



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 30.04.74 (P. 170 729)

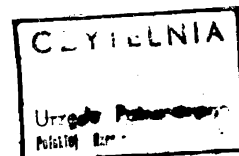
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 02.06.75

Opis patentowy opublikowano: 30.03.1977

MKP C01b 17/94

Int. Cl.² C01B 17/94



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Eli Lilly and Company, Indianapolis (Stany
Zjednoczone Ameryki)

Sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego, otrzymanego z mieszaniny kwasów siarkowego i azotowego służącej do nitrowania aromatycznych związków zawierających fluor.

Odpadowy kwas siarkowy otrzymany w wyniku nitrowania związków organicznych zawierających fluor mieszaniną kwasów azotowego i siarkowego zawiera jako zanieczyszczenia tlenki azotu oznaczane jako kwas azotawy, nieorganiczne i organiczne fluorki oraz inne związki organiczne.

Pomimo faktu, że zawartość kwasu siarkowego w odpadowym kwasie wynosi 90—95% nie nadaje się on do powtórnego użytku z powodu wymienionych wyżej zanieczyszczeń, które dostępne metody pozwalają usunąć tylko pojedynczo. Tlenki azotowe na przykład usuwa się zazwyczaj drogą przepuszczania kwasu odpadowego przez aparaturę denitracijną, która jest częścią urządzenia, w którym kwas poddawany jest parowo-odpędowej operacji pod dowolnym zmniejszonym ciśnieniem. W procesie tym tlenki azotowe usuwane są w postaci gazowej lub w postaci kwasu azotowego. Ujemną stroną zastosowania aparatury denitracyjnej jest głównie rozcieńczanie odpadowego kwasu w wyniku kondensowania się wody w czasie tego procesu. Zazwyczaj kwas ten po przepuszczeniu przez aparaturę denitracijną wykazuje stężenie 65% i musi być odwadniany do stężenia 95%.

Ponadto przy użyciu aparatury denitracyjnej sto-

2

suje się chemiczne metody usuwania tlenków azotu, na przykład działanie na kwas odpadowy acetylenem. Metoda taka jest niekorzystna z uwagi na długi okres reakcji potrzebny do usunięcia nawet małych ilości tlenków azotu.

5 Z odpadowego kwasu związki organiczne wydzie-
la się zazwyczaj metodą ekstrakcji za pomocą roz-
puszczalnika organicznego nie mieszającego się
z kwasem. Praktycznie, zazwyczaj konieczne jest
10 przeprowadzenie przynajmniej dwukrotnej ekstrak-
cji z towarzyszącymi jej problemami powstawania
emulsji oraz ich usuwania aby uzyskać zmniejsze-
nie zawartości związków organicznych do korzyst-
nego poziomu.

15 Przejście związków organicznych z odpadowego
kwasu do fazy rozpuszczalnika, nawet przy wielo-
krotnych ekstrakcjach jest niewystarczające tak, że
zawartość związków organicznych w tym kwasie
jest większa od dopuszczalnej do dalszego zastoso-
20 wania kwasu siarkowego.

Inną metodą usuwania związków organicznych
jest destylacja z parą wodną. W procesie tym usu-
nięte zostają również niektóre tlenki azotu, jednak
kwas odpadowy ulega rozcieńczeniu wodą, co wy-
25 maga w następnym etapie jej usunięcia, aby uzys-
kać kwas siarkowy o stężeniu około 95%.

Nieorganiczne fluorki usuwa się z surowców,
takich jak kwas fosforowy (w celu użycia w pos-
taci nawozu fosforowego) działaniem na kwas fos-
30 forowy związkami krzemu. Jony nieorganicznych

fluorków przeprowadza się w czterofluorek krzemu, który jest związkiem lotnym i wydziela się z kwasu fosforowego w czasie jego łagodnego ogrzewania. Jony fluorkowe są bardzo korozyjne i powinny być usunięte przed magazynowaniem odzyskanego kwasu.

Dotychczas usuwanie każdego z wymienionych zanieczyszczeń wymagało osobnego etapu lub operacji.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu, w którym wspomniane wyżej zanieczyszczenia z odpadowego kwasu siarkowego usuwa się za pomocą jednoetapowej operacji, który jest łatwy do przeprowadzenia, nie wymaga drogich urządzeń, a ponadto nie stwarza kłopotów z obsługą oraz magazynowaniem, co wiąże się z problemem korozji.

Sposób według wynalazku polega na jednoetapowym oczyszczaniu odpadowego kwasu, otrzymanego po nitrowaniu aromatycznych związków zawierających fluor, posiadającego zanieczyszczenia w postaci tlenków azotu oznaczonych jako kwas azotawy, związków organicznych oraz organicznych i nieorganicznych fluorków przez dodanie do tego kwasu, w celu wydzielenia azotu w postaci gazowej w wyniku reakcji z kwasem azotawym, takich związków jak bezwodny amoniak, siarczan amonowy lub inne sole amonowe, kwas aminosulfonowy, hydrazyna, metyloamina, semikarbazyd, anilina, mocznik, acetamid lub inne związki zawierające grupę NH_2 pojedynczo lub w mieszaninie w ilości wystarczającej do przereagowania ze wszystkimi obecnymi tlenkami azotu oraz związków krzemu jak krzemionka i jej wodziany, żel krzemionkowy, skałki, kaolinit, onortozyd, jak również inne kompleksy glinowe, krzemiany wapnia lub magnezu, w ilości wystarczającej do przereagowania ze wszystkimi obecnymi fluorami organicznymi i nieorganicznymi. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się następnie w temperaturze $150\text{--}275^\circ\text{C}$, korzystnie $200\text{--}220^\circ\text{C}$ w celu usunięcia tlenków azotu oraz organicznych i nieorganicznych fluorków w postaci lotnych produktów ubocznych. Zanieczyszczenia organiczne inne niż organiczne fluorki usuwa się na drodze wychwytywania ich przez uchodzące pęcherzyki lotnych produktów ubocznych.

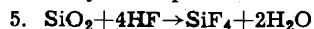
W czasie przebiegu procesu w sposobie według wynalazku ma miejsce kilka reakcji chemicznych, w wyniku których następuje usunięcie zanieczyszczeń z odpadowego kwasu.

W pierwszej kolejności amoniak lub inny związek powodujący wydzielenie gazowego azotu (w wyniku reakcji z kwasem azotawym) reaguje z tlenkami azotu powodując wydzielenie azotu. Stechiometria tych reakcji przedstawiona jest w równaniach 1—4 na przykładach działania na kwas azotawy siarczanem amonowym, mocznikiem, kwasem aminosulfonowym i amoniakiem.

1. $\frac{1}{2} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{HONO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4$
2. $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{N-CO-NH}_2 + \text{HONO} \rightarrow \frac{3}{2} \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \frac{1}{2} \text{CO}_2$
3. $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H} + \text{HONO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
4. $\text{NH}_3 + \text{HONO} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

Drugą, mającą miejsce reakcją jest rozkład związków organicznych zawierających fluor z wytworzeniem jonów fluorowych.

Trzecia reakcja zachodzi pomiędzy nieorganicznymi fluorkami i związkiem zawierającym krzem. W równaniu 5 podano przykładowo przebieg reakcji jonu fluorkowego ze związkiem krzemowym, stosowanym w sposobie według wynalazku.



Czterofluorek krzemu, produkt powyższej reakcji jest lotny i w warunkach tego procesu ulega usunięciu ze środowiska wraz z azotem powstałym w wyniku reakcji 1—4.

Czterofluorek krzemu wytworzony zgodnie z reakcją 5 ulega całkowitemu usunięciu w temperaturze 70°C lub w wyższej i w ten sposób wszystkie nieorganiczne fluorki usuwa się przez odparowanie.

Fluorki organiczne jednak pozostają związane w cząsteczce związków organicznych i nie dają się przeprowadzić w nieorganiczne fluorki dopóty, dopóki temperatura reakcji nie osiągnie przynajmniej 150°C . W temperaturze od 150° do 275°C fluorki organiczne przechodzą w nieorganiczne fluorki, a następnie reagują zgodnie z równaniem 5 tworząc czterofluorek krzemu.

Poza wyżej wymienionymi reakcjami chemicznymi, tworzenie dwóch gazowych produktów ubocznych w postaci azotu i czterofluorku krzemu, bezpośrednio w środowisku reakcji, w czasie ogrzewania w korzystnym zakresie temperatury, powoduje wychwytywanie obecnych jeszcze śladowych ilości związków organicznych przy zastosowaniu ogólnych zasad destylacji. Podczas gdy w środowisku reakcji wytwarzają się jednostajne gazy, w całym roztworze kwasu, uchodzące ze środowiska banieczki są o wiele więcej skuteczne w wychwytywaniu związków organicznych niż każdy inny stosowany sposób, polegający na przepuszczaniu powietrza.

Ciepło potrzebne do przeprowadzenia reakcji w temperaturze $150\text{--}275^\circ\text{C}$ może być dostarczone całkowicie z zewnątrz. Możliwe jest jednak wykorzystanie ciepła zubożnienia amoniaku dla otrzymania końcowej temperatury $200\text{--}220^\circ\text{C}$, po pierwsze, przez dobranie temperatury, w której dodaje się amoniak, a następnie przez wykorzystanie ciepła egzotermicznej reakcji jego zubożnienia i osiągnięcie potrzebnego zakresu temperatury.

Inne związki zawierające amoniak, które wymieniono wyżej, mogą również dostarczyć ciepła potrzebnego do przebiegu reakcji przez ich zubożnienie, ale nie jest ono tak duże przy użyciu siarczanu amonowego lub kwasu aminosulfonowego jak przy użyciu amoniaku. Dlatego też przy prowadzeniu jednoetapowego procesu oczyszczania kwasu siarkowego sposobem według wynalazku możliwe jest albo tworzenie siarczanu amonowego bezpośrednio w środowisku reakcji przez dodanie bezwodnego amoniaku do odpadowego kwasu i wykorzystanie ciepła zubożnienia do ogrzania tego kwasu do odpowiedniej temperatury, albo dla osiągnięcia odpowiedniej temperatury dodaje się siarczan amonowy, wykorzystując mniejsze ciepło zubożniania z równoczesnym dostarczaniem ciepła z zewnątrz.

Jak podano wyżej, korzystne jest aby maksymalna temperatura procesu była zbliżona do temperatury wrzenia mieszaniny zawierającej kwas. Moż-

liwe jest jednak prowadzenie procesu w niższej temperaturze, na przykład 150—175°C. W temperaturze tej czas reakcji dla całkowitego usunięcia tlenków azotu jest jednak o wiele dłuższy niż w wyższej temperaturze i konieczne jest stosowanie stechiometrycznego nadmiaru reagentów dla całkowitego usunięcia tlenków azotu. Jednakże należy wziąć pod uwagę również inne czynniki, na przykład zmniejszoną korozję przy prowadzeniu procesu w niższych temperaturach i ekonomiczność procesu.

Ilość dodanego związku zawierającego krzem zależy od ilości organicznych i nieorganicznych fluorków. W zależności od ich ilości stosuje się stechiometryczną ilość lub niewielki stechiometryczny nadmiar.

Szczególnie korzystnym źródłem krzemu jest kompleks glinowo-krzemowo-magnezowy znajdujący się w handlu pod nazwą Perlite.

Podobnie jak w innych reakcjach chemicznych czas ogrzewania jest odwrotnie proporcjonalny do temperatury przebiegu reakcji. Wyższe temperatury wymagają krótszego czasu reakcji i odwrotnie. Bez względu na stosowaną temperaturę ogrzewanie prowadzi się do czasu, aż poziom zanieczyszczeń ulegnie takiemu zmniejszeniu, aby końcowy kwas siarkowy mógł być powtórnie stosowany w procesie nitrowania lub w innych procesach, w których konieczne jest stosowanie tego kwasu o stężeniu 92—97%.

Poziomy zanieczyszczeń w odpadowym kwasie siarkowym, otrzymanym po nitrowaniu związków organicznych zawierających fluor za pomocą mieszaniny kwasów azotowego i siarkowego, wahają się od 1000 części na milion do 3000 części na milion organicznych i nieorganicznych fluorków, 3—5% tlenków azotu oznaczonych jako kwas azotowy i 0,5—2,0% związków organicznych. Jednocześnie proces w sposóbie według wynalazku pozwala obniżyć poziom tych zanieczyszczeń do całkowitej zawartości fluorków 30 części na milion lub mniej, tlenków azotu do 0,1% lub mniej i związków organicznych do 0,1% lub mniej.

Sposób według wynalazku w szczególności wyjaśniają niżej podane przykłady. W przykładach stosowano odpadowy kwas siarkowy otrzymany w wyniku nitrowania mieszaninę nitrującą 1-chloro-4-trójfliuorometylobenzenu.

Przykład I. W naczyniu umieszczono 500 ml (około 900 g) odpadowego kwasu siarkowego o zawartości kwasu czystego 91,4% posiadającego następujące zanieczyszczenia: 2000 części na milion nieorganicznych fluorków, 4,62% tlenków azotu oznaczanych jako kwas azotowy, 0,69% związków organicznych i 2,94% wody, po czym dodano 5 g kompleksu glinowo-krzemowo-magnezowego (Perlite) i 55 g siarczanu amonowego. W czasie ogrzewania przez roztwór przepuszczano strumień powietrza podnosząc temperaturę do około 220°C.

W temperaturze tej zawartość naczynia miesza-
no przez 4 godziny i po tym czasie stwierdzono obecność 6 części na milion nieorganicznych fluorków, 9 części na milion organicznych fluorków, 0,02% tlenków azotu oznaczanych w postaci kwasu azotowego i 0,09% związków organicznych. Otrzymany kwas zawierał 3,3% wody, 0,27% siarczanu

amonowego przy zawartości czystego kwasu siarkowego 97,2%.

Przykład II. Postępowano w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I z tym, że nie przepuszczano powietrza przez mieszaninę reakcyjną. Analiza końcowa wykazała obecność 10 części na milion nieorganicznych fluorków, 9 części na milion organicznych fluorków, 0,03% tlenków azotu oznaczanych w postaci kwasu azotowego i 0,015% związków organicznych. Otrzymano kwas siarkowy o czystości 95,2% przy zawartości 4,8% wody i 0,38% siarczanu amonowego.

Przykład III. Postępowano w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I z tym, że reakcję prowadzono w temperaturze 180°C zamiast w temperaturze 220°C. W końcowym produkcie stwierdzono obecność 14 części na milion nieorganicznych fluorków, 12 części na milion organicznych fluorków, 0,61% tlenków azotu oznaczanych w postaci kwasu azotowego, 5,7% wody i 0,44% siarczanu amonowego.

Przykład IV. Postępowano w sposób analogiczny do opisanego w przykładzie I z tym, że reakcję prowadzono w temperaturze 200°C i przez mieszaninę reakcyjną nie przepuszczano strumienia powietrza. W końcowym produkcie stwierdzono obecność 11 części na milion nieorganicznych fluorków, 19 części na milion organicznych fluorków, 0,03% tlenków azotu oznaczanych w postaci kwasu azotowego, 3,8% wody i 0,19% siarczanu amonowego.

W powyższych sposobach stosuje się jako źródła krzemu wymienione wyżej krzemiany lub krzemionkę. Zamiast siarczanu amonowego w przykładach powyższych stosować można amoniak, kwas aminosulfonowy lub mocznik uzyskując ten sam stopień oczyszczenia odpadowego kwasu siarkowego.

Sposobem według wynalazku oczyszcza się również inne odpadowe kwasy siarkowe otrzymane w wyniku nitrowania innych związków organicznych zawierających fluor.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania odpadowego kwasu siarkowego przez dodanie związków zawierających azot lub związków zawierających krzem i ogrzewanie, **znamienny tym**, że do odpadowego kwasu siarkowego zawierającego jako zanieczyszczenia tlenki azotu oznaczane jako kwas azotowy, związki organiczne oraz organiczne i nieorganiczne fluorki, otrzymanego po reakcji nitrowania aromatycznych związków zawierających fluor dodaje się bezwodny amoniak, siarczan amonowy, inne sole amonowe, kwas aminosulfonowy, hydrazynę, metyloaminę, semikarbazyd, anilinę, mocznik lub acetylid w ilości wystarczającej do przereagowania ze wszystkimi obecnymi tlenkami azotu oraz krzemionką, uwodnioną krzemionką lub kompleks glinowy, krzemian wapnia albo magnezu w ilości wystarczającej do przereagowania ze wszystkimi obecnymi organicznymi i nieorganicznymi fluorkami, po czym otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 150—275°C w celu usunięcia tlenków azotu oraz organicznych i nieorganicznych fluorków w postaci

lotnych produktów ubocznych a także związków organicznych innych niż organiczne fluorki, które usuwa się na drodze wychwytywania ich przez uchodzące pęcherzyki lotnych produktów ubocznych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w temperaturze 200—220° C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że ogrzewanie prowadzi się do uzyskania całkowitego poziomu fluorków nie więcej niż 30 części na mi-

lion oraz procentowej zawartości tlenków azotu oznaczanych jako kwas azotawy nie więcej niż 0,1 %.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 5 stosuje się odpadowy kwas siarkowy otrzymany po nitrowaniu mieszaninę nitrującą 1-chloro-4-trójkfluorometylobenzenu.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że 10 jako źródło krzemu stosuje się kompleks glinowo-krzemowo-magnezowy.