
Octrooiraad



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8701998**

Nederland

⑲ NL

⑤4 **Werkwijze voor het door hydrogenolyse ontleden van chemische afvalstoffen, in het bijzonder organische halogeenverbindingen.**

⑤1 Int.Cl.: B01D 53/36, B01J 21/18, B01J 23/88, C08J 11/18.

⑦1 Aanvrager: Rijksuniversiteit Leiden te Leiden.

⑦4 Gem.: Ir. L.W. Kooy c.s.
Octrooibureau Vriesendorp & Gaade
Dr. Kuiperstraat 6
2514 BB 's-Gravenhage.

②1 Aanvraag Nr. 8701998.

②2 Ingediend 26 augustus 1987.

③2 --

③3 --

③1 --

⑥2 --

④3 Ter inzage gelegd 16 maart 1989.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Werkwijze voor het door hydrogenolyse ontleden van chemische afvalstoffen, in het bijzonder organische halogeenvverbindingen.

De uitvinding betreft een werkwijze voor het door hydrogenolyse ontleden van afvalstoffen, in het bijzonder organische-chemisch industrieel afval met een aanzienlijk gehalte aan chloor en andere halogenen.

Veel gemeentelijk en vooral industrieel afval bevat of bestaat uit organische halogeenvverbindingen en in het bijzonder chloorverbindingen die zowel biologisch als technisch moeilijk af te breken zijn en soms ook nog gevaren opleveren voor de gezondheid doordat ze giftig zijn. Voorbeelden van deze soorten afval zijn polyvinylchloride-afval dat in grote hoeveelheden wordt aangeboden en, omdat het niet biologisch afbreekbaar is, een groot probleem vormt; pesticiden zoals aldrin, dieldrin, chlordane, hexachloorcyclohexaan en polychloorbifenylen (PCB'S) die als transformatorolie worden gebruikt, welke verbindingen giftig zijn, en residuen van de bereiding van pesticiden en polychloorbifenylen, die naast sporen van de betreffende pesticiden en polychloorbifenylen ook giftige zuurstofhoudende derivaten (bijv. dioxine) bevatten.

Tegenwoordig wordt het meeste chloor bevattende afval vernietigd door verbranding, de laatste tijd in speciale ovens om de vorming van de uiterst giftige polychloordibenzodioxinen zo veel mogelijk terug te dringen. Een volledige vernietiging blijkt moeilijk te realiseren, en is in ieder geval erg kostbaar.

Een voorstel voor het ontleden van dergelijk moeilijk te vernietigen materiaal door hydrogenolyse is beschreven in de Europese octrooiaanvraag nr. 85201362.2 (publ. 175406). Door themische reactie met/in waterstof of waterstofhoudend gas bij 700-1200°C konden bedoelde chemische afvalstoffen effectief worden omgezet in koolwaterstoffen en waterstofderivaten van halogeenv, stikstof, zwavel, etc. In de regel kan dit proces zo worden uitgevoerd dat bij voldoende hoge conversie slechts weinig koolvorming optreedt. Er blijken echter ook substraten te zijn die tot relatief veel kool aanleiding geven, zoals hexachloorbutadien.

Een ander voorstel voor het ontleden van dergelijk moeilijk te vernietigen materiaal door hydrogenolyse is beschreven in de Europese octrooiaanvraag 85 201465 (publ. 178001), met daarin de suggestie als katalysator inerte oxyden zoals SiO_2 en Al_2O_3 en mengsels daarvan te
5 gebruiken, geïmpregneerd met een activerend metaaloxys of -zout, zoals nikkeloxyde of magnesiumsulfaat. Men kan dan tamelijk lage temperaturen toepassen, te weten 250° tot 400° .

Echter lijdt die werkwijze aan het ernstige nadeel dat de katalysator erg gevoelig is voor vergiftiging, waardoor ze niet
10 toepasbaar is voor het afval van de praktijk, afkomstig uit huishoudens en de industrie. Bovendien blijkt deze katalytische werkwijze met een relatief lage temperatuur te selectief te zijn, d.w.z. dat bepaalde klassen van verbindingen helemaal niet aangetast worden. Daar komt nog bij dat de te behandelen stroom materiaal "geconditioneerd" moet
15 worden, voordat het aan de reactie wordt onderworpen.

Nu werd gevonden dat deze bezwaren overwonnen kunnen worden en een goed toepasbare werkwijze voor het verwerken van dergelijke moeilijk te vernietigen afval gerealiseerd wordt, welke toepasbaar is op alle mogelijke soorten organische halogeenverbindingen
20 en in het bijzonder chloorverbindingen en op afval dat dergelijke verbindingen bevat, als de afvalstoffen samen met een stroom waterstof bij een temperatuur tussen 400° en 750°C door een bed van kooldeeltjes geleid worden. Niet alleen de halogeen (in het bijzonder chloor)- verbindingen worden daarbij afgebroken, maar ook stikstof-
25 en zwavelverbindingen die veelal aanwezig zijn, bijvoorbeeld in afval van biologische herkomst, afval van kunstharsen en kleurstoffen, worden onder die omstandigheden door hydrogenolyse afgebroken.

De kooldeeltjes die in het bed worden toegepast hebben geschikt een kleinste afmeting van 0,5-5 mm.

30 Als de kooldeeltjes korrelvormig zijn, hebben die korreltjes een diameter van 0,2-5 mm en bij voorkeur van 0,5-2 mm. Kooldeeltjes in de vorm van pellets of staafjes hebben een diameter van 0,2-5 mm en bij voorkeur van 0,5-3 mm, terwijl de lengte afmeting
35 in het algemeen 2-5 mm of zelfs meer bedraagt.

Bij voorkeur bestaat het bed althans ten dele uit actieve kool.

- Actieve kool is een bekend product en wordt veel gebruikt voor het verwijderen van uiteenlopende stoffen uit productstromen (zie bijvoorbeeld Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, deel 4 (3e uitgave, John Wiley & Sons, 1978) blz. 561-569). In
- 5 Wissenschaft & Technik 39 nr. 12 (dec. 1986) vermeldt H. Jüntgen de katalytische werking van actieve kool op de oxydatie van SO_2 tot SO_3 en de reductie van NO tot NH_3 . Ook werd vermeld dat actieve kool diverse andere reacties katalyseert, o.a. de afsplitsing van HCl uit 1,1,2,2-tetrachloorethaan tot trichlooretheen.
- 10 Nu is echter gebleken dat actieve kool een volledige hydro-dechlorering van alifatische chloorkoolwaterstoffen zoals CCl_4 , CHCl_3 , CH_2Cl_2 , C_2Cl_4 en hexachloorbutadien bij temperaturen van 400° tot 750° katalyseert, wat vele uren voort kan gaan. Monochloorbenzeen, dichloorbenzeen, hexachloorbenzeen, dichloorfenol e.d. zijn
- 15 iets moeilijker te dechloreren en hebben de neiging de kool in betrekkelijk korte tijd te inactiveren, maar worden toch in benzeen en HCl omgezet. Deze omzettingen kunnen een volledigheid van wel 99,99% bereiken, als maar voor de juiste omstandigheden gezorgd wordt.
- 20 Om van dit effect te profiteren past men geschikt een bed toe dat voor tenminste 10 gew.% en bij voorkeur voor tenminste 45 gew.% uit actieve kool bestaat.
- 25 Vele kwaliteiten actieve kool zijn te gebruiken; de handelsproducten NORIT RB3 en ROX3 en CHEMVIRON waterzuiveringskool zijn heel geschikt gebleken.
- 30 Andere vormen van koolstof zijn ook toepasbaar. Cokes geeft ook een katalytisch effect tot uiting komend in een versnelde reactie, zij het dat dit katalytisch effect slechts zeer kort duurt. Aantrekkelijke resultaten zijn met name ook bereikt met de kool die wordt geproduceerd in het z.g. "Flexicoking" proces van Esso.
- 35 Het is voorts gebleken dat de katalytische werking van een koolsoort kan worden verhoogd door een zekere voorbehandeling; zoals gedurende enkele uren overleiden van waterstof/stikstof of door een beperkte mate van vergassing met stoom, bij temperaturen hoger dan die voorhydro-dechlorering nodig zijn. De katalytische werking van de kool kan verder versterkt worden door de kool met katalytisch werkende metalen zoals chroom, ijzer en nikkel te impregneren. De

katalysatoren die men dan verkrijgt zijn zeer geschikt voor het vernietigen van de moeilijker stoffen zoals de chloorbenzenen. Veelbelovende resultaten zijn bereikt door te impregneren met 3% chroom(III)sulfaat, 2% ijzer(II)sulfaat en met 1,5% nikkelcarbonaat.

5 De temperatuur moet bij de hydrogenolyse tussen 400° en 750°C liggen, bij voorkeur tussen 500° en 650°C, vooral indien het te behandelen afval veel aromatische chloor-verbindingen bevat. Bij juiste procesvoering kan met 550-600°C worden volstaan.

De kool kan in de vorm van een vast bed, een bewegend bed
10 of een wervelbed zijn; alle drie vormen zijn bij het toepassen van deze uitvinding mogelijk.

De hoeveelheid waterstof moet tenminste voldoende zijn om al het aanwezige halogeen in HF, HCl, HBr, en HJ om te zetten, alle aanwezige stikstof in NH_3 , al het aanwezige zwavel in H_2S en alle
15 aanwezige zuurstof in water. Dit komt er op neer. dat tenminste 0,5 mol H_2 per equivalent halogeen (chloor) beschikbaar moet zijn naast de waterstof die voor het omzetten van stikstof en zwavelverbindingen nodig is. Men kan uiteraard ook een overmaat waterstof toepassen, zoals 3 mol H_2 op elk atoom stikstof en/of zwavel of op elk atoom halogeen.
20 Het niet omgezette deel van de waterstof kan na afscheiden van de reactieproducten en - indien nodig - na een geëigende zuivering opnieuw ingezet worden. In aanmerking nemende dat vooral de alifatische (afval)stoffen voor een belangrijk deel in kool worden omgezet, waarbij daarin aanwezige waterstof-atomen eveneens ter beschikking blijken
25 te komen voor binding aan bijvoorbeeld chloor tot HCl, kan in zulke gevallen worden volstaan met minder dan de stoichiometrisch vereiste hoeveelheid "extern" toegevoegd H_2 .

De aanvoersnelheid van het afval moet zodanig zijn dat de contacttijd van het afval met de katalysator tenminste 0,1 seconde
30 bedraagt. Een bovengrens is er in wezen niet, al zal de contacttijd om praktische redenen zelden boven enkele minuten uit komen. Bij voorkeur ligt de contacttijd tussen 1 seconde en 1 minuut, en is 3-10 seconden een aantrekkelijke keuze gebleken.

Het effluent van de hydrogenolyse wordt afgekoeld, bij
35 voorkeur snel afgekoeld om bijreacties te voorkomen, Water is hier voor uitstekend geschikt, vooral omdat bij de meeste hydrogeneringen uit de in het afval aanwezige zuurstof-verbindingen water ontstaat. Het voor afschrikken gebruikte water zal dan tevens de gevormde

8701998

halogeenwaterstofzuren, het NH_3 en het H_2S opnemen. Maar tolueen en heptaan kunnen ook voor het afschrikken dienen, en deze zullen juist bij de hydrogenolyse van chloorbenzenen en PCB's gevormd benzeen opnemen. Als water gebruikt wordt en er bij de hydrogenolyse
5 veel benzeen e.d. ontstaat zal dat benzeen een afzonderlijke fase vormen, die afzonderlijk opgewerkt wordt.

De koolstof, of deze nu actieve kool of cokes of iets anders is en of die nu met activerend metaal geïmpregneerd is of niet, verliest geleidelijk aan zijn werkzaamheid en moet door vers
10 materiaal vervangen worden. Dat kan zowel continu als in porties gebeuren. Het uit gebruik nemen van de katalyserende koolstof betekent echter geen verlies, want het kan gebruikt worden als brandstof voor het opwarmen van de reactor en/of de uitgangsstoffen en ook als uitgangsstof bij het genereren van waterstofrijk gas. Dit laatste
15 kan, zo is gebleken, ook dienen als medium voor hydro-dechlorering.

De hierna volgende voorbeelden geven een beter begrip van de uitvinding. Ze dienen ter illustratie en houden geen beperking van de uitsluitende rechten in.

Voorbeeld I

In een kwartsbuisreactor, doorsnede 1 cm^2 , wordt 26,3 g granulaire actieve kool (Chemviron; korrelgrootte 0,2-2 mm) gebracht, zodanig dat een effectieve lengte van 45 cm ontstaat en het vrije volume
5 circa 20 cm^3 beslaat.

Onder een stroom van stikstof wordt dit bed opgewarmd door middel van een elektrische oven. Bij ca. 100°C ontwijkt omstreeks 15 gew.% water van de kool. Nadat de temperatuur op 565°C is gebracht wordt de stikstof vervangen door waterstof. Gedurende enige minuten ontstaat daar-
10 bij veel water en H_2S . Nadat deze ontwikkeling is beëindigd wordt gedurende twee uur met de waterstof (129 mmol/h) een stroom van 94 mmol/h ($4,75\text{ g/h}$) methylchloride meegevoerd. Het methylchloride blijkt nage-
noeg volledig te worden omgezet waarbij het chloor kwantitatief HCl vormt. De uitvoer aan CH_3Cl is minder dan 0,1% van de invoer; de
15 opbrengst aan methaan berekend op CH_3Cl is 20 mol% en daarnaast ontstaat 0,3 mol% etheen en 0,5 mol% ethaan. De rest van het methylchloride is omgezet in koolstof die is afgezet op de actieve kool.

Voorbeeld II

In dezelfde kwartsbuisreactor als werd gebruikt in voorbeeld
20 1 werd 24,6 g actieve kool (Chemviron) gebracht die op dezelfde wijze als in voorbeeld 1 in stikstof werd verhit en vervolgens in een waterstofstroom werd verhit, waarna gedurende drie uur met de waterstof (63 mmol/h) een stroom van 127 mmol/h methylchloride werd meegevoerd. Het methylchloride werd praktisch volledig gedechloriseerd, waarbij het
25 chloor kwantitatief werd omgezet in HCl . De opbrengst aan methaan berekend op methylchloride is 32 mol%; de opbrengst aan etheen is 0,13 mol% en de opbrengst aan ethaan is 0,68 mol%. Voor de rest ontstaat koolstof die wordt afgezet op de actieve kool.

Voorbeeld III

In dezelfde kwartsbuisreactor als werd gebruikt in voorbeeld 1
30 en 2 werd 23,5 g verse granulaire actieve kool (Chemviron) gebracht waarna het bed onder dezelfde omstandigheden als in voorbeeld 1 in een stikstofstroom werd verhit tot 458°C , waarna het bed werd doorgespoeld bij deze temperatuur met waterstof. Vervolgens werd een stroom van H_2
35 (52 mmol/h) en hexachloorbutadien ($6,1\text{ mmol/h}$) bij deze temperatuur door het bed geleid. De verblijftijd bedroeg hierbij ca. 18 s. Het hexa-

chloorbutadien werd praktisch volledig omgezet waarbij het chloor kwantitatief HCl gaf. In de effluent gasstroom kwamen slechts sporen methaan voor. Voor de rest was de organische C omgezet in kool die zich afzette op de actieve kool. Na 2 h 20 min. verliep de omzetting nog op dezelfde wijze.

5 Voorbeeld IV

In dezelfde kwartsbuisreactor als werd gebruikt in de voorgaande voorbeelden werden gebracht 16,5 g van een staafjesvormige actieve kool (Norit ROX 3, diameter 3 mm, lengte 2-10 mm). De reactor werd in een stikstofstroom verhit op 620°C en bij deze temperatuur doorge-
10 spoeld met waterstof. Daarna werden 375 mmol/h waterstof en 31 mmol/h koolstoftetrachloride door de reactor geleid. Gedurende de gehele looptijd van 12 uur, bleek het koolstoftetrachloride praktisch volledig te worden omgezet waarbij het chloor kwantitatief werd omgezet in HCl. In de uitgaande gasstroom kwamen slechts sporen CCl_4 en sporen van lager
15 gechloreerde methanen voor. Daarnaast onstonden 2 mmol/h methaan en 0,2 mmol/h ethaan. De rest van de toegevoerde organische C was overgegaan in de kool. Na beëindigen van de proef was het gewicht van het koolbed met ca. 3,5 g toegenomen.

Voorbeeld V

20 In eenzelfde kwartsbuisreactor als werd toegepast in voorgaande voorbeelden werd 26,9 g granulaire actieve kool (Chemviron) gebracht en onder een stroom stikstof op een temperatuur van 620°C gebracht, waarna het bed bij deze temperatuur werd doorgespoeld met waterstof. Vervolgens werd een stroom van waterstof met chloorbenzeen door de
25 reactor geleid (H_2 160 mmol/h; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ 60 mmol/h). In het begin vond volledige dechlorering plaats, waarbij de opbrengst aan benzeen 50% bedroeg. Na ½-1 uur liep de omzetting geleidelijk terug. Per gram kool kon ca. 1 g chloorbenzeen worden omgezet.

Voorbeeld VI

30 Er werd op soortgelijke wijze te werk gegaan als in voorbeeld V behalve dat in plaats van chloorbenzeen een mengsel van chloorbenzeen en hexachloorbenzeen werd gebruikt in een hoeveelheid van chloorbenzeen 50,7 mmol/h; hexachloorbenzeen 0,2 mmol/h; waterstofstroom
160 mmol/h. In het begin vond volledige dechlorering plaats van zowel
35 chloorbenzeen als hexachloorbenzeen waarbij het chloor kwantitatief werd omgezet in HCl. Na enige tijd kwamen in de effluent-gasstroom naast chloorbenzeen ook sporen van di- en trichloorbenzeen voor, maar doorslag van hoger gechlo-
reerde

benzenen was ook na 4½ uur nog niet opgetreden.

Voorbeeld VII

Er werd te werk gegaan als in voorbeeld V en VI, maar onder toepassing van 23,4 g granulaire actieve kool (Chemviron) en onder toe-
5 passing van een gasmengsel bestaande uit chloorbenzeen 53,5 mmol/h;
 CH_2Cl_2 15,8 mmol/h; H_2 214 mmol/h. Dit gaf een verblijftijd van
3,5 s.

Gedurende 2 h werd het chloorbenzeen volledig gedechloriseerd.
Daarna trad doorslag van chloorbenzeen op. Gedurende de gehele proef
10 die 5 h 10 min. duurde werd het CH_2Cl_2 kwantitatief omgezet. De effluent-
gasstroom bevatte 22 mol% CH_4 berekend op CH_2Cl_2 ; 0,33 mol% C_2H_4 en
1,03 mol% C_2H_6 .

Door hetzelfde koolbed werd vervolgens bij dezelfde tempera-
tuur van 620°C nog 4 uur lang een stroom van waterstof, (169 mmol/h en
15 CH_2Cl_2 , (29,5 mmol/h) geleid, wat neerkwam op een verblijftijd in de
reactor van 4,9 s. Ook gedurende deze hele proef werd het CH_2Cl_2 volle-
dig omgezet waarbij het chloor kwantitatief werd omgezet in HCl. De
hoeveelheid CH_4 berekend op CH_2Cl_2 bedroeg 10 mol%; de hoeveelheid C_2H_4
was kleiner dan 0,1 mol% en de hoeveelheid C_2H_6 bedroeg 0,47 mol%.

20 Door de reactor werd vervolgens door hetzelfde koolbed dat
voor de voorgaande proeven werd gebruikt, gedurende twee uur een stroom
van waterstof, (216 mmol/h) en tetrachlooretheen (18,6 mmol/h) geleid.
Dit kwam neer op een verblijftijd in de reactor van 4,2 s. Het tetra-
chlooretheen werd kwantitatief omgezet waarbij het chloor kwantitatief
25 HCl vormde. Er werd 3,2 mol% methaan, 0,08 mol% etheen en 0,59 mol%
ethaan gevormd, berekend op het gebruikte tetrachlooretheen.

Vervolgens werd door de reactor met de eerder gebruikte actieve
kool gedurende 4 h een stroom geleid van waterstof (244 mmol/h) en kool-
stoftetrachloride (19,6 mmol/h). De verblijftijd was daarbij 3,7 s.
30 De koolstoftetrachloride werd volledig gedechloriseerd waarbij het
chloor kwantitatief HCl vormde. Er werd 5,1 mol% CH_4 ; 0,09 mol% C_2H_4
en 0,84 mol% C_2H_6 gevormd berekend op CCl_4 .

Bij al deze proeven werd voor de rest koolstof gevormd die
zich op de actieve kool afzette.

35 Voorbeeld VIII

Dit voorbeeld laat zien dat de katalytische werking van aktie-
ve kool wordt versterkt door de actieve kool te impregneren met kataly-
tisch werkzame metalen.

0,86 g Cr (III) sulfaat, 0,71 g Fe (II) sulfaat en 0,50 g Ni (II) carbonaat werden opgelost in 250 ml gedestilleerd water waaraan enkele druppels geconcentreerd zwavelzuur werden toegevoegd. In deze oplossing werden 30 g actieve kool (Chemviron) gedispergeerd waarna het water werd verwijderd in een vacuum-filmverdamer en het produkt werd gedroogd bij 150°C.

In een kwartsbuisreactor met een doorsnede van 1 cm², zoals werd toegepast in de voorgaande voorbeelden werd uit dit materiaal een bed van actieve kool gemaakt. Na opwarmen onder een stikstofstroom gedurende de nacht, tot 614°C, gevolgd door doorleiden van een mengsel van H₂/N₂ (220 mmol/h respectievelijk 71,8 mmol/h). Na 10 min. werd aan de stroom H₂/N₂ nog 29,5 mmol/h chloorbenzeen toegevoegd. De gemiddelde contacttijd was daarbij 5,2 s. Gedurende meer dan 6 h was de dechlorering praktisch volledig; het chloor werd kwantitatief omgezet in HCl. In het uitstromende mengsel werd naast het HCl benzeen in een hoeveelheid van 47-53% berekend op chloorbenzeen, en een spoor chloorbenzeen (< 0,001% berekend op uitgangschloorbenzeen) aangetroffen.

Na 7½ uur bedroeg de doorslag aan chloorbenzeen 1,5%, na 8½ uur 34,8% en na 10 uur en 25 min. 65,3%.

20 Voorbeeld IX

Aktieve kool (Chemviron) werd op dezelfde wijze als beschreven in voorbeeld VIII geïmpregneerd met chroom, ijzer en nikkel.

In een kwartsbuisreactor met een doorsnede van 1 cm² werden 30 g van de geïmpregneerde actieve kool gebracht. Na drogen onder stikstof en verder opwarmen werd eerst gedurende een nacht bij 760°C langzaam een mengsel van 1:4 v/v N₂/H₂ overgeleid. Na afkoelen tot 620°C werden doorgevoerd: H₂ 216 mmol/h, N₂ 68 mmol/h; daarna werd toegevoegd 30 mmol/h chloorbenzeen. Er vond een zo heftige dechloreringsreactie plaats dat het eerste gedeelte van het bed van actieve kool na ca. 1 uur 15 min. verstopt raakte.

Hernieuwde uitvoering van deze proef, nu bij 473°C gaf een beter resultaat, in die zin dat het gedrag sterk leek op dat van niet-voorbehandelde kool bij 620°C. Gedurende 1½ uur vond volledige dechlorering plaats waarna de omzetting onder vorming van HCl geleidelijk minder werd en er een toenemende doorslag van onomgezet chloorbenzeen optrad.

35 Voorbeeld X

Dit voorbeeld beschrijft uitvoering van de werkwijze onder toepassing van "Flexicoke".

870 1998

Van een hoeveelheid "Flexicoke", het koolprodukt gevormd in de Esso Flexicoker uit Europoort werd een fraktie met een deeltjesgrootte van 0,5-2 mm afgezeefd.

5 Een "tankflow-reactor" (reactor waarin terugmenging plaatsvindt in de vorm van een buis met een diameter van 3,6 cm en een volume van 60 cm³ met aan weerseinden een leiding met een doorsnede van 1 cm²) werd gevuld met 37,1 g van deze kool (resterend volume 30 cm³). Nadat dit bed onder doorleiden van 67 mmol/h stikstof op 1040°C was gebracht werd vervolgens gedurende 3 uur 45 min. per uur 167 mmol waterdamp mee-
10 gegeven. Na afloop van deze voorbehandeling werd de temperatuur op 615°C gebracht en werd overgeschakeld op een stroom van waterstof (237 mmol/h) waaraan chloorbenzeen werd toegevoegd (58,9 mmol/h). Gedurende een half uur bedroeg de dechloreringsgraad meer dan 80%; daarna trad een geleidelijke daling op.

15 Zonder de voorbehandeling met stoom was de aktiviteit van deze kool veel kleiner; slechts gedurende enkele minuten was de HCl-produktie aanzienlijk. Na 15 minuten was deze echter al gedaald tot ca. 15%.

Voorbeeld XI

Dit voorbeeld illustreert de hydrodechlorering met behulp van
20 Flexicoke die is geactiveerd door opbrengen van metaalzouten.

0,91 g Cr (III) sulfaat, 0,70 g Fe (II) sulfaat en 0,54 g Ni (II) carbonaat werden opgelost in 250 ml gedemineraliseerd water waaraan enkele druppels geconcentreerd zwavelzuur waren toegevoegd. In deze oplossing werden 46 g van een Flexicoke-fraktie met een deeltjesgrootte
25 van 0,5-2 mm gedispergeerd. Het water werd onder vacuum afgedampt en het produkt werd bij 150°C gedroogd.

37,5 g van dit materiaal werden in de tankflow-reactor zoals gebruikt in voorbeeld X gebracht en onder stikstof tot 620°C verwarmd, waarna werd overgeschakeld op waterstof (230 mmol/h). Na doorspoelen met
30 waterstof werd aan de waterstofstroom chloorbenzeen (30 mmol/h) toegevoegd. Na het begin van de toevoer van chloorbenzeen was de HCl-produktie gedurende meer dan 15 minuten nagenoeg kwantitatief. Daarna trad een geleidelijke daling op. Drie uur later was het HCl-niveau nog ruim 15% (dat wil zeggen minstens tien maal zo hoog als zonder gebruik van het
35 koolbed het geval zou zijn geweest).

Overeenkomstige resultaten werden verkregen onder toepassing van voor huishoudelijk gebruik verkrijgbare parelcokes die eerst werd vergruisd en waarvan een fraktie met een deeltjesgrootte van 0,5-2 mm

werd afgezeefd en op de boven omschreven wijze werd geactiveerd en toegepast.

Voorbeeld XII

5 Dit voorbeeld illustreert het gebruik van een mengsel van koolsoorten.

Er werd een reactorvulling samengesteld uit 90 gew.delen Esso "Flexicoke" (fraktie met een deeltjesgrootte van 0,5-2 mm) en 10 gew.delen actieve kool (Chemviron). In de kwartsbuisreactor met een doorsnede van 1 cm² zoals werd gebruikt in de voorbeelden I-IX werd een bed gebracht
10 van 25 g van dit koolmengsel welk bed een lengte van 45 cm in de buis in beslag nam en achter dit bed werd nog 3 g actieve kool (Chemviron) gebracht (lengte van dit bed 5,5 cm).

Na verhitten van dit bed in een stikstofstroom tot 620°C en doorspoelen van het bed met waterstof bij deze temperatuur werden gedurende 6 uur 40 min. in de reactor geleid H₂ (226 mmol/h), chloorbenzeen
15 (48,8 mmol/h), o-dichloorbenzeen (4,7 mmol/h), CCl₄ (4,5 mmol/h). De omzetting van CCl₄ bleef gedurende de hele proef 100%; de omzetting van de chlooraromaten was in het begin eveneens 100% maar daalde na enige tijd.

20 Voorbeeld XIII

Dit voorbeeld illustreert de gelijktijdige hydrogenolyse en vergassing met stoom.

Een kwartsbuisreactor met een totale lengte van 85 cm, inwendige diameter 1,8 cm (doorsnede 2,5 cm²) werd vertikaal opgesteld en
25 werd voorzien van een invoer voor gassen (+ stoom) en een uitvoer voor kooldeeltjes onderaan en van een invoer van (dampen van) afvalstoffen in het midden en een uitvoer van produktgassen en een invoer van kooldeeltjes aan de bovenzijde. Door middel van twee elektrische ovens konden boven en onder het midden zones van 25 cm lengte onafhankelijk
30 van elkaar op een gewenste temperatuur worden verhit.

De reactor werd gevuld met een mengsel van gelijke gewichtsdelens granulaire actieve kool (Chemviron) en Flexicoke (deeltjesgrootte 0,5-2 mm). De netto vrije volumina in beide reactordelen bedroegen circa 30 cm³. Onder doorleiden van stikstof werd het onderste bed op 900°C
35 en het bovenste op 650°C gebracht.

De stikstofstroom werd ingesteld op 30 mmol/h en onderin werd, na verdamping bij 200°C, 1,2 g/h (66,7 mmol/h) water geleid. Dit bleek

kwantitatief te worden omgezet in H_2 met daarnaast CO en enkele procenten CO_2 en methaan. Vervolgens werd halverwege een mengsel toegevoerd van chloorbenzeen (23 mmol/h) en CCl_4 ($7,75 \text{ mmol/h}$), dat wil zeggen een invoer van 54 meq organisch chloor per uur. Het uitstromende mengsel bestond, naast overgebleven H_2 met N_2 , CO, CO_2 , uit benzeen, methaan en enig bifenyl, geringe hoeveelheden C_2 's en sporen tolueen. Organische chloorverbindingen (chloorbenzeen, methylchloride) konden niet worden aangetoond. Na één uur werden onderaan 2,5 g van het gebruikte koolbed afgetapt en werd bovenin een overeenkomstige hoeveelheid vers koolmengsel gesuppleerd en dit aftappen van 2,5 g gebruikt koolbed en suppleren van een overeenkomstige hoeveelheid vers koolmengsel werd om de 15 min. gedurende een totale periode van 12 uur, herhaald. Gedurende de gehele looptijd bleef de eerder genoemde specificatie ten aanzien van de dechlorering gehandhaafd. Na onderbreking gedurende een nacht kon op dezelfde wijze weer worden voortgegaan.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het afbreken van chemische afvalstoffen, in het bijzonder organisch-chemisch afval met een aanzienlijk gehalte aan chloor en andere halogenen door hydrogenolyse, waarbij een stroom van de afvalstoffen bij verhoogde temperatuur, tezamen met waterstof door een katalysatorbed geleid wordt, met het kenmerk dat de afvalstoffen bij een temperatuur tussen 400 en 750°C door een bed van kooldeeltjes worden geleid.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk dat het bed van kooldeeltjes tenminste ten dele uit actieve kool bestaat.

3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk dat het bed van kooldeeltjes voor tenminste 10% uit actieve kool bestaat.

4. Werkwijze volgens conclusie 1 met het kenmerk dat het bed bestaat uit kooldeeltjes waaraan verbindingen van metalen uit groep 6A en/of verbindingen van metalen uit groep 7A of 8 van het periodiek systeem worden toegevoegd.

5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk dat aan het bed verbindingen van ijzer, nikkel, en/of kobalt en/of verbindingen van wolfram en/of molybdeen worden toegevoegd.

6. Werkwijze volgens één der voorafgaande conclusies, met het kenmerk dat het bed van kooldeeltjes regelmatig wordt ververst.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, met het kenmerk dat het bed van kooldeeltjes na 3 tot 8 uur gebruik wordt ververst.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk dat aan de reactor regelmatig verse kooldeeltjes worden toegevoegd en afgewerkte kooldeeltjes na een verblijftijd van 3-8 uur verwijderd.

9. Werkwijze volgens één der conclusies 1-7 met het kenmerk dat een stationair bed van kooldeeltjes wordt toegepast, dat van tijd tot tijd wordt vervangen door een vers bed.

10. Werkwijze volgens conclusie 8, met het kenmerk dat een "bewegend bed" van kooldeeltjes wordt toegepast.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk dat een "wervelbed" van kooldeeltjes wordt gebruikt.

12. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat per gewichtshoeveelheid kooldeeltjes 0,5-2,5 gewichtsdel en afvalstoffen worden afgebroken.

13. Werkwijze volgens één der voorgaande conclusies, met het kenmerk dat de hoeveelheid waterstof die wordt toegepast 0,5-5 mol per halogeen-, en eventueel zwavel- en/of stikstofrest bedraagt.

14. Werkwijze volgens één der voorafgaande conclusies, met het kenmerk dat de stroom met afvalstoffen eerst door een zone met katalysator van betrekkelijk lage temperatuur en daarna door een zone met katalysator van hogere temperatuur wordt geleid.

5 15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk dat men in twee trappen werkt, eerst bij 400-550°C en daarna bij 550-750°C.