

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C01B 17/88	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/16464 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. April 1998 (23.04.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05380 (22) Internationales Anmeldedatum: 1. Oktober 1997 (01.10.97) (30) Prioritätsdaten: 196 42 328.7 14. Oktober 1996 (14.10.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BECKHAUS, Heiko [DE/DE]; Auf dem Herberg 7, D-51381 Leverkusen (DE). MÜNNIG, Jürgen [DE/DE]; Dortmunderstrasse 27, D-41564 Kaarst (DE). LORENZ, Wolfgang [DE/DE]; Siegstrasse 17, D-41540 Dormagen (DE). SCHUMACHER, Karl [DE/DE]; Am Heidkamp 76, D-51381 Leverkusen (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: METHOD FOR UPGRADING USED SULFURIC ACIDS (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR AUFKONZENTRIERUNG VON GEBRAUCHTEN SCHWEFELSÄUREN (57) Abstract The present invention pertains to a method for upgrading used sulfuric acids, especially those which are produced during hydrocarbon nitration using nitric acid in the presence of sulfuric acid. The upgrading is achieved by a multistage process. (57) Zusammenfassung Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkonzentrierung von gebrauchten Schwefelsäuren, insbesondere von Schwefelsäuren, die bei Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure anfallen, wobei unter Vakuum ein- oder mehrstufig aufkonzentriert wird.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Aufkonzentrierung von gebrauchten Schwefelsäuren

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufkonzentrierung von gebrauchten Schwefelsäuren, insbesondere von Schwefelsäuren, die bei Nitrierung von Kohlenwasserstoffen mit Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure anfallen, wobei unter Vakuum ein- oder mehrstufig aufkonzentriert wird.

10 Die Entsorgung oder Wiederverwertung von bei der Herstellung von Nitrierprodukten anfallender gebrauchter Schwefelsäure stellt insofern ein Problem dar, als die Schwefelsäure einen wesentlichen Anteil der Herstellkosten im Prozess verursacht. Das führte u.a. zu Versuchen, den Einsatz von Schwefelsäure überhaupt zu vermeiden (Kirk-othmer, Encyl. Chem. Techn. 3. Aufl. 1981, Bd. 15, S. 928-929).

15 Das am meisten verbreitete Verfahren zur Eindampfung von gebrauchter Schwefelsäure ist das sogenannte Pauling-Verfahren [Bodenbrenner, von Plessen, Vollmüller, Dechema-Monogr. 86 (1980), 197], bei dem eine relativ reine 96 %ige Schwefelsäure zurückgewonnen werden kann.

Die Nachteile dieses Verfahrens liegen in den hohen spezifischen Investitions- und Betriebskosten. Durch oxidative Zerstörung eines Teils der organischen Verbindungen entstehen außerdem SO_2 - und NO_x -Nebenprodukte.

20 Bei den meisten Vakuumaufkonzentrierungen von gebrauchten Schwefelsäuren enthalten die Brüden neben anderen Verbindungen auch nennenswerte Mengen an Schwefelsäuren. Trotz der Installation von destillativen Trennstufen wird Schwefelsäure mitgerissen und findet sich im Kondensat und damit im Abwasser wieder.

25 Die Vermeidung dieser Probleme erwies sich bisher als technisch und wirtschaftlich sehr aufwendig. Gemäß US 4 409 064 wird bei der Aufkonzentrierung von gebrauchten Schwefelsäuren oberhalb einer Packung eine Wasserschicht aufrecht erhalten und viel Wasser auf einen Verteiler versprüht, um die Schwefelsäure aus den Brüden auszuwaschen.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, die Schwefelsäure in den Brüden auf technisch einfache Weise und möglichst vollständig daraus zu entfernen und für die Schwefelsäureaufkonzentration zurückzugewinnen.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst werden, indem die Brüden bei der Schwefelsäureaufkonzentrierung mit wenig Wasser, Kondensat oder verdünnter Schwefelsäure abgespritzt werden.

5 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Aufkonzentrierung gebrauchter Schwefelsäuren, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) gebrauchte Schwefelsäure einem Verdampfer zugeführt wird,
 - b) diese gebrauchte Schwefelsäure auf Temperaturen aufgeheizt wird, die ausreichen, daß bei Unterdruck Wasser verdampft und sich eine wasserdampfbeladene Gasphase bildet, die außerdem Schwefelsäure enthält, und daß ein
10 aufkonzentriertes Sumpfprodukt anfällt,
 - c) die Gasphase oberhalb des Sumpfproduktes mit einer wäßrigen Phase in einer Menge von 10 bis 1 000 kg/h, besonders bevorzugt von 40 bis 150 kg/h, pro 1 000 kg Brüden/h in Kontakt gebracht wird, so daß die in
15 der Gasphase enthaltene Schwefelsäure von der wäßrigen Phase aufgenommen wird und eine Gasphase, die nahezu von Schwefelsäure befreit ist, erhalten wird,
 - d) die wäßrige, Schwefelsäure enthaltene Phase in Form von Tropfen, die sich am Demister bilden, der oberhalb des Sumpfes angebracht ist, in den Sumpf zurückgeführt wird.
- 20 Als wäßrige Phase wird bevorzugt Wasser, Kondensat oder verdünnte Schwefelsäure einer Konzentration bis zu 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-%, eingesetzt.

Vorzugsweise werden Schwefelsäuren einer Konzentration von 50 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt von 65 bis 85 Gew.-%, auf Konzentration von 70 bis
25 97 Gew.-%, besonders bevorzugt von 80 bis 92 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt von 88 bis 92 Gew.-%, im erfindungsgemäßen Verfahren aufkonzentriert.

Die Aufkonzentrierung der gebrauchten Schwefelsäuren kann auch mit einer Säurestrippung als Reinigungsstufe kombiniert werden.

Die wäßrige Phase wird vorzugsweise im Gleichstrom mit den Brüden oberhalb des Sumpfproduktes und unterhalb des Demisters in den Brüdenstrom eingedüst.

Die wäßrige Phase kann aber auch im Gegenstrom zu den Brüden (Gasphase) oberhalb des Sumpfproduktes in den Brüdenstrom eingedüst werden, wobei die
5 Eindüstung oberhalb oder unterhalb des Demisters erfolgen kann.

Bevorzugt wird das Verfahren bei einem Unterdruck von 5 bis 950 mbar, besonders bevorzugt bei 30 bis 400 mbar, durchgeführt.

Der Demister besteht bevorzugt aus einem Gestrick, Geflecht, Gewebe oder einer
10 Packung und weist vorzugsweise eine Dicke von 1 bis 100 cm, besonders bevorzugt von 3 bis 35 cm, auf.

Die Gasphase (Brüden) wird bevorzugt so mit der wäßrigen Phase, vorzugsweise Wasser, abgespritzt, daß die wäßrige, nunmehr Schwefelsäure enthaltene Phase frei in den Sumpf (aufkonzentrierte Schwefelsäure) ablaufen kann.

Beispielsweise wurden die Brüden aus den Aufkonzentrierungsstufen bei Drucken
15 von 800 bis 20 mbar jeweils am Kopf einer Kolonne mit wenig Wasser abgespritzt, wobei die 150° bis 190°C heißen Brüden bis auf ca. 120°C abgekühlt wurden. So wurden zum Beispiel bei einem Brüdenstrom von 1 000 kg/h in Abhängigkeit vom Druck ca. 55 kg Wasser/h von 30°C bei 400 mbar Unterdruck benötigt, um die Schwefelsäure aus den Brüden zu entfernen, ca. 85 kg Wasser/h
20 von 30°C bei 100 mbar Unterdruck und ca. 110 kg Wasser/h von 30°C bei 30 mbar Unterdruck. Das ablaufende Wasser, das nunmehr die Schwefelsäure enthielt, hatte eine Schwefelsäurekonzentration von etwa 75 Gew.-%. Die gebrauchte Schwefelsäure wurde dabei von 78 gew.-% auf 92 Gew.-% aufkonzentriert. Die Kondensate der Brüden enthielten ohne bzw mit Abspritzung folgende Schwefel-
25 säurekonzentrationen:

	ohne Abspritzung	mit Abspritzung
bei 400 mbar	2 000 ppm H_2SO_4	100 ppm H_2SO_4
bei 100 mbar	25 000 ppm H_2SO_4	500 ppm H_2SO_4
bei 30 mbar	85 000 ppm H_2SO_4	1 500 ppm H_2SO_4

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Aufkonzentrierung gebrauchter Schwefelsäuren, dadurch gekennzeichnet, daß
 - a) gebrauchte Schwefelsäure einem Verdampfer zugeführt wird,
 - 5 b) diese gebrauchte Schwefelsäure auf Temperaturen aufgeheizt wird, die ausreichen, daß bei Unterdruck Wasser verdampft und sich eine wasserdampfbeladene Gasphase bildet, die außerdem Schwefelsäure enthält, und daß ein aufkonzentriertes Sumpfprodukt anfällt,
 - 10 c) die Gasphase oberhalb des Sumpfproduktes mit einer wäßrigen Phase in einer Menge von 10 bis 1 000 kg/h, vorzugsweise 40 bis 150 kg/h, pro 1 000 kg Gasphase/h in Kontakt gebracht wird, so daß die in der Gasphase enthaltene Schwefelsäure von der wäßrigen Phase aufgenommen wird und eine Gasphase, die nahezu von Schwefelsäure befreit ist, erhalten wird,
 - 15 d) die wäßrige, Schwefelsäure enthaltene Phase in Form von Tropfen, die sich am Demister bilden, der oberhalb des Sumpfes angebracht ist, in den Sumpf zurückgeführt wird.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Unterdruck von 5 bis 950 mbar eingestellt wird.
- 20 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Phase im Gleichstrom mit der Gasphase unterhalb des Demisters in die Gasphase eingespritzt wird.
4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Demister eine Dicke von 1 bis 100 cm hat und aus
25 einem Gestrick, Geflecht, Gewebe oder Packung besteht.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte, gebrauchte Schwefelsäure eine Anfangskonzentration von 50 bis 90 Gew.-% aufweist.

6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die gebrauchte Schwefelsäure auf 70 bis 97 Gew.-% aufkonzentriert wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/05380

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C01B17/88

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 409 064 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., USA) 11 October 1983 cited in the application see column 2, line 57 - line 63; claims 1-6 ---	1
A	US 5 139 544 A (LUCERO, B.Y. AND YEOMAN, N.) 18 August 1992 ---	
A	EP 0 406 632 A (BAYER AG) 9 January 1991 ---	
A	US 5 075 097 A (CAMERON, G.M.) 24 December 1991 -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 February 1998

Date of mailing of the international search report

12/02/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ross, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/05380

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4409064 A	11-10-83	CA 1142424 A EP 0010899 A JP 55084501 A	08-03-83 14-05-80 25-06-80
US 5139544 A	18-08-92	CA 2069293 A EP 0554402 A JP 6502585 T WO 9206776 A	23-04-92 11-08-93 24-03-94 30-04-92
EP 0406632 A	09-01-91	DE 3922105 A	17-01-91
US 5075097 A	24-12-91	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05380

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B17/88

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 409 064 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC., USA) 11. Oktober 1983 in der Anmeldung erwähnt siehe Spalte 2, Zeile 57 - Zeile 63; Ansprüche 1-6 ---	1
A	US 5 139 544 A (LUCERO, B.Y. AND YEOMAN, N.) 18. August 1992 ---	
A	EP 0 406 632 A (BAYER AG) 9. Januar 1991 ---	
A	US 5 075 097 A (CAMERON, G.M.) 24. Dezember 1991 -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Februar 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/02/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Ross, R

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/05380

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4409064 A	11-10-83	CA 1142424 A EP 0010899 A JP 55084501 A	08-03-83 14-05-80 25-06-80
US 5139544 A	18-08-92	CA 2069293 A EP 0554402 A JP 6502585 T WO 9206776 A	23-04-92 11-08-93 24-03-94 30-04-92
EP 0406632 A	09-01-91	DE 3922105 A	17-01-91
US 5075097 A	24-12-91	KEINE	