



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

231535
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 01 B 17/90

(22) Prihlášené 20 01 83
(21) (PV 397-83)

(40) Zverejnené 15 02 84

(45) Vydané 15 12 86

(75)

Autor vynálezu

DEMOVIČ STANISLAV ing., PEZINOK, HAUSKRECHT PETER ing.,
VANEK JÁN, BRATISLAVA

(54) Spôsob čistenia kyseliny sírovej

1

2

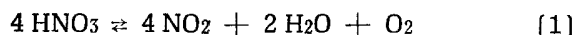
Vynález rieši čistenie kyseliny sírovej, ktorá obsahuje ako nečistoty HNO_3 , HNO_2 , 3-metylfenol a jeho nitro-, nitrózo a sulfo-deriváty, alkalické sírany.

V roztoku kyseliny sírovej sa kyselina dusičná zreaguje pridaním 3-metyl-4-nitrózo-fenolu na kyselinu dusitú. Kyselina dusitá sa oddelí z kyseliny sírovej pri absolútnom tlaku 50 Pa až 110 kPa a pri teplote 0 až 200 °C. Kyselina dusitá sa rozloží na nitrózne plyny.

Vynález možno použiť pri čistení kyseliny sírovej, kde je na závalu kyselina dusičná vo väčšom množstve, ale pritom nie sú na závalu pri jej využití ostatné látky, ktoré ju znečisťujú.

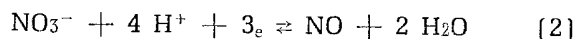
Vynález sa týka čistenia kyseliny sírovej, ktorá vzniká pri nitrácii, alebo oxidácii derivátov 3-metylphenolu.

Pri nitrácii, oxidácii, sulfonácii aromatických zlúčenín odpadá kyselina sírová o hmotnostnej koncentrácii 20 až 80 %, ktorá obsahuje organické látky, kyselinu dusičnú, kyselinu dusitú, anorganické sírany a pod. Známe je použitie takejto znečistenej kyseliny sírovej pri výrobe superfosfátu, síranu amónneho, pri odstraňovaní kyslíčnikov kovov v hutníctve. Známe sú postupy odstraňovania nečistôt z kyseliny sírovej. Kyselina dusičná sa odstraňuje v denitračných zariadeniach, alebo sa odstraňuje z kyseliny sírovej acetylénom, prípadne acetónom. Podľa NDR pat. 120 184 sa odstraňujú z použitej kyseliny sírovej kyslíčniky dusíka močovinou, alebo inými karbamidami. Kyselina sírová o hmotnostnej koncentrácii 70 % po nitrozačných, alebo nitračných procesoch sa koncentruje v Paulingovom prístroji, pričom dochádza k oxidácii organických nečistôt kyselinou sírovou, alebo kyselinou dusičnou. Čistenie kyseliny sírovej znečistenej organickými zlúčeninami extrakciou fenolmi je popísané v sovietskom autorskom osvedčení číslo 316 648. Extrakcia organických nečistôt z kyseliny sírovej s masťnými alkoholmi, alebo aromatickými hydroxidmi je popísané v sovietskom autorskom osvedčení číslo 416 312. Odstraňovanie organických látok z kyseliny sírovej v prítomnosti síranov železa, alebo medi sa popisuje v sovietskom autorskom osvedčení číslo 564 260. Spôsob čistenia použitej kyseliny sírovej po nitrácii aromatických zlúčenín a obsahujúcej zlúčeniny fluóru je uvedený v čl. patente číslo 167 207. Alkalické sírany a sírany ťažkých kovov sa oddeľujú zo zriedenej kyseliny sírovej skoncetrovaním kyseliny sírovej na hmotnostnú koncentraciu 90 až 98 %. Zriedená kyselina sírová sa používa na výrobu síranu vápenatého, barnatého, zinočnatého, mednatého a pod. Organické látky sa často odstraňujú z kyseliny sírovej destiláciou s vodnou parou, pričom sa kyselina sírová zrieduje vodou, čo vyžaduje koncentrovanie kyseliny sírovej, ktoré je energeticky náročné. Je známe, že kyselina dusičná vždy obsahuje rozpustené kyslíčniky dusíka. Roztoky čistej kyseliny dusičnej sú sfarbené do žltá až do červenohneda od kyslíčnika dusičitého, ktorý je v nej rozpustený. Rovnicu rozkladu koncentrovanej kyseliny dusičnej možno popísať (1)



Kyselina dusičná má silné oxidačné vlastnosti. Z anorganických látok oxiduje napríklad sírovodík, síru, kyslíčnik siričitý na kyselinu sírovú, fosfor na kyselinu trihydrogénfosforečnú. Sama sa pritom redukuje

spravidla na kyslíčnik dusnatý podľa rovnice (2)



V organickej technológii sa kyselina dusičná používa na nitráciu, predovšetkým aromatických látok, na oxidáciu apod.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené spôsobom čistenia kyseliny sírovej obsahujúcej ako nečistoty 3-metyl-4-nitrofenol, 3-metylphenol a jeho nitro- nitrózo- a sulfoderiváty, kyselinu dusičnú, kyselinu dusitú a alkalické sírany, ktorého podstata spočíva v tom, že sa kyselina dusičná zredukuje s 3-metyl-4-nitrofenolom na kyselinu dusitú, ktorá sa vo forme kyslíčnikov dusíka z kyseliny sírovej oddelí. Z kyseliny sírovej sa môže v prípade potreby oddeliť aj nezreagovaný 3-metyl-4-nitrozofenol a oxidáciou s kyselinou dusičnou vzniklý 3-metyl-4-nitrofenol, ktoré sú vo forme suspenzie.

Kyselina dusitá sa oddelí z kyseliny sírovej pri absolútnom tlaku 50 Pa až 110 kPa.

Kyselina dusičná sa oddelí z kyseliny sírovej pri teplote 0 až 200 °C.

Výhodou spôsobu čistenia kyseliny sírovej podľa vynálezu je možnosť znižovať kyselinu dusičnú v kyseline sírovej jednoduchým spôsobom. Vyčistená kyselina sírová sa najvýhodnejšie môže použiť pri takej výrobe, kde nie je na závalu prítomnosť nitrózo a nitroderivátov 3-metylphenolu. Jedná sa predovšetkým o nitrozáciu 3-metylphenolu a oxidáciu vzniklého 3-metyl-4-nitrozofenolu na 3-metyl-4-nitrofenol.

Príklad 1

Do banky sa dalo 500 ml použitej kyseliny sírovej s nasledujúcou hmotnostnou koncentraciou 29,6 % H_2SO_4 , 1,2 % HNO_3 , 0,1 % HNO_2 , 3,6 % NaHSO_4 , 0,14 % 3-metyl-4-nitrofenolu a 0,05 % 3-metylphenolu a jeho nitrózo a sulfoderivát. Kyselina sírová sa zahrieva na 40 až 45 °C a počas 15 minút sa pri tejto teplote dávkovo za stáleho miešania 45 g 3-metyl-4-nitrozofenolu technického s hmotnostným obsahom 48,7 % 3-metyl-4-nitrozofenolu. Potom sa zmes nechala zreagovať pri teplote 40 °C tri hodiny. Nerozpustný 3-metyl-4-nitrofenol s nezreagovaným 3-metyl-4-nitrozofenolom sa odfiltrovali. Kyselina sírová sa vyhriala na teplotu 100 °C a po 60 minútach volne nechala ochladiť na 20 °C. Kyselina sírová obsahovala 0,11 % HNO_3 .

Príklad 2

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že po odelení 3-metyl-4-nitrofenolu a 3-metyl-4-nitrozofenolu sa kyselina sírová zahriala na dobu 10 minút na teplotu 153 °C. Kyselina sírová po ochladení na 20 °C obsahovala 0,06 % hmotnosti HNO_3 .

Príklad 3

Postup je rovnaký ako v príklade 1 len s tým rozdielom, že po oddelení nerozpustného 3-metyl-4-nitrofenolu a 3-metyl-4-nitrózofenolu sa kyselina sírová pri teplote 50 °C udržiavala po dobu 30 minút absolútnemu tlaku 250 Pa. Získaná kyselina sírová obsahovala 0,08 % hmotnosti HNO_3 .

Príklad 4

Postupovalo sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že po šesť hodinách reagovaní 3-metyl-4-nitrózofenolu s kyselinou dusičnou

pri teplote 45 °C sa nezreagovaný 3-metyl-4-nitrózofenol s 3-metyl-4-nitrofenolom od-filtroval. Obsah kyseliny dusičnej v kyseline sírovej bol 0,31 % hmotnosti.

Vynález možno využiť pri čistení kyseliny sírovej používanej pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolu. Použitá kyselina sírová sa nevyužíva a odteká do odpadných vôd, čím podstatne zvyšuje ich aciditu. Časť odpadnej kyseliny sírovej po vyčistení môže recirkulovať a využiť sa pri výrobe 3-metyl-4-nitrofenolu. Oproti doterajším spôsobom je čistenie H_2SO_4 od HNO_3 energeticky menej náročné, pričom sa HNO_3 využíva na oxidáciu.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob čistenia kyseliny sírovej obsahujúcej ako nečistoty 3-metyl-4-nitrofenol, 3-metyl-4-nitrózofenol a jeho nitro-, nitrózo- a sulfo-deriváty, kyselinu dusičnú, kyselinu dusitú, alkalické sírany, vyznačujúci sa tým, že sa kyselina dusičná redukuje 3-metyl-4-nitrózofenolom na kyselinu dusitú, ktorá sa z kyseliny sírovej oddelí.

2. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa kyselina dusitá oddelí z kyseliny sírovej pri absolútnom tlaku 50 Pa až 110 kPa.

3. Spôsob podľa bodu 1 vyznačujúci sa tým, že sa kyselina dusitá oddelí z kyseliny sírovej pri teplote 0 až 200 °C.