



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **176749**

(13) B

(51) Int Cl⁶ A 62 D 3/00

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	883893	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	01.09.88	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	01.09.88	(30) Prioritet	03.09.87, FR, 8712248
(41) Alm. tilgj.	06.03.89		
(44) Utlegningsdato	13.02.95		

(71) Patentsøker	Atochem, 4 & 8, cours Michelet, la Défense 10, F-92800 Puteaux, FR
(72) Oppfinner	Raymond Commandeur, Vizille, FR Elie Ghenassia, Grenoble, FR Bernard Gurtner, Grenoble, FR
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Frengangsmåte for destruering av halogenerte arylprodukter**

(56) Anførte publikasjoner EP A1 225849, US 4327027

(57) Sammendrag En fremgangsmåte for destruering av halogenerte organiske produkter og mer spesielt klorerte aromatiske produkter eller oljer som inneholder disse, f.eks. de fluide ikke-klorerte dielektrika som er forurenset med PCB.

Produktene underkastes påvirkning av et alkali-metall-alkoholat og fortrinnsvis natriummetylat ved en temperatur mellom 250 og 290°C.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for destruering av halogenerte arylprodukter og mer spesielt aromatiske klorerte produkter av for eksempel typen PCB (polyklorbifenyl), eventuelt blandet med ikke-klorerte organiske produkter.

Man har allerede i den kjente teknikk foreslått å fjerne PCB inneholdt i dielektriske transformatoroljer eller smøreoljer ved ekstrahering med metanol, se US-PS 4 387 018. Metanol blir derefter separert fra PCB ved destillasjon og derefter resirkulert. Denne fremgangsmåte tillater å redusere PCB-mengden med 70%. EP-PS 0 099 951 foreslår å behandle tilsvarende produkter med natrium i dispersjon der partikkelstørrelsen er over 10 μm . EP-søknad 0 107 404 beskriver behandling av en transformatorolje inneholdende 652 ppm PCB med natriumsalter av en polyetylenglykol. Disse prosesser har den mangel at de nødvendiggjør separering og resirkulering eller å manipulere natrium. EP-søknad 0 021 294 beskriver destruering av dioksiner og spesielt klorerte anisolier inneholdende 39,7 ppm 2,3,7,8-tetraklordibenzo-p-dioksin ved å omsette disse produkter under trykk med natriummetylatet i metanol ved 160°C. Videre beskriver en artikkel av Gyula Pfeifer og Terez Flora i det ungarske tidsskrift "Magy. Kem. Folyoirat", 71 (8), 343-6 (1965) at natriummetylat kan begynne en dekomponering mellom 120 og 140°C. Man har nu funnet en meget enklere og meget effektiv metode.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for destruering av halogenerte arylprodukter inneholdt i et ikke-halogenert organisk produkt som et polyaryllalkan eller en mineralolje og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at:

- a) produktene bringes i kontakt med minst et vannfritt alkalimetallalkoholat i pulverform i et tidsrom tilstrekkelig til å omdanne de organiske halogenider til uorganiske halogenider,
- b) mengden alkoholat benyttes i overskudd beregnet på den støkiometriske mengde av halogenforbindelse,

- c) alkoholatet velges blant metylat, etylat, propylat eller isopropylat av natrium, litium eller kalium,
d) temperaturen holdes over 220°C, og at
e) man ved destillasjon gjenvinner det ikke-halogenerte produkt.

Oppfinnelsen finner spesiell interesse for alle halogenerte produkter, men mer spesielt når det gjelder produkter som inneholder arylkarbonforbindelser som er substituert med klor og/eller brom. I denne familie finner man for eksempel klorerte eller bromerte dioksiner, klorerte eller bromerte dibenzofuraner, (polyklor)bifenyler, (polybrom)bifenyler, (polybrom)difenyletere, (polyklor)difenyletere. Disse produkter kan være rene eller blandet seg imellom eller foreligge i blanding med ikke-halogenerte organiske forbindelser slik som polyaryllalkaner eller mineraloljer.

Selv om oppfinnelsen tillater destruering av et hvert halogenert produkt, benyttes den fordelaktig på produkter som inneholder mindre enn 1 vekt-% halogen og fortrinnsvis mindre enn 1000 ppm halogen.

Selv om man kan benytte ethvert alkoholat avledet fra en monoalkohol, en diol eller en triol, samt et alkalimetall og blant disse metylater og glykol- eller polyglykolalkoholater, benyttes fortrinnsvis natrium-, litium- eller kaliummetylal, -etylal, -propylal eller -isopropylal eller en blanding av disse produkter og fortrinnsvis natriummetylal.

Fortrinnsvis blir alkoholater satt til de halogenerte produkter eller blandingen inneholdende de halogenerte produkter. Fortrinnsvis benyttes natriummetylal i pulverform. Støkiometrien er en alkoholfunksjon pr. halogenatom som skal fjernes, men man bruker en alkoholatmengde utover denne støkiometri. Man oppnår en meget god dehalogenering ved å benytte et overskudd på 5 til 10 ganger det støkiometriske. Hvis for eksempel en blanding inneholder PCB i en mengde på

100 ppm uttrykt som klor, benyttes en natriummetylatmengde på 0,14%.

5 Man går ikke utenfor oppfinnelsens ramme hvis man sammen med alkoholatet tilsetter et annet produkt som kan omdanne organiske klor til uorganisk klorid, for eksempel natriumkarbonat eller et annet alkalisk middel.

10 Fortrinnsvis skjer kontakten mellom organisk halogenert produkt og alkoholat under omrøring, for eksempel i en omrørt reaktor eller i en kolonne, eller en annen innretning som tillater tilstrekkelig agitering til at alkoholatet dispergeres godt og befinner seg i kontakt med de halogenerte produkter i det tidsrom som er nødvendig for destruering av disse. Reaksjonen kan gjennomføres kontinuerlig eller diskontinuerlig. Reaksjonskinetikken øker med temperaturen. Man kan benytte en temperatur mellom 220 og 300°C, men man foretrekker å arbeide mellom 250 og 290°C. I henhold til produktenes fysiske egenskaper (damptrykk) arbeider man ved atmosfæriske trykk eller et noe høyere trykk. Reaksjonsvarigheten er en funksjon av mengden organiske halogenerte forbindelser, temperatur, alkoholatmengde, omrøringsbetingelser, alt for å tilveiebringe en god kontakt mellom reaktantene, tidsrommet ligger vanligvis mellom 30 minutter og 10 timer.

30 Oppfinnelsen er spesielt brukbar for å destruere arylhalogenforbindelser inneholdt i en blanding, for eksempel en ikke-halogenert dielektrikumblending eller i en mineraloljeblanding, inneholdende PCB. På slike PCB-holdige produkter eller andre klorerte produkter anvender man oppfinnelsens fremgangsmåte hvorefter man for eksempel ved destillasjon separerer uorganiske halogenerte produkter fra de andre produkter. Man oppnår på denne måte en mineralolje eller et dielektrikum som er fritt organisk klor.

For å være sikker på å kunne gjennomføre en mest mulig fullstendig dehalogenering benytter man et alkoholat-overskudd. Når man behandler et dielektrisk fluid som inneholder noen titalls ppm aromatiske klorerte produkter ved slutten av reaksjonen når man et dielektrikum, NaCl, transformasjonsprodukter av de aromatiske klorerte produkter og ikke-omsatt alkoholatrest. Det er vanlig å destillere denne blanding for å gjenvinne det foreliggende dielektrikum i ren form uten innhold av aromatisk klor. Videre er det, når det benyttede alkoholat er natriummetylat, vanlig ikke å gå ut over destillasjonstidsrom på 12 timer ved 295°C for derved å unngå en dekomponering av metylatet.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen benytter som et supplement av en natriumkarbonatprosess. Natriumkarbonat er meget enkelt å behandle, men tillater ikke å fjerne annet enn halogenerte alifater og de mest labile halogenerte arylforbindelser.

Fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen tillater å oppnå et produkt med en arylhalogenmengde på under 10 ppm. Fordelen ved fremgangsmåten er at, selv om den benyttes på produkter med lite reaktive halogenatomer, ikke trenger anvendelse av oppløsningsmidler. Det vil si at det er tilstrekkelig til å tilsette et alkoholat for eksempel i oljen som inneholder PCB uten, i tillegg til alkoholatet, å måtte tilsette den tilsvarende alkohol slik som i EP-PS 0 021 294. Denne fremgangsmåte tillater ikke, ved slutten av behandlingen, før gjenvinning av arylhalogenfattige produkter, foregående separering av overskudd av alkoholat og spesielt natriummetylat.

En annen fordel ved foreliggende fremgangsmåte er at alle produkter som dannes, for eksempel NaCl, halogenerte arylprodukter som er transformert ved hjelp av alkoholat samt resten av ikke-omsatt alkoholat, lett kan destrueres ved forbrenning uten å gi giftige produkter.

De følgende eksempler skal illustrere oppfinnelsen uten å begrense den.

Eksempel 1

5 Man benytter 1000 g dibenzyltoluen, DBT, inneholdende 300 ppm aromatisk klor i form av monoklorbenzyltoluen. Denne blanding anbringes i en reaktor utstyrt med røreverk, kjøler og en nitrogeninjektor. Etter spyling i 15 minutter med en nitrogenstrøm ved 100°C tilsettes 1 vekt-%, dvs. 10 g,
10 natriummetylat. Mediet bringes til tilbakeløp ved 285°C under omrøring og spyling med nitrogen i 3 timer. Produktet blir derefter destillert etter progressiv pålegging av undertrykk til 2 mm Hg for ikke å passere 300°C i bunnen. Det oppnådde destillat har en totalmengde av aromatiske klorforbindelser
15 på 3 ppm.

For sammenligningens skyld gjennomføres behandlingen av det samme produktet inneholdende de samme klorerte forbindelser med natriumkarbonat og man oppnår da et produkt med en total
20 aromatisk klormengde i størrelsesorden 100 ppm.

Eksempel 2

Man behandler DBT som i eksempel 1, men med NaOC_2H_5 , KOCH_3 , KOC_2H_5 , $\text{NaOCH}(\text{CH}_3)_2$, under betingelsene i eksempel 1.
25 Resultatene er gitt i tabellen.

Eksempel 3

a) Man behandler DBT inneholdende 1000 ppm PCB i 3 timer ved 280°C med 1% natriummetylat. Man oppnår et produkt
30 inneholdende minst 15 ppm klor.

b) Identisk med A bortsett fra at DBT inneholder 1000 ppm tetraklorbenzyltoluen.

35 Eksemplene er gitt i tabellen.

Eksempel 4

a) Man behandler en mineralolje inneholdende 1000 ppm PCB i 3 timer ved 280°C med 1% CH₃ONa. Man oppnår et produkt
5 inneholdende minst 15 ppm halogen.

b) Identisk med a) bortsett fra at oljen inneholder 1000 ppm oktabrombifenyl.

10 Resultatene er vist i tabellen.

Eksempel 5

Til en reaktor utstyrt med røreverk, kjøler og nitrogeninjektor settes 1600 g DBT og 32 g natriummetylat. Det hele
15 bringes til tilbakeløp ved 290°C under spyling med nitrogen og omrøring. Nitrogenstrømmen stoppes derefter og kjøleutløpet forbindes med en vannfelle. Etter behandling i 70 timer ved 290°C observerer man ingen gassavgivelse. Reak-

- sjonsmediet viser etter avkjøling og filtrering:
- 20 - at det ikke befinner seg lette produkter i filtratet, dette etter kromatografisk analyse; og
 - at IR-spekteret av faststoffet etter vasking med monoklorbenzen, heksan og tørking i luft (gjenvunnet vekt = 95% av tilsatt metylat) er nøyaktig det til natriummetylat.

25

30

35

TABELL

Type behandlet produkt	Benyttet alkoholat	Vektmengde halogen i behandlet og destillert produkt
<u>Eksempel 2</u>		
DBT + 300 ppm klor i form av monoklorbenzyltoluen	1% C ₂ H ₅ ONa	< 15 ppm
	0,5% CH ₃ OK	< 15 ppm
	0,5% C ₂ H ₅ OK	< 15 ppm
	0,5% (CH ₃) ₂ CHONa	37 ppm
<u>Eksempel 3</u>		
BT 100 + 1000 ppm PCB (6,5% klorerte forbindelser)	1% CH ₃ ONa	< 15 ppm
BT 100 + 1000 ppm tetraklorbenzyltoluen	1% CH ₃ ONa	< 15 ppm
<u>Eksempel 4</u>		
Mineralolje + 1000 ppm PCB med 6,5% klorerte forbindelser (*)	1% CH ₃ ONa	< 15 ppm
Mineralolje + 1000 ppm oktobrombifenyl (**)	1% CH ₃ ONa	< 15 ppm
(*) Dosering i destillasjonsresten av 580 ppm klor i form av klorid tilpasset benyttet mengde olje.		
(**) Dosering i destillasjonsresten av 846 ppm brom i form av bromid tilpasset benyttet mengde olje		

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for destruering av halogenerte arylprodukter inneholdt i et ikke-halogenert organisk produkt som et polyarylkalkan eller en mineralolje, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

- 10 a) produktene bringes i kontakt med minst et vannfritt alkalimetallalkoholat i pulverform i et tidsrom tilstrekkelig til å omdanne de organiske halogenider til uorganiske halogenider,
- b) mengden alkoholat benyttes i overskudd beregnet på den støkiometriske mengde av halogenforbindelse,
- 15 c) alkoholatet velges blant metylat, etylat, propylat eller isopropylat av natrium, litium eller kalium,
- d) temperaturen holdes over 220°C, og at
- e) man ved destillasjon gjenvinner det ikke-halogenerte produkt.

20 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t de halogenerte aryl-produkter er produkter inneholdende arylkarboner substituert med klor og/eller brom.

25 3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t produktene inneholdende arylkarboner er benzyltoluener eller trifenylmetaner eller deres høyere homologer.

30 4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t produktene inneholdende arylkarboner er PCB eller dioksiner eller dibenzofuraner.

35 5.

Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 4, k a r a k -

t e r i s e r t v e d at temperaturen holdes mellom 220 og 300°C og fortrinnsvis mellom 250 og 290°C.

6.

5 Fremgangsmåte ifølge et av kravene 1 til 5, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at man som alkoholat fortrinnsvis
benytter natriummetylat.

10

15

20

25

30

35