

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C01B 17/94

C01B 17/88



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94102340.0

[45]授权公告日 1997 年 12 月 3 日

[11] 授权公告号 CN 1036575C

[22]申请日 94.3.15 [24]颁证日 97.8.23

[21]申请号 94102340.0

[30]优先权

[32]93.3.15 [33]US[31]033653

[73]专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 W·J·马扎弗罗 S·I·克拉克

P·N·泰勒

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

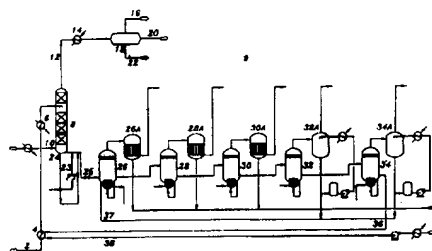
审查员 王金瑞

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 从芳族化合物混酸硝化得到废硫酸的纯化与浓缩工艺

[57]摘要

芳族化合物混酸硝化产生的废硫酸的纯化和浓缩工艺，其改进在于使纯化和浓缩系统整体化，包括：使废硫酸在进料之前与来自浓缩系统的热浓硫酸进行间接热交换；将热硫酸引进纯化系统汽提塔的上部通过与过热蒸汽或热气体的逆流接触除去有机污染物和含氮副产物；将汽提塔下部取出的无污染物的硫酸引进多效真空浓缩系统的第一级；在汽提塔硫酸的出料点与多效蒸发器硫酸浓缩系统的进料点之间建立一个压差，使得硫酸能从汽提塔流向多效蒸发器系统而无需泵送。



权 利 要 求 书

1. 从芳族化合物混酸硝化得到的废硫酸的纯化与浓缩工艺, 其中, 使废硫酸原料在引进所述纯化系统之前以间接热交换方式与从硫酸浓缩系统得到的热浓硫酸进行热交换, 把热硫酸引进一个包含汽提塔的纯化系统上部, 其中有机污染物和含氮副产物通过与过热蒸汽或热气体的逆流接触脱除, 然后无污染物的硫酸在一个硫酸浓缩系统中浓缩, 其改进之处在于该纯化系统与一个浓缩系统的一体化, 这包括:

从所述汽提塔下部取出无污染物的硫酸流, 并将所述无污染物的硫酸引进一个包含多效真空浓缩系统的硫酸浓缩系统的第一级;

在汽提塔是无污染物硫酸取出点与所述包含多效蒸发器系统的硫酸浓缩系统第一级的进料点之间建立这样一个压差, 以致无需外加泵该压差就足以提供从所述汽提塔向多效蒸发器系统的流动, 该压差是用选自下列这一组的办法实现的: 汽提塔和多效真空浓缩系统之间的高度差, 多效真空浓缩系统的真空, 和提高汽提塔中的操作压力。

2. 权利要求 1 的工艺, 其中在汽提塔的硫酸出料点和多效真空浓缩系统的进料点之间提供限流, 从而减少硫酸在进入多效真空浓缩系统之前的急骤蒸发。

3. 权利要求 1 的工艺, 其中在汽提塔和多效真空浓缩系统之间建立一个密封环, 以致汽提塔的蒸汽不会旁通到多效浓缩系统。

4. 权利要求 1 的工艺, 其中过热蒸汽或热气体如空气或惰性气体既可单独也可组合用于吹脱稀硫酸中的有机污染物和含氮副产物。

5. 权利要求 1 的工艺, 其中回收有机污染物和含氮副产物并使其返回混酸硝化工艺, 从而提高硝化工艺的产率。

从芳族化合物混酸硝化得到的废硫酸的纯化与浓缩工艺

本发明涉及从混酸法硝基芳族组合物制造中得到的废硫酸的纯化工艺及其浓缩回用。

在芳族化合物如甲苯的混酸硝化中，浓硝酸与浓硫酸的混合物与一种芳族化合物在能产生硝基芳族产物包括一硝基和二硝基苯及一硝基和二硝基甲苯的反应条件下接触。在这种混酸硝化中，水和/或稀硫酸是作为副产物产生的。废酸的体水相易于用蒸馏法与含有硝基芳族和有机副产物的体有机相分离。在回用之前，要除去硝酸、亚硝酸、未反应芳族化合物和有机反应副产物对硫酸的残余污染，并把低达 65% (重量) 的稀硫酸浓缩到高达 95% (重量)。

在废硫酸纯化与浓缩的一种工业化工艺中，用蒸馏法从有机相回收硫酸，将其加热并引进到一座填充塔顶部进行脱硝。把水蒸汽引进该硫酸脱硝塔底部，使硝酸和衍生物从其中汽提出来。脱硝后的硫酸从该硫酸脱硝塔底部取出，并在贮存前与该塔的进料进行热交换。然后，脱硝后的硫酸在一系列多效蒸发器中加热和浓缩。

描述从芳族化合物混酸硝化中以废酸形式得到的硫酸的纯化与浓缩的各种方法的代表性专利如下：

U. S. 3, 856, 673 公开了一种用于纯化从芳族烃类硝化得到的废酸的工艺，尤其侧重于脱除其中所含的有机杂质。该专利在其先有技术部分描述了一种脱除杂质的惯用方法，包括把废硫酸加热到其沸点，并用水蒸汽、空气或氮气等热气体吹脱这种酸。该专利中提出

的改进纯化工艺在于该硫酸流与一种选自臭氧、过氧化氢、过二硫酸盐和氯酸盐组成的这一组的氧化剂混合。

U. S. 4, 157, 381 公开了一种三步法再生含有有机杂质且可能含有无机盐的稀硫酸的工艺。在第一步中,稀硫酸通过与来自第二步的蒸气的间接热交换而被加热,并在第二步中与水蒸汽进行直接热交换。酸在其离开第一步时与逆向流动的水蒸汽与酸蒸气的混合物接触,而离开第二步的酸则与过热水蒸汽接触,进行直接热交换,再生的酸分离出来,而剩余的水蒸汽和酸的混合物再循环到第二步中。在这些步骤的至少一步中添加一种氧化剂,以使有机成分氧化。

U. S. 4, 409, 064 公开了一种从芳族化合物混酸硝化中以废酸形式得到的硫酸的浓缩工艺。该专利描述了在一系列多效蒸发器中除雾垫板形式的设备改进,以减少这些蒸发器的塔顶馏出物中夹带小液滴的带出。

U. S. 4, 155, 989 公开了一种从各种硝化工艺中以副产物形式得到的废硫酸的脱硝工艺。二氧化硫以足够的数量添加到这种硝化废酸中,使其中所含的硝酸转化成挥发性氮氧化物,脱除蒸发的氮氧化物。

U. S. 3, 972, 987 公开了含有有机物质和无机盐的硫酸的再生工艺。这种工艺包括减压蒸馏这种不纯的含水硫酸,抽出该蒸馏产生的底部产品,并在泡令装置 (Pauling installation) 中浓缩该冷凝物。在这种 Pauling 工艺中,硫酸通过一个装在容器上的分凝器。从该容器的沸腾内容物产生的热蒸气被向下流动的、冷却的稀酸吹脱。为了有助于无机杂质分解,把一种氧化剂添加到此工艺中。

本发明涉及从芳族化合物的混酸硝化中以副产品形式得到的、

含有硝酸、亚硝酸和残留有机杂质的废硫酸的一种改进的纯化与浓缩工艺。在这种工艺中,合并了纯化或脱硝步骤和浓缩步骤,而且这是按如下进行的:把含有此类残留硝酸、亚硝酸和有机杂质的废硫酸加热到沸点或接近于沸点的温度,把这种加热的硫酸引进到一个包含一座汽提塔的纯化系统的上部,使所述硫酸与一种汽提气体接触,从而产生富含有机成分和硝酸成分的塔顶馏出物和由纯化硫酸组成的底部馏分。然后,把底部馏分中的纯化硫酸在减压条件下引进一个包含一系列多效蒸发器的硫酸浓缩系统中,以使其中的水脱除,从而使该硫酸浓缩。这种改进的一个方面是,该蒸发产生的浓硫酸产品的至少一部分与进入汽提塔的废硫酸进料进行间接热交换。回收这种硫酸产品,回用于混酸硝化工艺中。此外,汽提塔与多效蒸发进行有策略的配合,以提供足够的压头或压差,使得物料流无需泵送设备就能从汽提塔流入蒸发器系统。

这种用于进行废硫酸纯化与浓缩的工艺有若干显著的优点,这些优点包括:

相对于先有技术的工艺而言,能减少与废硫酸的纯化和回收有关的步骤的数目;

相对于先有技术的工艺而言,能节省与废硫酸的纯化和浓缩有关的能源;

通过工艺设备的策略性衔接,能消除昂贵的热交换设备、泵送设备和贮存设备,包括管道系统;

由于稀酸的低温减压浓缩,能利用较低廉的构造材料;

能回收残留有机物并使之返回硝化工艺,因而提高了产率;和

能通过应用附加设备以硝酸形式回收残留硝酸和氮氧化物

(NO_x)而使硝酸返回混酸硝化工艺,因而提高了产率。

附图是一幅工艺流程图,说明与从芳族化合物如甲苯的混酸硝化中作为副产品得到的废酸的回收有关的纯化与浓缩步骤。

从有机芳族化合物如甲苯的混酸硝化以生产一硝基和二硝基取代的芳族化合物的工艺中得到的稀硫酸,典型地具有65~75%(重量)硫酸的浓度,并玷污了少量无机成分如硝酸、亚硝酸以及该混酸硝化的有机副产物如硝化的间甲酚和苯酚。这种带有杂质的稀硫酸通过管线2进料到热交换器4,在此它与本工艺中后一阶段得到的产品硫酸进行间接热交换而被加热。离开热交换器4的稀硫酸的温度决定于热交换器4的设计温度的近似值(典型地由经济准则确定)和离开蒸发器34的产品硫酸的浓度。这种稀硫酸在预热器6中进一步加热到其沸点或接近于其沸点的温度,典型地在该沸点的大约50°F范围内。由于这处硫酸的腐蚀性,热交换器4和6一般由钽制成,或衬以玻璃或聚四氟乙烯。

纯化,包括脱硝和有机污染物脱除,是在一个包含汽提塔8的纯化系统中进行的。来自热交换器4和6的热稀硫酸引进该塔上部,并使之能从增强气/液接触的介质如填料上经过。过热蒸汽通过管线10引进汽提塔8的下部,并使之与向下流动的热稀硫酸逆流通过。可以使用其它气体代替水蒸汽进行汽提,这些气体包括空气和氮气,但过热蒸汽是较好的。有机污染物和氮氧化物副产物如残留硝酸、氧化氮等,是作为汽提塔8的塔顶馏出物经管线12脱除的,并在冷凝器14中冷却。挥发成分经管线16排到一个烟囱或排到一个环境处理系统。冷凝液在相分离器18中进行相分离,其中水相经管线20除去,而有机污染物则作为底沉积物经管线22除去。

热($320^{\circ} - 360^{\circ}\text{F}$)稀硫酸是作为汽提塔 8 的底馏分经管线 24 除去的, 其中, 随后将其引进一个硫酸浓缩系统 9, 该系统包括一系列在减压下运行的多效蒸发器 26、28、30、32 和 34。管线 24 中安装一个限流器 25, 以最大限度减少热硫酸进入硫酸浓缩系统 9 之前的急骤蒸发。包含汽提塔 8 的纯化系统安装在对包含一系列多效蒸发器的硫酸浓缩系统 9 具有如此关键的位置, 以致无需降温和/或泵送就能使进料输送到硫酸浓缩系统中。为实现这一点, 在汽提塔 8 和蒸发器 26 之间要保持一个压差。这个压差应当足以驱动汽提塔 8 的纯化酸进入硫酸浓缩系统 9。产生这种压差或压头的一种方法是提升汽提塔 8 和/或提升管线 24, 使之高于多效蒸发器系统第一级的进料点。汽提塔 8 的提升, 连同管线 24 的提升一起, 在汽提塔 8 中建立了一个高于正常值的液面或压头, 而且无需用泵就能驱动稀硫酸传送到硫酸浓缩系统中多效蒸发器系统的第一级。建立这样的压差且有助于硫酸从汽提塔向硫酸浓缩系统 9 转移的第二种方法是通过利用来自硫酸浓缩系统 9 中所包含的蒸发器的真空。建立汽提塔和蒸发器部分之间的液体压头的第三种方法是通过汽提塔增压。然而, 这种方法不可取, 因为它造成汽提塔和冷凝器中温度升高。较好的是, 利用液体压头和蒸发器真空的组合产生必要的压差来驱动硫酸从汽提塔流向蒸发器。利用管线 24 中的密封环保持汽提塔 8 和蒸发器 26 之间的液封, 从而确保进入汽提塔的蒸汽进料不会旁通到蒸发器。这种液封的最小高度, 即从该环顶部往下至汽提塔中酸的预期最低操作水平的距离, 决定于汽提塔 8 和硫酸浓缩系统 9 中第一蒸发器之间的压差。典型地说, 这是用酸的液体压头表示的。为防止热酸在进入第一蒸发器之前急骤蒸发, 限流器 25 较好且有策略地放置在密封

环的下游,较好在第一蒸发器的进料点,从而使急骤蒸发在穿过限流器 25 进入蒸发器时发生。这种限流可采用阀门、孔板或缩经管线或喷嘴的形式,提供了足以防止这种酸显著急骤蒸发成两相的背压。

硫酸通过多效蒸发器系统的浓缩是按照诸如 U. S. 4, 409, 064 中所述的那些常用方法进行的;这样的系统列为本文参考文献。所示的多效蒸发器系统包含 5 个蒸发器 26、28、30、32 和 34,分别与塔顶馏分冷凝器 26a、28a、30a、32a 和 34a 配套,以防止污染物质从蒸发器以蒸气形式逸出。稀硫酸将从 65~75% 的初始浓度浓缩到硝化所需要的浓度,其典型范围为 80%~大约 95%,且如果要将其用于芳族化合物的混酸硝化,则较好是 93%。在一项最大限度降低蒸发温度的努力中,蒸发器是在减压下运行的,例如从初始压力为约 100mmHg 至最终阶段的压力为约 10mmHg。温度范围典型地是初始温度为大约 260°F 至最终温度为大约 325°F。可以使用更高的温度,但由于硫酸的腐蚀性,要避免这样的温度。

更具体地说,多效蒸发器系统由蒸发器 26、28、30、32 和 34 组成。每个都装备一个塔顶馏分冷凝器 26a、28a、30a、32a 和 34a。每个蒸发器出来的蒸气都进入该冷凝器,挥发物以塔顶馏分形式脱除并送入真空系统。每个蒸发器的底部馏分都有一部分输送到该系列中的下一个蒸发器,以提高浓度。在最终蒸发器 34 中,底部馏分经管线 36 抽出并在热交换器 4 中与初始硫酸进料进行热交换。80-95% 浓度的冷却产品硫酸经管线 38 取出,然后进一步冷却(设备未画出)并装入贮罐以备回用。初始冷凝器 26a、28a 和 30a 的冷凝液取出并置于环境。最终直接接触冷凝器 32a、和 34a 的冷凝液经管线 37 返回第一蒸发器 26。

说明书附图

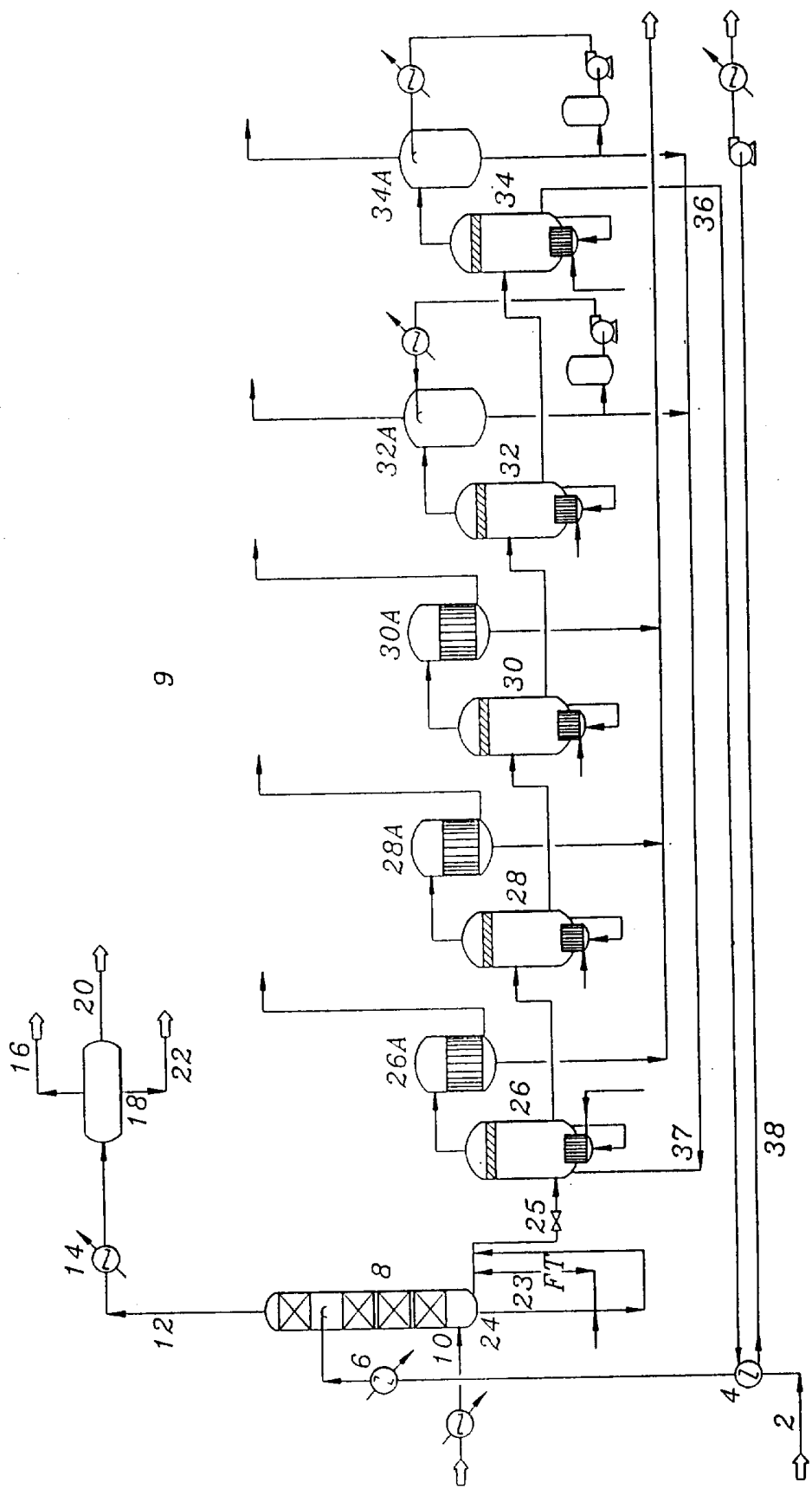


图 1