních spalných produktů. Kromě toho v sobě spalování chlorovaných látek skrývá i některá rizika ekologická, vyplývající z nedokonalosti spalování.

Další možnosti zpracování odpadních polychlorovaných uhlovodíků je jejich chlorolýza za vysokých teplot a tlaků v přebytku chloru za vzniku tetrachlormetanu. Vzhledem k vysokým nárokům na zařízení v němž se chlorolýza provádí a vzhledem k tomu, že klesá zájem o tetrachlormetan (jedovatý, podezřelý karcinogen), nelze ani tuto cestu považovat za perspektivní.

Jsou známy i způsoby přeměny směsi odpadních polychlorovaných uhlovodíků redukcí na nižechlorované uhlovodíky a nebo uhlovodíky. Redukce se obvykle provádí v kapalné fázi zinkem v kyselém prostředí nebo vodíkem v přítomnosti katalyzátoru. Potom však vyžaduje vysoký tlak a vhodné alkalické medium, které váže vznikající chlorovodík, aby nedocházelo k dezaktivaci katalyzátoru. Uskutečnění reakce za uvedených podmínek je možné pouze v drahých, korozně odolných autoklávech. Reakce neprobíhá selektivně a proto je náročné i dělení reakční směsi, při kterém vznikají opět odpadní látky.

Katalytickou hydrogenací je možné provádět i v plynné fázi. Nevýhodou dosud známých postupů je nízký stupeň konverze na žádané produkty, což vede ke složité výsledné reakční směsi, obsahující vedle uhlovodíků i nižechlorované uhlovodíky a nepřeměněné výchozí polychlorované látky. Taková směs jen obtížně nachází použití a její případné dělení je složité a energeticky náročné. Vzhledem k tomu, že se obvykle dehydrochlorují neupravené směsi polychlorovaných uhlovodíků, které obsahují mimo jiné i korozní zplodiny z technologického zařízení (chlorid železitý, chloridy těžkých kovů), dochází rychle k zanášení povrchu použitého katalyzátoru, k jeho otravě a k rychlé ztrátě aktivity.

Uvedené nedostatky lze odstranit postupem podle vynálezu. Převážnou část odpadních polychlorovaných uhlovodíků z vysokoteplotní chlorace tvoří hexachlorbenzen, který se známým jednoduchým postupem oddělí od ostatních složek směsi, přičemž se získá ve vysoké čistotě. Tento se přemění na užitečné produkty postupem podle vynálezu spočívajícím v katalytické hydrogenolýze hexachlorbenzenu za vzniku čistého benzenu a chlorovodíku, přičemž se reakce hexachlorbenzenu s vodíkem uskutečňuje při teplotě 300 až 500 °C za atmosférického nebo zvýšeného tlaku do 1 MPa na povrchu nosičového katalyzátoru obsahujícího 0,1 až 5 % hmot. paladia naneseného na aktivním uhlí nebo na kysličníku hlinitém. Postupem podle vynálezu se výhodně pracuje při teplotě 330 až 400 °C. Použitý molární poměr vodíku k hexachlorbenzenu činí 8 až 50.

Postupem podle vynálezu lze s výhodou pracovat kontinuálním způsobem. Za uvedených reakčních podmínek dochází na paladiovém katalyzátoru k hydrogenolýze vazeb mezi chlorem a uhlíkem v hexachlorbenzenu, přičemž uhlíkatý skelet benzenového jádra

zůstává zachován. Nevznikají žádné další balastní látky a ve srovnání s jinými dosud známými postupy se způsobem podle vynálezu získají cenné látky a to čistý benzen a chlorovodík. Pracuje se s pevným ložem katalyzátoru nebo ve fluidní vrstvě.

Postup je využitelný pro zpracování všech odpadů vznikajících vysokoteplotní chlorolýzou, které obsahují jako hlavní složku hexachlorbenzen. Chemickou přeměnou odpadního hexachlorbenzenu se dosáhne recyklace cenných surovin obsažených v odpadu zpět do výrobního procesu a současně se sníží negativní dopady na životní prostředí, které s sebou jinak přináší ukládání odpadních polychlorovaných uhlovodíků na skládkách nebo jejich spalování.

Způsob je výhodný i z hlediska energetického, neboť hydrogenolýza hexachlorbenzenu na benzen je silně exotermní reakcí a uvolněné teplo lze využít. Reakční enthalpie reakce

$$C_6Cl_6\ (g) + 6\ H_2\ (g) = C_6H_6\ (g) + 6\ HCl\ (g)$$

za standartních podmínek činí $H^{\circ}_{298} = 341$ kJ

Pro uskutečnění reakce není nutná náročná tlaková aparatura, totální konverze lze dosáhnout i za běžného atmosferického tlaku.

Příklad 1

Hydrogenolýza hexachlorbenzenu se provádí tak, že plynný vodík se sytí parami hexachlorbenzenu aby molární poměr vodíku k hexachlorbenzenu činil 12. Tato směs je za atmosférického tlaku vedena do průtočného integrálního trubkového reaktoru naplněného nosičovým katalyzátorem obsahujícím 2,85 % hmot. paladia na aktivním uhlí a vyhřátého na 330 °C. Po průchodu reaktorem se reakční směs vede do kondenzačního zařízení, kde ochlazením na - 80 °C zkondenzuje převážná část vzniklého benzenu. Nezkondenzovaná plynná fáze obsahující přebytečný vodík, vzniklý chlorovodík a malé množství benzenu se vede do absorpční kolony, kde se zkrápí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku koncentrované kyseliny. Ta se dále zbaví vhodným postupem zbytků benzenu (oddělením organické vrstvy a stripováním vzduchem). Plyny opouštějící absorpční kolonu se vedou přes další absorpční kolonu, kde se skrápěním alkalickým roztokem zachytí zbytky chlorovodíku a prochází technicky čistý vodík, který lze použít ke spalování a výrobě tepla, nebo po vysušení a stlačení vrátit do procesu hydrogenolýzy hexachlorbenzenu. Kapalný benzen ochlazený v kondenzačním zařízení se vedením přes alkalickou pračku zbaví zbytkového chlorovodíku a vysuší se čímž se získá technicky čistý produkt. Při vyšších nárocích na kvalitu se takto získaný benzen podrobí rektifikaci.

Příklad 2

Přes trubkový reaktor naplněný 222 kg nosičového katalyzátoru obsahujícího 5 % hmot. paladia na aktivním uhlí se vede směs vodíku a hexachlorbenzenu v molárním poměru 24 při průměrné teplotě lože katalyzátoru 300 °C rychlostí 0,77 kg hexachlorbenzenu na kg katalyzátoru za hodinu. Tlak v reaktoru, mírně vyšší než atmosferický, zajišťuje pouze překonání hydrodynamických odporů aparatury a požadovaný průtok reagujících komponent. Stupeň konverze hexachlorbenzenu na benzen činí za těchto podmínek 100 %, získaný produkt dle chromatografické analýzy obsahoval 99,96 % hmot. benzenu.

Příklad 3

Průtočným trubkovým reaktorem naplněným 200 kg katalyzátoru obsahujícího 0,1 % hmot. paladia na kysličníku hlinitém se vede směs vodíku s hexachlorbenzenem v molárním poměru 8 při průměrné teplotě ve vrstvě katalyzátoru 500 °C rychlostí 0,47 kg hexachlorbenzenu na kg katalyzátoru za hodinu při tlaku 0,9 MPa. Stupeň konverze hexachlorbenzenu na benzen činí 99,6 %.

Příklad 4

Katalytickým ložem ve fluidní vrstvě, obsahujícím nosičový katalyzátor 0,6 % hmot. paladia na aktivním kysličníku hlinitém se vede směs vodíku a hexachlorbenzenu

v molárním poměru rovném při teplotě 395 °C rychlosti 1,5 kg hexachlorbenzenu na kg katalyzátoru za hodinu. Tlak plynů v aparatuře zajišťuje pouze udržení katalyzátoru ve vznosu a požadovaný průtok reagujících komponent aparaturou. Stupeň konverze činí za těchto podmínek 100 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob katalytické hydrogenolýzy hexachlorbenzenu za vzniku čistého benzenu a chlorovodíku, vyznačený tím, že reakce hexachlorbenzenu s vodíkem se uskutečňuje při teplotě 300 až 500 °C, s výhodou při 330 až 400 °C, za atmosferického tlaku nebo zvýšeného tlaku do 1 MPa na povrchu nosičového katalyzátoru obsahujícího 0,1 až 5 % hmotnostních paladia naneseného na aktivním uhlí nebo na oxidu hlinitém.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že molární poměr vodíku k hexachlorbenzenu činí 8 až 50.