

(11) Número de Publicação: PT 615951 E

(51) Classificação Internacional: (Ed. 6)
C01B017/90 A

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de depósito: 1994.03.08

(73) Titular(es):

AIR PRODUCTS AND CHEMICALS, INC.
7201 HAMILTON BOULEVARD ALLENTOWN, PA 18195-1501 US

(30) Prioridade: 1993.03.15 US 33653

(43) Data de publicação do pedido:
1994.09.21

(72) Inventor(es):

WILLIAM JOSEPH MAZZAFRO
STEPHEN IAN CLARKE
TAYLOR, PHILIP NEIL

US
US
US

(45) Data e BPI da concessão:
2000.07.12

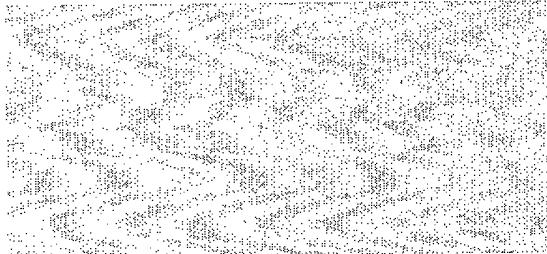
(74) Mandatário(s):

JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ
RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA

PT

(54) Epígrafe: PROCESSO PARA PURIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO

(57) Resumo:





DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA PURIFICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO"

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se a um processo para a purificação de ácido sulfúrico utilizado obtido da síntese de composições nitroaromáticas pelo processo de ácidos mistos e à concentração do mesmo para reutilização.

BASES DA INVENÇÃO

Na nitração ácida mista de compostos aromáticos, tais como tolueno, contacta-se uma mistura de ácido nítrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado com um composto aromático sob condições reaccionais tais que se produzem produtos nitroaromáticos incluindo mono e dinitrobenzeno e mono e dinitrotolueno. Na nitração ácida mista, gera-se água e/ou ácido sulfúrico diluído como subprodutos. A fase aquosa de ácido utilizado é facilmente separada do seio da fase orgânica compreendendo subprodutos nitroaromáticos e orgânicos por decantação. Anteriormente à reutilização, a contaminação residual do ácido sulfúrico por ácido nítrico, ácido nitroso, aromáticos não reagidos e subprodutos reaccionais orgânicos é removida e o ácido sulfúrico diluído, numa concentração tão baixa como 65% em peso, é concentrada para concentrações tão elevadas como 95% em peso.

Num processo comercial para purificação e concentração de ácido



sulfúrico utilizado, o ácido sulfúrico é recuperado por decantação da fase orgânica, aquecido e introduzido no topo de uma coluna de enchimento para se efectuar a desnitrificação. É introduzido vapor numa parte do fundo da coluna de desnitrificação de ácido sulfúrico e o ácido nítrico e derivados são dali extraídos. O ácido sulfúrico desnitrificado é removido pela parte do fundo da coluna de desnitrificação de ácido sulfúrico, permutando-se depois calor com a alimentação que chega à coluna previamente ao armazenamento. O ácido sulfúrico após desnitrificação é então aquecido e concentrado numa série de evaporadores de efeito múltiplo.

Patentes representativas que descrevem vários aspectos de purificação e concentração de ácido sulfúrico obtido como um ácido utilizado da nitração ácida mista de compostos aromáticos são as seguintes:

A patente dos E.U. 3.856.673 revela um processo para purificação de ácido utilizado obtido da nitração de hidrocarbonetos aromáticos com particular ênfase para a remoção de impurezas orgânicas nele contidas. A patente descreve na sua secção da técnica anterior um método convencional para remoção de impurezas que compreende o aquecimento do ácido sulfúrico utilizado até ao seu ponto de ebulação seguido de extracção (*stripping*) do ácido com gases quentes tais como vapor, ar ou azoto. O processo de purificação melhorado exposto na patente residiu na mistura da corrente de ácido sulfúrico com um agente oxidante seleccionado do grupo consistindo de ozono, peróxido de hidrogénio, peroxidissulfatos, e cloratos.

A patente dos E.U. 4.157.381 revela um processo para a regeneração de ácido sulfúrico diluído contendo impurezas orgânicas, e possivelmente sais inorgânicos, num processo de três fases. Na primeira fase, o ácido sulfúrico diluído é aquecido em permuta de calor indirecta com vapor de



uma segunda fase e permutado directamente com vapor na segunda fase. O ácido conforme sai da primeira fase é contactado com um fluxo em contracorrente de uma mistura de vapor e vapor ácido e o ácido que sai da segunda fase é contactado com vapor sobreaquecido em permuta de calor directa e o ácido regenerado separado com a mistura restante de vapor e ácido sendo reciclada para a segunda fase. É adicionado um oxidante em pelo menos uma das fases para oxidar os componentes orgânicos.

A patente dos E.U. 4.409.064 revela um processo para a concentração de ácido sulfúrico obtido como um ácido utilizado da nitração ácida mista de compostos aromáticos. A patente descreve modificações no equipamento na forma de enchimentos de eliminação de vapor húmido numa série de evaporadores de efeito múltiplo para se reduzir o transporte de gotas arrastadas no topo destes evaporadores.

A patente dos E.U. 4.155.989 descreve um processo para a desnitrificação de ácido sulfúrico utilizado obtido com um subproduto de vários processos de nitração. Adiciona-se dióxido de enxofre ao ácido de nitração utilizado em quantidade suficiente para se converter o ácido nítrico aí contido em óxidos de azoto voláteis, e os óxidos de azoto vaporizados são removidos.

A patente dos E.U. 3.972.987 revela um processo para a regeneração de ácido sulfúrico contendo substâncias orgânicas e sais minerais. O processo compreende a destilação em vácuo de ácido sulfúrico impuro contendo água, a remoção de um produto do fundo da destilação e a concentração do condensado numa instalação Pauling. No processo Pauling, o ácido sulfúrico passa através de um deflegmador montado num vaso. Os vapores quentes resultantes dos conteúdos em ebulação no vaso são extraídos por ácido diluído frio que flui no sentido descendente. Para ajudar na decomposição de impurezas inorgânicas, é adicionado um oxidante ao processo.

X

De acordo com a presente invenção é proporcionado um processo para a purificação e concentração de ácido sulfúrico utilizado, obtido da nitração ácida mista de compostos aromáticos no qual são removidos contaminantes orgânicos e subprodutos contendo azoto contidos no ácido sulfúrico utilizado num sistema de purificação e o ácido sulfúrico resultante isento de contaminantes é concentrado num sistema de concentração de ácido sulfúrico, compreendendo o dito processo: permuta de calor da alimentação de ácido sulfúrico utilizado de forma indirecta com ácido sulfúrico quente, concentrado obtido do sistema de concentração de ácido sulfúrico antes da introdução no dito sistema de purificação; introdução do ácido sulfúrico quente numa parte superior de um sistema de purificação compreendendo uma coluna de extracção (*stripping*) na qual os contaminantes orgânicos e os subprodutos contendo azoto são removidos por contacto em contracorrente com vapor sobreaquecido ou gases quentes; remoção de uma corrente de ácido sulfúrico isento de contaminantes de uma parte inferior da dita coluna de extracção e introdução do dito ácido sulfúrico isento de contaminantes no primeiro estádio de um sistema de concentração de ácido sulfúrico compreendendo um sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo; sendo o processo caracterizado pelo estabelecimento de um diferencial de pressão entre o ponto de remoção do ácido sulfúrico isento de contaminantes da coluna de extracção e o ponto de entrada na primeira fase do dito sistema de ácido sulfúrico compreendendo um sistema evaporador de efeito múltiplo, sendo o diferencial de pressão suficiente para proporcionar fluxo da dita coluna de extracção para o sistema evaporador de efeito múltiplo sem bombas externas, estabelecendo-se um circuito estanque entre a coluna de extracção e o sistema de concentração para se bloquear uma possível passagem de vapor para o sistema de concentração, utilizando-se vapor sobreaquecido e/ou gases aquecidos tais como ar ou gás inerte para retirarem contaminantes orgânicos e subprodutos de azoto do ácido sulfúrico diluído que são recuperados e enviados para o processo de nitração ácida mista.

O diferencial de pressão pode ser alcançado por uma diferença de elevação entre a coluna de extracção e o sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo, por vácuo do sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo ou por uma pressão operatória elevada na coluna de extracção. Pode-se estabelecer uma restrição de fluxo entre os ditos pontos de remoção e de entrada reduzindo-se assim uma evaporação rápida (*flashing*) do ácido sulfúrico antes da entrada no sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo.

Existem várias vantagens significativas associadas a este processo para se realizar a purificação e concentração de ácido sulfúrico utilizado e estas incluem:

uma capacidade para se reduzir o número de passos associados à purificação e recuperação de ácido sulfúrico utilizado relativamente aos processos da técnica anterior;

uma capacidade para se conservar energia associada à purificação e concentração de ácido sulfúrico utilizado face aos processos da técnica anterior;

uma capacidade para se eliminar equipamento de permuta de calor, de bombagem e de armazenamento caros incluindo o posicionamento das tubagens via colocação estratégica do equipamento do processo;

uma capacidade para se utilizarem materiais de construção menos dispendiosos devido à baixa temperatura, e à concentração de vácuo de ácido diluído;

uma capacidade para se recuperarem e reenviarem orgânicos residuais ao processo de nitração, aumentando-se assim o rendimento; e,

uma capacidade para se recuperar ácido nítrico residual e óxidos de azoto (NO_x) como ácido nítrico por aplicação de equipamento adicional para o reenvio do ácido nítrico para o processo de nitração ácida mista, aumentando-se assim o rendimento.

O ESQUEMA

O esquema é um diagrama de fluxo do processo ilustrando os passos de purificação e concentração associados à recuperação de ácido utilizado obtido como um subproduto da nitração ácida mista de compostos aromáticos, como por exemplo tolueno.

DESCRICAÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O ácido sulfúrico diluído obtido da nitração ácida mista de aromáticos orgânicos tais como tolueno para se produzirem aromáticos mono e dinitrados terá tipicamente uma concentração de 65 a 75% em peso de ácido sulfúrico e estará contaminado com pequenas quantidades de componentes inorgânicos tais como ácido nítrico, ácido nitroso e subprodutos orgânicos da nitração ácida mista tais como cresóis e fenóis nitrados. O ácido sulfúrico diluído com impurezas é alimentado via linha 2 ao permutador de calor 4 no qual é aquecido em permuta de calor indirecta com produto de ácido sulfúrico obtido a partir de uma fase posterior no processo. A temperatura do ácido sulfúrico diluído que sai do permutador de calor 4 será determinada pela temperatura de dimensionamento do permutador de calor 4, tipicamente estabelecida por critérios económicos, e pela concentração do ácido sulfúrico produto que sai do evaporador 34. O ácido sulfúrico diluído é ainda aquecido no pré-aquecedor 6 até à temperatura do seu ponto de ebulação ou próxima, tipicamente dentro dos

limites de cerca de 28°C (50°F) do ponto de ebulação. Devido à natureza corrosiva do ácido sulfúrico, os permutadores de calor 4 e 6 são tipicamente construídos em tântalo ou revestidos com vidro ou politetrafluoroetileno.

A purificação, incluindo desnitrificação e remoção de contaminantes orgânicos, é efectuada num sistema de purificação compreendendo a coluna de extracção (*stripping*) 8. O ácido sulfúrico quente e diluído dos permutadores de calor 4 e 6 é introduzido numa parte superior da coluna e deixa-se passar através de um meio, tal como um enchimento, que aumenta o contacto vapor/líquido. Introduz-se vapor sobreaquecido através da linha 10 a uma parte inferior da coluna de extracção 8 que passa em contracorrente relativamente ao ácido sulfúrico quente e diluído que flui no sentido descendente. Podem-se utilizar outros gases em vez de vapor para a extracção e estes incluem ar e azoto, embora seja preferido vapor sobreaquecido. Os contaminantes orgânicos e os subprodutos de óxidos de azotos, tais como ácido nítrico residual, óxido nítrico, etc., são removidos no topo da coluna de extracção 8 pela linha 12, e arrefecidos no condensador 14. Os componentes voláteis são descarregados para uma chaminé ou para um sistema de tratamento ambiental via linha 16. Separam-se as fases do condensado no separador de fases 18 sendo a fase aquosa removida via linha 20 e os contaminantes orgânicos removidos como um produto de fundo via linha 22.

Da coluna de extracção 8 é removido um ácido sulfúrico diluído quente (160-182°C, 320-360°F) como uma fracção de fundo via linha 24 que é em seguida introduzido num sistema de concentração de ácido sulfúrico 9 compreendendo uma série de evaporadores de efeito múltiplo 26, 28, 30, 32 e 34 operando a pressão subatmosférica. Coloca-se um dispositivo 25 para restringir o fluxo na linha 24 para se minimizar uma evaporação rápida (*flashing*) do ácido sulfúrico quente antes da entrada no sistema de concentração de ácido sulfúrico

9. O sistema de purificação compreendendo a coluna de extracção 8 está localizado estrategicamente relativamente ao sistema de concentração de ácido sulfúrico 9 compreendendo uma série de evaporadores de efeito múltiplo tal que a alimentação é transportada para o sistema de concentração de ácido sulfúrico sem necessidade de redução de temperatura e/ou bombas. Para se conseguir isto, é mantido um diferencial de pressão entre a coluna de extracção 8 e o evaporador 26. Este diferencial de pressão deve ser suficiente para conduzir o ácido purificado da coluna de extracção 8 para o sistema de concentração de ácido sulfúrico 9. Um método para se gerar este diferencial de pressão ou nível é elevar-se a coluna de extracção 8 e/ou por elevação da linha 24 relativamente ao ponto de introdução na primeira fase do sistema de evaporador de efeito múltiplo. A elevação da coluna de extracção 8, juntamente com a elevação da linha 24, estabelece um nível ou altura de líquido maior do que o normal na coluna de extracção 8 e conduz a passagem de ácido sulfúrico diluído para o primeiro estádio do sistema evaporador de efeito múltiplo no sistema de concentração de ácido sulfúrico sem necessidade de bombas. Um segundo método para se estabelecer tal diferencial de pressão, e ajudar-se na transferência do ácido sulfúrico da coluna de extracção para o sistema de concentração de ácido sulfúrico 9, é através da utilização de vácuo dos evaporadores compreendidos no sistema de concentração de ácido sulfúrico 9. Um terceiro método para se estabelecer uma altura de líquido entre a coluna de extracção e a secção do evaporador é por pressurisação da coluna de extracção. Contudo, esse método não é preferido porque cria uma elevação de temperatura na coluna de extracção e condensador. Preferencialmente deve-se utilizar uma combinação de altura de líquido e vácuo no evaporador para se gerar o diferencial de pressão necessário para conduzir o ácido sulfúrico do extractor (*stripper*) para os evaporadores. Na linha 24 é utilizado um circuito estanque para se manter um tampão de líquido entre a coluna de extracção 8 e o evaporador 26, assegurando-se assim que a alimentação de vapor 10 à coluna de extracção não passa imediatamente para o

evaporador. A altura mínima deste tampão, isto é a distância desde o topo do circuito até ao nível operatório mínimo desejado de ácido na coluna de extracção, é determinada pela diferença de pressão entre a coluna de extracção 8 e o primeiro evaporador no sistema de concentração de ácido sulfúrico 9. Tipicamente, isto é expresso em altura líquida de ácido. Para se prevenir a evaporação rápida (*stripping*) do ácido quente antes da entrada no primeiro evaporador, é colocado um dispositivo de restrição de fluxo 25, preferencialmente e estrategicamente colocado no sentido descendente do fluxo do circuito estanque, preferencialmente no ponto de entrada para o primeiro evaporador de tal forma que a evaporação rápida ocorre ao longo do dispositivo de restrição de fluxo 25 à entrada do evaporador. A restrição de fluxo, que pode tomar a forma de uma válvula, orifício ou linha ou bocal de tamanhos reduzidos, proporciona uma contrapressão suficiente para prevenir uma evaporação rápida significativa do ácido em duas fases.

A concentração de ácido sulfúrico através dum sistema evaporador de efeito múltiplo é levada a cabo em conformidade com métodos convencionais tais como os descritos na patente dos E.U. 4.409.064; tal sistema é incorporado por referência. O sistema evaporador de efeito múltiplo ilustrado comprehende cinco evaporadores 26, 28, 30, 32 e 34 acoplados com condensadores no topo 26a, 28a, 30a, 32a e 34a para prevenção da contaminação por substâncias existindo como vapor dos evaporadores. O ácido sulfúrico diluído será concentrado desde uma concentração inicial de 65 a 75% até uma concentração necessária para nitração, tipicamente rondando desde 80% até cerca de 95%, e preferencialmente 93% se é para ser utilizado para uma nitração ácida mista de compostos aromáticos. Num esforço para se minimizar a temperatura de evaporação, os evaporadores são operados a pressão subatmosférica, por exemplo desde uma pressão inicial de cerca de 1,33 kPa (100 mmHg) até uma pressão de cerca de 0,133 kPa (10 mmHg) na fase final. As temperaturas variam tipicamente

desde uma temperatura inicial de aproximadamente 127°C (260°F) até uma temperatura final de cerca de 163°C (325°F). Podem-se utilizar temperaturas mais elevadas mas devido à natureza corrosiva do ácido sulfúrico, tais temperaturas devem ser evitadas.

Mais especificamente, o sistema evaporador de efeito múltiplo consiste dos evaporadores 26, 28, 30, 32, e 34. Cada um está equipado com um condensador no topo 26a, 28a, 30a, 32a e 34a. O vapor de cada evaporador é carregado no condensador e os voláteis são removidos em cima e enviados para o sistema de vácuo. Uma porção da fracção do fundo em cada evaporador é transportada para o evaporador seguinte na série para se aumentar a concentração. No evaporador final 34, a fracção de fundo é retirada via linha 36 permutando-se o calor com a alimentação de ácido sulfúrico que entra no permutador de calor 4. O produto de ácido sulfúrico arrefecido a uma concentração de 80-95% é removido pela linha 38 sendo em seguida adicionalmente arrefecido (meios não apresentados), carregado num tanque de armazenamento e mantido para reutilização. O condensado dos condensadores iniciais 26a, 28a e 30a é removido para descarte ambiental. O condensado dos condensadores finais de contacto directo 32a e 34a é reenviado via linha 37 para o primeiro evaporador 26.

Lisboa, 21 de Setembro de 2000



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

X

REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para a purificação e concentração de ácido sulfúrico utilizado obtido da nitração ácida mista de compostos aromáticos no qual os contaminantes orgânicos e os subprodutos contendo azoto contidos no ácido sulfúrico utilizado são removidos num sistema de purificação e o ácido sulfúrico resultante isento de contaminantes é concentrado num sistema de concentração de ácido sulfúrico, o dito processo compreendendo:

permuta de calor da alimentação de ácido sulfúrico utilizado de forma indirecta com ácido sulfúrico quente, concentrado obtido do sistema de concentração de ácido sulfúrico antes da introdução no dito sistema de purificação;

introdução do ácido sulfúrico quente numa parte superior de um sistema de purificação compreendendo uma coluna de extracção (*stripping*) na qual os contaminantes orgânicos e os subprodutos contendo azoto são removidos por contacto em contracorrente com vapor sobreaquecido ou gases quentes;

remoção de uma corrente de ácido sulfúrico isento de contaminantes de uma parte inferior da dita coluna de extracção e introdução do dito ácido sulfúrico isento de contaminantes no primeiro estádio de um sistema de concentração de ácido sulfúrico compreendendo um sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo;

caracterizado pelo estabelecimento de um diferencial de pressão entre o ponto de remoção do ácido sulfúrico isento de contaminantes da coluna de extracção e o ponto de entrada na primeira fase do dito sistema de ácido sulfúrico

compreendendo um sistema evaporador de efeito múltiplo, sendo o diferencial de pressão suficiente para proporcionar fluxo da dita coluna de extracção para o sistema evaporador de efeito múltiplo sem bombas externas, estabelecendo-se um circuito estanque entre a coluna de extracção e o sistema de concentração para se bloquear uma possível passagem de vapor para o sistema de concentração, utilizando-se vapor sobreaquecido e/ou gases aquecidos tais como ar ou gás inerte para extrairem contaminantes orgânicos e subprodutos de azoto do ácido sulfúrico diluído que são recuperados e enviados para o processo de nitração ácida mista.

2. O processo da reivindicação 1 no qual o diferencial de pressão é alcançado através de meios seleccionados do grupo consistindo de uma diferença de elevação entre a coluna de extracção e o sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo, vácuo a partir do sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo e pressão operatória elevada na coluna de extracção.

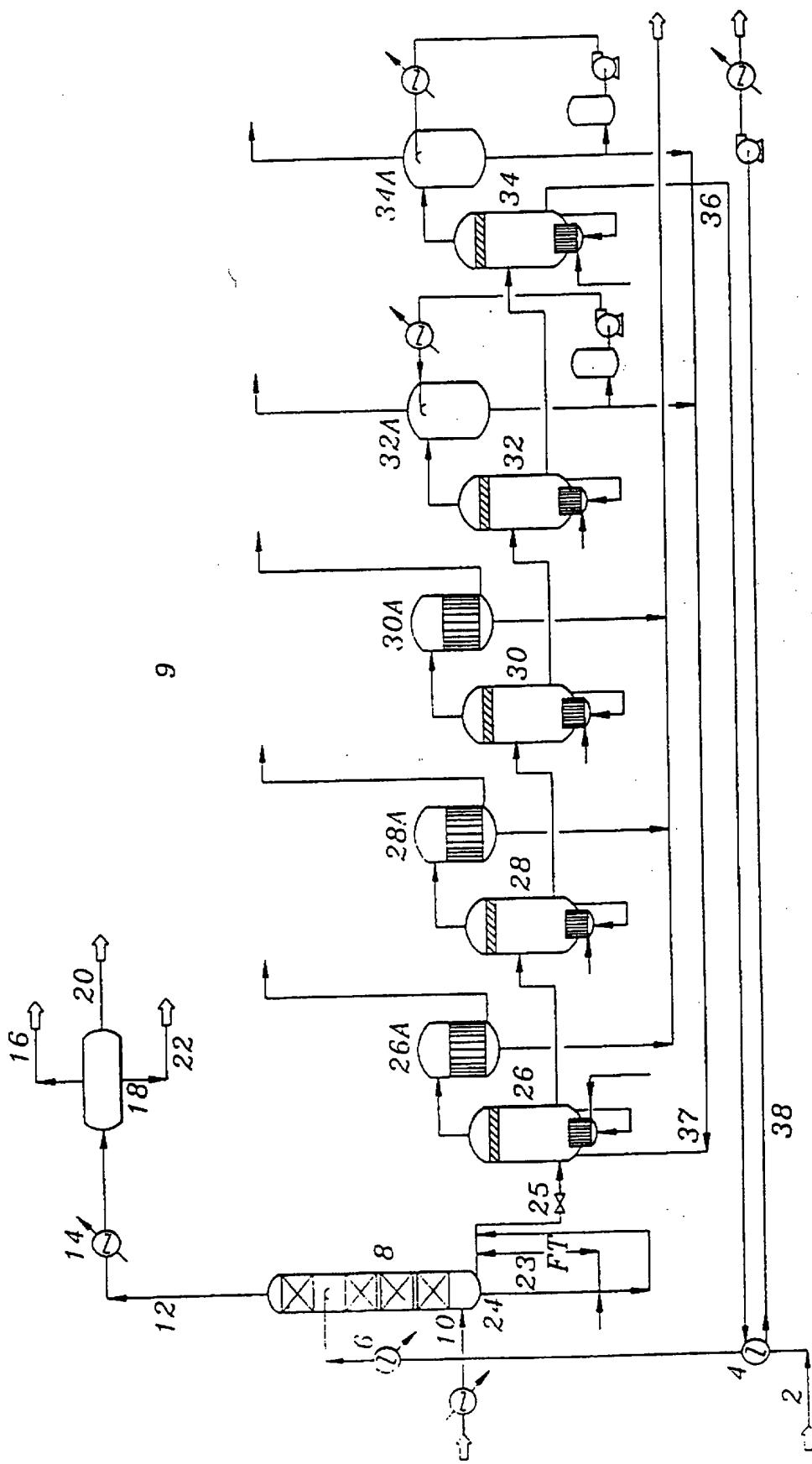
3. O processo da reivindicação 1 no qual a restrição de fluxo é proporcionada entre o dito ponto de remoção e o dito ponto de entrada reduzindo-se assim uma evaporação rápida (*flashing*) do ácido sulfúrico antes da entrada no sistema de concentração de vácuo de efeito múltiplo.

Lisboa, 21 de Setembro de 2000



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA

FIG. 1



1/1