

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 216/2016
(22) Anmeldetag: 27.04.2016
(45) Veröffentlicht am: 15.10.2022

(51) Int. Cl.: **C02F 1/72** (2006.01)
C02F 101/32 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2008091578 A1
DE 2636609 A1

(73) Patentinhaber:
Kanzler Walter Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)

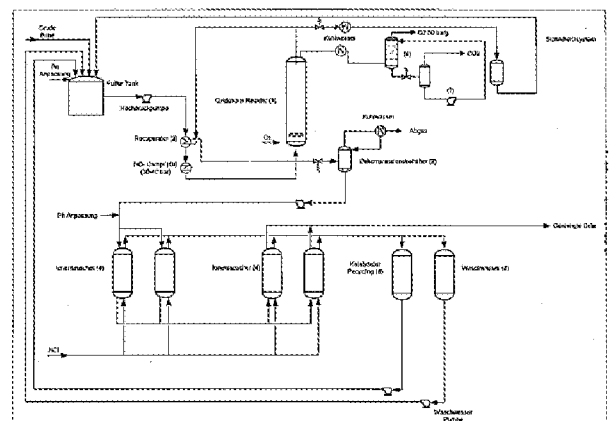
(72) Erfinder:
Kanzler Walter Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)
Kanzler Gertraud Dipl.Ing.
8010 Graz (AT)
Kanzler Florian
8010 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Wildhack & Jelinek Patentanwälte OG
1030 Wien (AT)

(54) Verfahren zur Oxidation von Kohlenwasserstoffen in verdünnten wässrigen Lösungen

(57) Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur katalytischen Druckoxidation von Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und anderen oxidierbaren Stoffen in wässrigen hoch salzhaltigen Salzlösungen aus der Herstellung von Epichlorhydrin und Epoxidharzen, durch sauerstoffhaltige Gase, wobei für den Einsatz derselben als Rohstoff in einer Chlor-Alkali-Elektrolyse - den Salzlösungen nach Einstellung des pH-Wertes auf < 2 Kupfer II-Salze im Bereich von 100 bis 1000 ppm Kupfer zugegeben werden, die Verunreinigungen in einem Reaktor (1) bei 150 bis 300 °C, vorzugsweise bei 230 bis 260 °C, oxidiert werden und die Kupfer II-Salze nach der Abkühlung (2) und Entspannung (3) der Salzlösungen an einem Ionentauscher (4) adsorbiert werden, wobei für die Adsorption der Cu II-Ionen ein zweistufiger Ionentauscher eingesetzt wird, in dessen erster Stufe die Hauptmenge der Cu-Ionen bis auf einen Gehalt von wenigen ppm abgeschieden wird, während in der zweiten Stufe die Feinreinigung bis auf < 50 ppb Cu erfolgt, der Ionentauscher mit Säure regeneriert wird und die rückgewonnenen Kupfer II-Salze wieder der unbehandelten Salzlösungen vor der Oxidation als Katalysator (5) zugegeben werden,

wobei durch die Nass-Oxidation eine Salzlösung, in welcher nach Umsetzung des TOC zu 99,9%, insbesondere zu $> 99,9$, die Konzentration an TOC maximal auf 1 bis 2 mg/l gesenkt ist, erhalten wird.



Beschreibung

VERFAHREN ZUR KATALYTISCHEN OXIDATION VON KOHLENWASSERSTOFFEN IN SALZ-LÖSUNGEN

[0001] Abwässer in der chemischen Industrie enthalten oft toxische und/oder schwer abzubauen-ende Komponenten, wie insbesondere Kohlenwasserstoffe, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Amine, Silikonöle, und andere oxidierbare Stoffe, die eine Ableitung in die Vorfluter, Weiterverwendung oder Rückführung der wässrigen Lösungen verhindern.

[0002] Insbesondere bei gleichzeitiger Anwesenheit von hohen Salzfrachten in der wässrigen Lösung ist die Oxidation mit den üblichen Methoden der „Advanced Oxidation“ Prozesse, wie UV-, Peroxid-, Elektro-Oxidation oft nicht geeignet oder sehr teuer. Die Oxidation unter überkritischen Bedingungen scheidet meist wegen der Unlöslichkeit der Salze und der enormen Aggressivität der Medien unter diesen Bedingungen aus.

[0003] Bei Verseifungs-Prozessen, wie z.B. bei der Herstellung von Epichlorhydrin, u.a. fallen mehr oder weniger konzentrierte Kochsalz-Lösungen (Sole) an, deren Einleitung in Vorfluter nicht erlaubt ist, da neben der Salz-Fracht noch Verunreinigungen mit Kohlenwasserstoffen bzw. halogenierten Kohlenwasserstoffen, meist chlorierten Kohlenwasserstoffen enthalten sind. Andererseits sind die Solelösungen oft frei von anorganischen Verunreinigungen, was sie zu einem interessanten Rohstoff für die Chlor-Alkali Elektrolyse macht.

[0004] Im Falle der Herstellung von Epichlorhydrin entsteht eine Sole, die ca. 25 Gew.% NaCl enthält und mit ca. 1000 - 10000/l TOC, verursacht durch Glycerin, Epichlorhydrin und Dichlorhydrin, belastet ist. Wegen des hohen Salzgehaltes und des AOX-Gehaltes kann die Sole nur in ca. 20 bis 100-fach verdünnter Form in eine konventionelle biologische Kläranlage eingeleitet werden.

[0005] Ähnliche Sole-Lösungen entstehen auch bei der Herstellung von Epoxid-Harzen, wobei ebenfalls mit Natronlauge ein Chlor-Atom aus dem Epichlorhydrin abgespalten wird.

[0006] Konventionelle Verfahren zur Na₂O₂-Oxidation, wie mit Peroxid, Hypochlorid, UV, Ozon, Elektrooxidation scheiden wegen Ineffizienz aus. Bei diesen Verfahren wird nämlich, angewendet auf diese hoch salzhaltige Sole, vorzugsweise Chlor-Gas produziert und nur in geringem Maße werden TOC und AOX abgebaut.

[0007] Verfahren zur Druckoxidation, wie sie dem Stand der Technik entsprechen, z.B. gemäß DE 102006001955, die mit festen Katalysatoren arbeiten, weisen bei Salzlösungen keinen erforderlichen Umsatz auf, da die Katalysatoren wegen der gebildeten Salzsäure keine Lebensdauer erzielen. Auch jene Verfahren, die Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel einsetzen, z.B. gemäß EP 0680931, erzielen ebenfalls keine nennenswerten Umsätze in Sole-Lösungen.

[0008] Die US 6,139,755 behandelt kommunales Abwasser mit einem Radikal-Starter, einem Katalysator und Sauerstoff bei 80 bis 140 °C, wobei als Katalysator Metallsalze und als Radikal-Starter Wasserstoffperoxid eingesetzt werden. Es handelt sich dabei offensichtlich um eine Art „Fenton“- Reaktion. Bei Solen funktioniert dieses Verfahren nicht.

[0009] Die AT 511 354 beschreibt ein Verfahren, bei dem Eisen (II)-Salze bei höheren Temperaturen (> 220°C) mit Sauerstoff auch in Sole TOC und AOX oxidieren können, sowie insbesondere Glycerin, Epichlorhydrin und Dichlorhydrin. Allerdings erfolgt die Oxidation hierbei nicht vollständig, da die oxydative Wirkung des Katalysators bei Temperaturen, die korrosionsmäßig noch zu beherrschen sind, nur bis zur Essigsäure erfolgt.

[0010] Die Entfernung der Essigsäure erfolgt bei diesem Verfahren durch einen Adsorptionsprozess. Bei der Regeneration der Adsorber entsteht jedoch wieder ein Abwasserstrom mit Natriumazetat, der auch noch gereinigt werden muss, wobei zusätzlich noch das am Ende abgetrennte Eisen (III)-Chlorid entsorgt werden muss.

[0011] Die Reinigung von Solelösungen mit Salzgehalten, z.B. NaCl aus der Herstellung von

Epichlorhydrin und Epoxidharzen zwischen 15 und 25 Gew.% Salz in wässriger Lösung müssen so weit gereinigt werden, dass sie wieder der Chlor-Alkali-Elektrolyse zugeführt werden können. Für die Einleitung in eine Chlor-Alkali-Elektrolyse muss der TOC-Gehalt kleiner als 5 bis 10 ppm sein. Bei einem TOC-Gehalt der Rohsole von > 5000 ppm muss die Abbaurate zumindest 99,9 % betragen, wobei der Gehalt an Schwermetall-Ionen für die Einleitung in eine heute vorgeschriebene Membran-Elektrolyse nicht höher als 100 ppb sein darf.

[0012] Die Oxidation von halogenierten Kohlenwasserstoffen und Kohlenwasserstoffen läuft in konzentrierten Solelösungen wesentlich schlechter und nur bei wesentlich schärferen Bedingungen ab als in salzfreien wässrigen Solelösungen. So funktionieren die üblichen Verfahren zur Nassoxidation und die „advanced Oxidation Prozesse“ für konzentrierte Salzlösungen auch nicht oder nur mit äußerst schlechtem Wirkungsgrad.

[0013] Die oben dargelegten Vorgaben werden von keinem der beiden aus den ebenfalls bekannt gewordenen DE 2636609 A und WO 2008/91578 A1 hervorgehenden Verfahren erfüllt, da die Oxidationswirkung der Kupfer-Ionen erst bei pH-Werten unter 2, vorzugsweise 1,4, zum Tragen kommen.

[0014] Gemäß DE-A1 und WO-A1 wird bei pH >2 teilweise sogar alkalisch wie gemäß DE-A1.

[0015] Für die Verfahren gemäß DE-A1 und WO-A1 ist eine aufwändige Nachreinigung der Abwässer erforderlich, weil dort die Abbauraten für TOC zu niedrig sind. Eine Nachreinigung für TOC ist biologisch bei höher salzhaltigen Solelösungen praktisch nicht möglich, da die Mikroorganismen bei Salzgehalten von etwa 20 Gew.% ihre Tätigkeit weitestgehend einstellen.

[0016] Die erforderliche Reinheit der behandelten Sole in Bezug auf Kupfer-Ionen ist von erheblicher Bedeutung. Die vorgeschriebenen <100 ppb wird gemäß der WO-A1 keinesfalls erreicht, da die Löslichkeit von Cu ++ >1 ppm ist. Aus diesem Grund sind erfindungsgemäß zwei Ionentauscher-Paare in Serie eingesetzt, um diese Werte einzuhalten.

[0017] Eine Kombination von Fällungsverfahren und Ionentauscher-Reinigung wäre gegebenenfalls auch möglich, aber keinesfalls ausreichend.

[0018] pH-Werte von 8, wie in der DE-A1 angegeben, würden bei Sole-Lösungen zu Katalysator-Ausfällungen führen, was ebenfalls nicht erwünscht ist.

[0019] Es ist die Aufgabe der Erfindung, die wesentlichen Nachteile der beschriebenen bekannt gewordenen Verfahren zu beseitigen.

[0020] Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur katalytischen Druckoxidation von Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und anderen oxidierbaren Stoffen in wässrigen hoch salzhaltigen Salzlösungen aus der Herstellung von Epichlorhydrin und Epoxidharzen, durch sauerstoffhaltige Gase, vorzugsweise Sauerstoff, wobei die Salzlösungen einen Salzgehalt zwischen 15 bis 25 Gew.% NaCl aufweisen, und ist dadurch gekennzeichnet, dass - für den Einsatz derselben als Rohstoff in einer Chlor-Alkali-Elektrolyse - den Salzlösungen nach Einstellung des pH-Wertes auf < 2 Kupfer II-Salze im Bereich von 100 bis 1000 ppm Kupfer zugegeben werden, die Verunreinigungen in einem Reaktor bei 150 bis 300 °C, vorzugsweise bei 230 bis 260 °C, oxidiert werden und die Kupfer II-Salze nach der Abkühlung und Entspannung der Salzlösungen an einem Ionentauscher adsorbiert werden, wobei für die Adsorption der Cu II-Ionen ein zweistufiger Ionentauscher eingesetzt wird, in dessen erster Stufe die Hauptmenge der Cu-Ionen bis auf einen Gehalt von wenigen ppm abgeschieden wird, während in der zweiten Stufe die Feinreinigung bis auf < 50 ppb Cu erfolgt, der Ionentauscher mit Säure regeneriert wird und die rückgewonnenen Kupfer II-Salze wieder der unbehandelten Salzlösung vor der Oxidation als Katalysator zugegeben werden, wobei durch die Nass-Oxidation eine Salzlösung, in welcher nach Umsetzung des TOC zu 99,9%, insbesondere zu > 99,9, die Konzentration an TOC maximal auf 1 bis 2 mg/l gesenkt ist, erhalten wird.

[0021] Überraschenderweise hat es sich bei Autoklaven-Versuchen gezeigt, dass die Oxidationsgeschwindigkeit bei Zugabe von Kupfer (II)-Salzen, wie Kupferchlorid bei Temperaturen un-

terhalb von 260 °C schon erheblich besser ist als beim Einsatz von Eisen (II)-Salzen. Außerdem erzielt man einen Umsatz von >99,9 % bei allen untersuchten Kohlenwasserstoffen. Ein weiterer überraschender Effekt besteht darin, dass Kupfer (II) in seiner Oxidationsstufe auch nach der Oxidation erhalten bleibt und in dieser Oxidationsstufe an Ionenaustauschern auch wieder bis auf einen Restgehalt von < 50 ppb abgeschieden werden kann. Die Eluierung der Kupfer (II)-Ionen von den Ionenaustauschern kann mit Mineralsäure erfolgen. Die dafür erforderliche Säuremenge beträgt je nach Katalysatorkonzentration z.B. zwischen 1 und 10 kg HCl je Kubikmeter behandeltem Abwasser.

[0022] Die Ausführung der Ionentauscher erfolgt in zwei Stufen, wobei in der ersten Stufe die Hauptmenge der Kupfer Ionen bis auf einen Gehalt von wenigen ppm abgeschieden wird, während in der zweiten Stufe die Feinreinigung (Polisher) bis auf < 50 ppb erfolgt. Die Ionenaustauscher können z.B. paarweise ausgeführt werden, wobei einer jeweils in Beladungsmodus ist und der andere im Regenerationsmodus betrieben wird.

[0023] Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration die Oxidationsleistung sowohl bezüglich Geschwindigkeit als auch Umsatz gesteigert werden kann, wohingegen bei Eisen (II)-Salzen die Erhöhung der Katalysatorkonzentration keinen signifikanten Erfolg zeigt. Im Bereich von 100 - 1000 ppm kann so die Umsatzrate im gegebenen Beispiel von 99 auf >99,9 % durch Erhöhung der Katalysator-Konzentration bei gleicher Reaktionstemperatur (z.B. 240°C) gesteigert werden.

[0024] Für die Sole aus der Epichlorhydrin-Herstellung sind die optimalen Temperaturverhältnisse 180 -200 °C am Reaktoreintritt und 240°C am Reaktoraustritt. Die Konzentration an Katalysator war optimal mit 600-800 mg/l Kupfer-II-chlorid. Bei dieser Konzentration wird zur Eluierung der Kupfer-Ionen 7- 8 gew.% ige Salzsäure eingesetzt und diese Menge kann zur Ansäuerung der Rohsole am Eintritt vollständig verbraucht werden.

[0025] Keines der oben beschriebenen bekannten Verfahren zur Na₂O₂-Oxidation war in der Lage, die Essigsäure in der Sole vollständig zu oxidieren. Durch das erfindungsgemäße Verfahren kann die Konzentration an TOC auf 1-2 mg/l und die Konzentration von AOX bis unter die Nachweisgrenze gesenkt werden.

[0026] Durch die starke katalytische Wirkung der Kupfer (II)-Ionen ist das Verfahren auf eine Vielzahl von Verunreinigungen durch oxidierbare Komponenten in wässrigen Lösungen anwendbar. Insbesondere aber ist das Verfahren für Salzlösungen z.B. Natriumchlorid, oder Kalziumchlorid, optimal, bei denen die üblichen Oxidationsverfahren nur sehr beschränkt einsetzbar sind.

[0027] Es handelt sich bei der gegenständlichen Erfindung um den bisher einzigen nachgewiesenen Weg, hochkonzentrierte Solelösungen so gut zu einigen, dass diese in die Chlor-Alkali-Elektrolyse zugeführt werden können.

[0028] Die oben allgemein angeführten Ausführungsvarianten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind im folgenden zusammengefasst:

[0029] Bevorzugt ist es, wenn die Regeneration der Ionentauscher mit verdünnter Mineralsäure durchgeführt wird und das dabei erhaltene, die Kupfer II-Ionen enthaltende Eluat gleichzeitig zum Ansäuern der zu behandelnden wässrigen Salzlösungen dient.

[0030] Von Vorteil ist es weiters, dafür zu sorgen, dass die wässrigen Salzlösungen und der Sauerstoff am Boden des Reaktors aufgegeben werden und in demselben im Gleichstrom von unten nach oben strömen.

[0031] Es hat sich als günstig erwiesen, den im Reaktor nicht umgesetzten Sauerstoff am Kopf des Reaktors abzuziehen und nach Abtrennung des entstandenen Kohlendioxids aus demselben in einem Wäscher über einen Verdichter wieder gemeinsam mit frisch zugeführten Sauerstoff in den Reaktor einzuspeisen.

[0032] Für die Durchführung des neuen Verfahrens hat es sich als vorteilhaft erwiesen, als Mineralsäure Salzsäure einzusetzen.

ANWENDUNGSBEISPIEL:

[0033] 1 m³/h Sole aus einer Produktion von Epoxidharzen mit einem Salz-Gehalt von 21 Gew.% ist mit einem TOC von 4000 mg/l belastet. Der TOC ergibt sich je etwa zur Hälfte aus Glycerin und Epichlorhydrin. Die Sole wird mit 600 mg/l Kupfer (II)-Chlorid versetzt und auf pH 1,4-2 eingestellt. Die Hochdruck- Pumpe 8 erhöht den Druck auf ca. 50 bar und vor dem Gegenstromwärmetauscher 2 werden 5 Nm³/h 98 %-iger Sauerstoff mit ca. 55 bar zugegeben. Im Wärmetauscher 2 wird die Temperatur der Sole von 40°C auf 200°C erhöht und im Erhitzer 10 wird mit 40 bar Sattdampf die Temperatur der Sole nur zur Inbetriebnahme mittels Sattdampf °C erhöht, während im laufenden Betrieb die Anlage autotherm arbeitet. Die erhitzte Sole gelangt nun in den Reaktor 1, wo am Eintritt weitere 15 Nm³/h 98%-iger Sauerstoff zugesetzt werden. Der Reaktor 1 hat eine Höhe von 9 Meter und die Verweilzeit beträgt 2,8 Stunden. Durch die Reaktionswärme erhitzt sich die Sole auf 250 °C. Der TOC wird dabei zu 99,9 % umgesetzt und der AOX zu > 99,9 %.

[0034] Die behandelte Sole aus dem Reaktor 1 gibt ihre Wärme im Rekuperator 2 an die Roh-Sole ab und wird dabei auf < 90 °C abgekühlt. Die Rest-Gase der Reaktion, also das gebildete CO₂ und der Sauerstoffüberschuss werden am Kopf des Reaktors getrennt von der Flüssigphase abgezogen. Das darin enthaltene Kohlendioxid wird in einem Wäscher 6 mit Wasser als Waschflüssigkeit abgetrennt und entspannt, während der verbliebene Sauerstoff wieder verdichtet 7 und dem Reaktor gemeinsam mit dem neu zuzuführenden Sauerstoff von unten her zugeführt wird. Nach der Entspannung wird der pH der Sole durch Zugabe von NaOH auf ca. 3 erhöht und die Sole wird über ein Ionenaustauscher-Bett 4 geleitet. Der Ionenaustauscher-Behälter 4 ist mit einem sauren Ionenaustauscher (2001 Volumen) gefüllt und kann 14 Stunden lang beladen werden, bis die Konzentration an Kupfer (II)-Ionen über 50 ppb ansteigt.

[0035] Zur Regeneration des Ionenaustauschers werden 400 l von 7 gew.%iger Salzsäure benötigt, die den gesamten Gehalt an adsorbiertem Kupfer Ionen aufnehmen können. Vor und nach der Regeneration wird der Flüssigkeitsinhalt des Ionenaustauscher-Bettes üblicherweise mit Wasser verdrängt. Dieses Wasser wird in Behälter 8 gespeichert und kann z.B. der unbehandelten Sole zugemischt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur katalytischen Druckoxidation von Kohlenwasserstoffen, halogenierten Kohlenwasserstoffen und anderen oxidierbaren Stoffen in wässrigen hoch salzhaltigen Salzlösungen aus der Herstellung von Epichlorydrin und Epoxidharzen, durch sauerstoffhaltige Gase, vorzugsweise Sauerstoff, wobei die Salzlösungen einen Salzgehalt zwischen 15 bis 25 Gew.-% NaCl aufweisen, **dadurch gekennzeichnet**, dass - für den Einsatz derselben als Rohstoff in einer Chlor-Alkali-Elektrolyse - den Salzlösungen nach Einstellung des pH-Wertes auf < 2 Kupfer II-Salze im Bereich von 100 bis 1000 ppm Kupfer zugegeben werden, die Verunreinigungen in einem Reaktor (1) bei 150 bis 300 °C, vorzugsweise bei 230 bis 260 °C, oxidiert werden und die Kupfer II-Salze nach der Abkühlung (2) und Entspannung (3) der Salzlösungen an einem Ionentauscher (4) adsorbiert werden, wobei für die Adsorption der Cu II-Ionen ein zweistufiger Ionentauscher eingesetzt wird, in dessen erster Stufe die Hauptmenge der Cu-Ionen bis auf einen Gehalt von wenigen ppm abgeschieden wird, während in der zweiten Stufe die Feinreinigung bis auf < 50 ppb Cu erfolgt, der Ionentauscher mit Säure regeneriert wird und die rückgewonnenen Kupfer II-Salze wieder der unbehandelten Salzlösungen vor der Oxidation als Katalysator (5) zugegeben werden, wobei durch die Nass-Oxidation eine Salzlösung, in welcher nach Umsetzung des TOC zu 99,9%, insbesondere zu $> 99,9$, die Konzentration an TOC maximal auf 1 bis 2 mg/l gesenkt ist, erhalten wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Regeneration der Ionentauscher mit verdünnter Mineralsäure durchgeführt wird und das dabei erhaltene, die Kupfer II-Ionen enthaltende Eluat gleichzeitig zum Ansäuern der zu behandelnden wässrigen Salzlösungen dient.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrigen Salzlösungen und der Sauerstoff am Boden des Reaktors (1) aufgegeben werden und in demselben im Gleichstrom von unten nach oben strömen.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass der im Reaktor (1) nicht umgesetzte Sauerstoff am Kopf des Reaktors abgezogen wird und nach Abtrennung des entstandenen Kohlendioxids aus demselben in einem Wäscher (6) über einen Verdichter (7) wieder gemeinsam mit frisch zugeführten Sauerstoff in den Reaktor (1) eingespeist wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass als Mineralsäure Salzsäure eingesetzt wird.

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

