

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C01B 17/52

C01B 17/69 B05B 7/00

A62D 3/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00117695.1

[43]公开日 2000 年 12 月 13 日

[11]公开号 CN 1276339A

[22]申请日 2000.5.30 [21]申请号 00117695.1

[30]优先权

[32]1999.6.3 [33]US[31]60/137,288

[71]申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 C·A·达夫特 C·R·怀特

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 陈季壮

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从废酸液流中得到可回收的含硫化合物的
方法

[57]摘要

本发明涉及由废酸液流中得到可回收的含硫化合物的
方法。本方法使用喷嘴使 废酸液滴的大小减至最小。

ISSN 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1. 一种方法, 包括:
提供废酸液流;
通过低压空气辅助喷嘴将废酸喷雾, 形成雾化的废酸液流; 以及
由雾化的废酸液流得到二氧化硫气流。
2. 权利要求 1 的方法, 其中喷嘴有多个孔。
3. 权利要求 1 的方法, 其中经低压空气辅助喷嘴将废酸液流喷雾, 得到沙得平均直径 200-700 微米的废酸液滴。
4. 权利要求 3 的方法, 其中废酸液滴的沙得平均直径为 300-600。
5. 权利要求 3 的方法, 其中燃烧炉的操作温度为 800℃-1200℃。
6. 权利要求 5 的方法, 其中燃烧炉的操作温度为 1000℃-1100℃。
7. 权利要求 1 的方法, 其中送入喷嘴的空气与废酸之比为 0.01-0.1。
8. 权利要求 1 的方法, 其中送入喷嘴的空气与废酸之比为 0.025-0.075。
9. 权利要求 1 的方法, 其中在将废酸液流喷雾之前将废酸液流同硫酸镁混合。
10. 由废硫酸液回收酸的方法, 此法包括:
将硫酸镁同废硫酸液混合;
经低压空气辅助喷嘴将得到的废硫酸液喷雾, 形成雾化的废酸液流;
由雾化的废硫酸液流产生二氧化硫气流;
将二氧化硫气流转化成三氧化硫; 以及
将三氧化硫吸收在高于 90%重量的硫酸中, 以进一步浓缩硫酸。

说明书

从废酸液流中得到可回收的含硫化合物的方法

本发明涉及从废酸液流中得到可回收的含硫化合物的方法。具体地说，本发明涉及从制造（甲基）丙烯酸酯的商业方法得到可回收的硫化合物的方法。

许多工业过程产生废酸。例如，（甲基）丙烯酸酯一般用强酸如硫酸作为直接酯化的催化剂。例如，可参见共同未决的美国专利系列号 60/106947。在这些过程中可以使用大量硫酸。在酯化过程中所用的大部分硫酸降解，从而产生废酸。从经济和环境考虑，废硫酸一般都回收和再循环使用。

为进行废硫酸的再循环，废硫酸一般要先与产物酯分离。一旦分离，废硫酸就可以进行再生。通常，再生方法包括将废硫酸喷入燃烧炉，并产生二氧化硫（“ SO_2 ”），例如，通过燃烧和/或热分解废酸。然后 SO_2 转化为三氧化硫（“ SO_3 ”），并被吸收在 98% 硫酸中得到 99+% 的纯硫酸。

燃烧和/或热分解废酸的一个问题是操作大型燃烧炉的费用。燃烧和/或热分解废酸所用的燃烧炉使用天然气燃烧废酸。提供燃烧废酸热量所需的天然气的消耗由于废酸滴大小的不同而有差异。

一般来说，废酸滴很大，即废酸滴的沙得平均直径大于 700 微米。燃烧或热分解这样大小的酸滴的燃烧炉必须操作在 1085-1120℃。为了降低用于燃烧或热分解废酸所用的燃烧炉的操作成本，希望将废酸滴大小减至最小，也是有利的。

燃烧和/或热分解废酸的另一问题是在炉中雾化废酸需要的空气流的量和压力。需要用压缩机产生空气流。压缩机一般要消耗电能，因此在操作中需要附加的费用。然而，即使增加了空气流动，酸滴大小也不是最适宜的。为克服在废酸再循环过程中这些和其它问题，已经试验了一些方法。

外鼓风喷嘴已经用于喷雾操作以提供雾化的废酸液流。在液体离开

喷嘴后这些外鼓风喷嘴将空气同液体混合。这些喷嘴常要求高的空气流动速度，由于空气压缩机的操作需要消耗能量，从而增加了操作成本。

一种使酸滴最小的方法是利用高压气体的，即高于或等于 75 磅/平方英寸压力的声波处理系统。Sonic Development Corporation 在其 Sonicore® 喷嘴的产品文献中公开了这种系统，但是在该文献中没有专门公开由直接酯化方法中使用这种系统将废酸喷雾于燃烧炉中。而且，也没有提到减少操作所要求的空气流的量。而且，声波处理系统使酸滴减至最小的一个问题是压缩气体的高成本。这种系统的另一问题是喷嘴仅能处理每分钟 4-5 升的流速。商业直接酯化方法能产生每分钟超过 100 升的废酸，因此，声波处理系统不适用于这些目的。

美国专利 5, 553, 783 公开了用气体雾化液体的喷嘴。此喷嘴产生扁平风扇喷雾方式和较高的流速。但是，此文献没有专门公开在直接酯化方法中用这种喷嘴将废酸喷在燃烧炉中。

尽管有这些文献，但仍然需要一种从废酸中得到可回收的硫化合物和从硫化合物中回收酸的成本低效果高的方法。本发明人已经发现了一种新方法，其中，

- 1) 使废酸滴大小减至最小，从而降低操作成本；
- 2) 进行喷雾操作要求低空气/气体压力；
- 3) 这种喷雾操作的能力足可用于商业直接酯化方法中；以及
- 4) 降低了废酸滴的大小，使燃烧炉可以在较低的温度下操作，从而燃烧和热分解效果更好。

本发明的第一方面提供的方法包括：提供废酸液流；将废酸液流通过低压空气辅助喷嘴将废酸液流喷雾形成雾化的废酸液流；由雾化的废酸液流产生二氧化硫气流。

本发明的第二方面提供从废酸液流中回收酸的方法，此法包括：将硫酸镁同废酸液流混合，将得到的废酸液流通过低压空气辅助喷嘴喷雾形成雾化的废酸液流；从雾化的废酸液流中产生二氧化硫气流，将二氧化硫催化转化成三氧化硫；以及将三氧化硫吸收在高于 90% 重量的硫酸中以进一步浓缩硫酸。

这里所用的废酸指的是含硫化合物的残液。这里所用的（甲基）丙烯酸指的是丙烯酸和甲基丙烯酸，对于本专利申请，空气指的是包括但不限于空气、富氧空气、纯氧、蒸汽、天然气、过程气流以及它们的混合物的任何气流。

除非指出，贯穿本说明书和权利要求中，提到的百分比是指重量百分比，所有的温度是指摄氏度。

还可理解，本说明书和权利要求中所引用的范围和比例限制是可结合的。例如，如果对某一具体参数规定的范围是 1-20 和 5-15，可以理解为 1-15 和 5-20。

如上所述，可以用酸催化直接酯化反应。虽然本发明方法所说的废酸可以产自任何来源，但是这里所讨论的废酸产自制造甲基丙烯酸酯的废酸。在酯化过程中，酸可以分解，从而产生废酸。酯化反应完成后，酯与包括废酸的杂质分离。分离可以使用在技术上已知的任何方法进行，如蒸馏、重力相分离等。这些分离得到产物和废酸液流。废酸液流一般包括但不限于水、20-40%的硫酸、40-60%的硫酸氢铵，以及可能的其它杂质。

然后将废酸液流通过至少一个低压空气辅助雾化器将废酸液流喷到燃烧炉中。低压空气辅助雾化器可以是低压空气辅助喷嘴。适宜的喷嘴有，例如美国专利 5, 553, 783、5, 692, 682 和 5, 240, 183 中所公开的，这些专利在此作为这些喷嘴的参考。如在 '783 专利中所述，通过在螺旋叶片或喷嘴部件将空气与废酸液流混合构成充气的废酸液流。总之，空气辅助是指在离开喷嘴口之前将空气泵入喷嘴使空气与废酸液流混合。为完成这一步通常至少使用一个空气压缩机。一般来说，压力为 20-50 磅/平方英寸，优选为 30-40 磅/平方英寸。

喷嘴至少有一个孔。在优选的实施方案中，喷嘴有多个孔。孔径将由废酸体积、流经喷嘴的废酸的流速以及使用的燃烧炉的长度确定。喷嘴可由同该过程相容的任何材料制成。相容的材料包括但不限于、Hastelloy B-2、Hastelloy C 或锆。优选是 Hastelloy B-2。喷嘴的尺寸和使用的喷嘴数目将取决于直接酯化过程的产生的废酸的体积。这些

设计根据属于该领域专业人员的能力，在此不做进一步讨论。

在喷嘴中至少一个孔结合低压空气辅助导致生产出废酸小滴，沙得平均直径 200 微米-700 微米的液滴，优选为 300—600 微米。因为废酸液滴大小很重要，需要提供一种手段以防止炉内雾化液流的碰撞。雾化液流的碰撞能使液滴大小从可以接受的直径增加到不能接受的直径，从而引起炉温的升高或雾化器能力的降低。可以将转节连接于雾化器，以控制炉内液流方向以及防止液流的碰撞。当使用时，转节可以将雾化器在任何方向移动达 20° 。

在本技术领域都知道，燃烧需要氧。任何氧源都可以，例如纯氧、空气、富氧空气以及氧同其他气体的混合物。本发明方法的氧源部分来自空气，用于增加废酸喷雾的压力。空气与送到喷嘴的废酸的比率一般为 0.01-0.1，优选为 0.025-0.075。

可以加入附加的氧以提供最佳的燃烧和热分解。如果需要附加的氧，可以从氧源送到喷嘴。附加的氧源可以是如上所述的并不限于纯氧。送到喷嘴的附加的氧量可以由 0.5%到 99%体积。

充气的废酸液流离开喷嘴进入燃烧炉。可以使用在该领域熟知的适宜的任何燃烧炉。燃烧炉的尺寸将取决于要燃烧或热分解的废酸量。燃烧炉一般燃烧天然气，操作温度为 $800-1200^\circ\text{C}$ ，优选为 $1000-1100^\circ\text{C}$ 。

废酸以足以提供有效的燃烧或热分解的速率喷经燃烧炉。废酸在燃烧炉中的停留时间取决于废酸液滴的大小，但是，一般为 2-4 秒。可以利用风扇将燃烧或热分解产物携带经燃烧炉。

废酸的燃烧或热分解产生含大部分为二氧化硫和一些杂质的二氧化硫气流。二氧化硫气流离开燃烧炉，然后经处理使二氧化硫转化为硫酸。在一实施方案中，在将二氧化硫转化为三氧化硫之前，执行一步或多步纯化。在一优选实施方案中，将硫酸液流经过热交换器通过冷凝除去水和其它杂质。可以使用任何类型熟知的热交换器。热交换器一般通过冷却剂如水在外部流动将气体流冷却。

二氧化硫气流极具腐蚀性，常腐蚀热交换器。在另一实施方案中，为了降低热交换器的腐蚀速度，在将废酸液流喷入燃烧炉之前，可将硫

酸镁注入废酸液流中。硫酸镁注入废酸中的量取决于废酸液流中的钠的浓度、废酸液流的体积以及在废酸液流中硫酸分解产物的浓度。一般来说，在注入废酸液流的硫酸镁中钠与镁的比值为 3.5 或更低。硫酸镁随二氧化硫气流进入热交换器并涂于热交换器的表面。这样降低了热交换器的腐蚀速度。

对二氧化硫气流的冷却在热交换器中产生蒸汽。这种蒸汽用于其它过程驱动透平机或预热反应器或要用的材料。

然后二氧化硫气流离开热交换器，可以进行进一步提纯，例如送到洗涤器中，在洗涤器中，蒸汽进一步冷却，经过同苛性碱接触将其它杂质除去。适当时，可以采取其它步骤除去杂质，如冷凝、电离和干燥，得到纯净的二氧化硫气流。

然后，将纯净的二氧化硫气流送到转化器中，在此在加入氧的存在下，用催化剂将二氧化硫转化为三氧化硫。氧可以以空气、纯氧、富氧空气或任何适宜的氧源加入。这种方法所用的催化剂是众所周知的，包括但不限于五氧化钒型催化剂和铈助催化的五氧化钒型催化剂。催化剂的粒径为 6-20 毫米。催化剂形状可以是但不限于圆筒形、环形或菊花形。转化一般在温度 400℃-600℃ 下进行。在反应中氧的体积与二氧化硫体积之比一般为 1-1.5。

然后将三氧化硫同高于 90% 重量的硫酸溶液，优选高于 93% 重量溶液，最优选 96% 重量至 98.5% 重量的硫酸溶液接触得到进一步浓缩的硫酸。在一实施方案中，进一步浓缩的硫酸一般含 99+% 重量硫酸。水和/或 90%-96% 硫酸可以加到 99+% 重量的硫酸中以保持酸的强度。

下面的实施例用于说明本发明的方法，但是，不应限制本发明的范围。

实施例 1-外鼓风喷嘴（对比）

将由甲基丙烯酸甲酯生产过程得到的废酸经外鼓风喷嘴送到燃烧炉中。外鼓风喷嘴由内部制造，操作压力为 30 磅/平方英寸空气和 50 磅/平方英寸液体，得到废酸液滴大小为 900 微米的液流。通过查看分层和不完全的液滴分解（这说明燃烧不完全，从而是不满意的）用肉眼监测

过程。燃烧炉操作在 1100°C – 1120°C ，废酸热分解成 SO_2 。 SO_2 经热交换器冷凝除去水并在五氧化钒上加入适于提供过量摩尔氧的氧的存在下转化为 SO_3 ，五氧化钒催化剂是由丹麦 Lyngby 的 Haldor Topsoe A/S 得到的。将 SO_3 同 96% 重量的硫酸液流接触，得到 99% 重量的硫酸。要达到 99% 重量硫酸液流所需的空气流与废酸之比经由流入喷嘴的空气流和液流计算，在空气压力 20 磅/平方英寸–25 磅/平方英寸下得到实测为 0.25。

实施例 2-低压空气辅助喷嘴

将由甲基丙烯酸甲酯生产方法得到的废酸经低压空气辅助喷嘴送到燃烧炉中。低压空气喷嘴是由 Massachusetts Greenfield 的 Bete Fog Nozzle, Inc. 得到并操作于 30–50 磅/平方英寸，得到废酸液滴 600 微米的液流。如实施例 1 用肉眼监测过程，发现是满意的。燃烧炉操作在 1050°C – 1100°C ，废酸热分解成 SO_2 。将 SO_2 经过热交换器由冷凝除去水，并在由 Haldor Topsoe A/S 得到的五氧化钒催化剂上通过适于提供摩尔过量的氧的加入氧的存在下，转化成 SO_3 。 SO_3 同 96% 重量的硫酸液流接触，得到 99% 重量的硫酸液流。要得到 99% 重量硫酸液流所要求的空气与废酸之比由进入喷嘴的空气流和液流计算，结果是 0.034。

这些结果表明，本发明的方法降低了送入燃烧炉的废酸液滴的大小，并降低了将废酸送入燃烧炉中的所需的空气量。因此，本发明的操作成本比该领域已知的方法都低。