



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

267 472

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 5/10

C 07 C 13/18

(21) PV 5410-87.B

(22) Přihlášeno 16 07 87

(40) Zveřejněno 13 06 89

(45) Vydáno 02 07 90

(75)
Autor vynálezu

UHLÍŘ MIROSLAV ing.,
DVOŘÁKOVÁ JAROSLAVA,
BERÁNEK IVAN ing., ÚSTÍ NAD LABEM,
VESELÝ JIŘÍ ing., KRUPKA

Způsob katalytické hydrogenace hexachlorbenzenu

(54)

(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. Postup je využitelný pro zpracování všech odpadů vznikajících při vysokoteplotní chlorolýze, kde hlavní složkou odpadu je HCB. HCB se podrobí hydrogenaci vodíkem za vzniku cyklohexanu a chlorovodíku. Reakce se provádí v plynné fázi za přítomnosti katalyzátoru obsahujícího 0,1 až 5 % hmot. paladia naneseného na aktivním uhlí nebo na oxidu hlinitém nebo na oxidu křemičitém. Reakce se provádí při teplotě 180 až 350°C za atmosférického tlaku, nebo za zvýšeného tlaku do 10 MPa. Molární poměr vodíku k hexachlorbenzenu činí 12 až 60. Reakční teplo silně exotermní reakce lze výhodně využít.

Vynález se týká způsobu katalytické hydrogenace hexachlorbenzenu na cyklohexan a chlorovodík.

Při výrobě tetrachlormetanu, tetrachloretylenu, trichloretylenu a dalších chlorovaných uhlovodíků vysokoteplotní chlorací (chlorolýzou) uhlovodíků vzniká vždy řada dalších polychlorovaných uhlovodíků jako jsou hexachloreten, 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 ke 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, příp. 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 možností 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 níže chlorované uhlovodíky a nebo uhlovodíky. Redukce se obvykle provádí v kapalně fázi zinkem v kyselém prostředí nebo vodíkem v přítomnosti katalyzátoru oxidu platiničtého nebo Raney niklu (Rak. pat. 183 071). Potom však vyžaduje vysoký tlak a vhodné alkalické medium, které váže vznikající chlorovodík, aby nedocházelo k deaktivaci 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.

Katalytickou hydrogenaci je možné provádět i v plynné fázi. Používají se katalyzátory obsahující měď na alumině (USA pat. 2 726 271), chlorid měďný na alumině (USA pat. 2 585 605, Ital. pat. 362 795), grafit (USA pat. 3 359 336, Franc. pat. 1 389 065), niklový katalyzátor (Rum. pat. 61 446, Rum. pat. 61 442), platina na oxidu hlinitém (NSR pat. zveřej. spis 2 127 182). Nevýhodou dosud známých postupů je nízký stupeň konverze na žádané produkty, což vede ke složité výsledné směsi, obsahující vedle uhlovodíků i níže chlorované 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 nevýhody lze odstranit způsobem katalytické hydrogenace hexachlorbenzenu na cyklohexan a chlorovodík podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že reakce hexachlorbenzenu s vodíkem se uskutečňuje při teplotě 180 až 350 °C, s výhodou při teplotě 220 až 280 °C za atmosférického nebo zvýšeného tlaku do 10 MPa na povrchu pevného nosičového katalyzátoru obsahujícího 0,1 až 5 % hmotnostních paladia naneseného na aktivním uhlí nebo oxidu hlinitém nebo oxidu křemičitém za molárního poměru vodíku k hexachlorbenzenu 12 až 60.

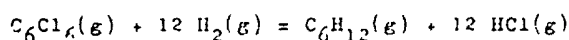
Způsobem podle vynálezu lze s výhodou pracovat kontinuálně. Za uvedených reakčních podmínek dochází k hydrogenolýze vazeb mezi chlorem a uhlíkem v hexachlorbenzenu a sou-

časně k hydrogenaci aromatického jádra tak, že výsledným produktem je cyklohexan. Nevznikají žádné další balastní látky. vedlejším produktem reakce je chlorovodík, který lze využít. 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 docílí 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 mimořádně výhodný i z hlediska energetického, neboť hydrogenace hexachlorbenzenu na cyklohexan je silně exotermní reakcí a uvolněné teplo lze využít.

Reakční enthalpie reakce



za standardních podmínek činí $H^\circ_{298} = 554 \text{ kJ}$.

Pro uskutečnění reakce není nutná náročná tlaková aparatura, totální konverze lze dosáhnout i za běžného atmosférického tlaku, pokud je reakční teplota nižší než 300°C .

Příklad 1

Hydrogenace 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 5 % hmot. paladia na aktivním oxidu hlinitém vyhřátém na 280°C . Po průchodu reaktorem se reakční zplodiny vedou do kondenzačního zařízení, kde ochlazením na -80°C zkonduzuje převážná část vzniklého cyklohexanu. Nezkondenzovaná plynná fáze obsahující přebytečný vodík, vzniklý chlorovodík a malé množství cyklohexanu se vede do absorpční kolony, kde se skrání zředěnou kyselinou chlorovodíkovou za vzniku koncentrované kyseliny. Ta se dále zbaví vhodným postupem zbytků cyklohexanu (oddělením organické vody a stripováním vzduchem). Plyny opouštějící absorpční kolonu se zbaví zbytků chlorovodíku alkalickou absorpcí a technicky čistý vodík lze použít ke spalování a výrobě tepla, nebo po vysušení a stlačení vrátit zpět do procesu hydrogenace hexachlorbenzenu. Kapalný cyklohexan ochlazený v kondenzačním zařízení se zbaví alkalickou vypírkou zbytkového chlorovodíku a vysuší se, čímž se získá technicky čistý produkt. Při vyšších nárocích na kvalitu se takto získaný cyklohexan podrobí rektifikaci.

Příklad 2

Přes trubkový reaktor naplněný 200 kg nosičového katalyzátoru, obsahujícího 0,1 % hmot. paladia na aktivním uhlí, se vede směs vodíku a hexachlorbenzenu v molárním poměru 60 při průměrné teplotě lože katalyzátoru 350°C a při tlaku v aparatuře 10 MPa. Stupeň konverze hexachlorbenzenu na cyklohexan za těchto podmínek činí 99 %.

Příklad 3

Průtočným trubkovým reaktorem, naplněným 250 kg katalyzátoru obsahujícího 2,85 % hmot. paladia na silikagelu, se vede směs vodíku s hexachlorbenzenem v molárním poměru 30 při průměrné teplotě na vrstvě katalyzátoru 280°C při tlaku 3 MPa. Stupeň konverze hexachlorbenzenu na cyklohexan činí 100 %.

Příklad 4

Katalytickým ložem na fluidní vrstvě, obsahujícím nosičový katalyzátor 0,6 % hmot. paladia na aktivním oxidu hlinitém, se vede směs vodíku a hexachlorbenzenu v molárním poměru rovném 50 při teplotě 180°C a tlaku 1 MPa. Stupeň konverze hexa-

CS 267472 B1

chlorbenzenu na cyklohexan činí za těchto podmínek 100 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob katalytické hydrogenace hexachlorbenzenu na cyklohexan a chlorovodík vyznačený tím, že reakce hexachlorbenzenu s vodíkem se uskutečňuje při teplotě 180 až 350 °C, s výhodou při teplotě 220 až 280 °C, za atmosferického nebo zvýšeného tlaku do 10 MPa na povrchu pevného nosičového katalyzátoru, obsahujícího 0,1 až 5 % hmot. paladia, naneseného na aktivním uhlí nebo oxidu hlinitém nebo oxidu křemičitém, za molárního poměru vodíku k hexachlorbenzenu 12 až 60.