



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

256998

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 7/01,
C 02 F 1/04//
C 07 C 39/14

(22) Přihlášeno 03 03 86

(21) PV 1434-86.0

(40) Zveřejněno 17 09 87

(45) Vydáno 16 01 89

(75)

Autor vynálezu

SCHOLLE STANISLAV ing. CSc., DOLEŽALOVÁ LUDMILA ing.,
ŠOLTA FRANTIŠEK ing., MACHALA MILOSLAV ing., ČEPICKÝ MILOŠ ing.,
LÁSKA JAN ing., SCHOLLE STANISLAV ing. ml., PARDUBICE

(54) Způsob výroby kyseliny chlorovodíkové

Způsob výroby kyseliny chlorovodíkové z odpadních vod z výroby 2-naftolu spočívá v tom, že se z odpadní vody oddestiluje převážná část vody a zahuštěný roztok se následně destiluje v další koloně. Z této kolony odchází roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 15 až 18 % hmotnostních. Destilační kolona může případně být řízena automaticky.

Vynález se týká způsobu výroby technicky čisté kyseliny chlorovodíkové o koncentraci, která se blíží složení azeotropického roztoku (20,2 hmotnostních % kyseliny chlorovodíkové) z odpadních vod při výrobě 2-naftolu.

Počáteční operací výroby 2-naftolu je sulfonace naftalenu kyselinou sírovou. Vzniká převážně kyselina 2-naftalensulfonová, která se pak převádí na málo rozpustný 2-naftalensulfonan sodný. Toto tzv. vysolování se provádí působením siřičitanu sodného nebo chloridu sodného. Působením téměř koncentrovaného roztoku chloridu sodného vzniká sodná sůl organické kyseliny a uvolňuje se kyselina chlorovodíková, takže matečný roztok po oddělení 2-naftalensulfonanu sodného je silně kyselý s obsahem cca 144 kg chlorovodíku v 1 m³. Spojí-li se tento matečný roztok s promývacím roztokem, kterým je zředěný roztok chloridu sodného, získá se kyselá odpadní voda, která odchází z výroby jako obtížný odpad, neboť i po případné neutralizaci kyseliny chlorovodíkové jsou odpadní vody silně znečištěny vzniklým chloridem vápenatým. Odpadní roztok před neutralizací by bylo možno zpracovávat dle dosavadních běžných technologických postupů diskontinuální destilací, při které by se z hlavy kolony nejprve odebírala voda, pak postupně zesilující kyselina chlorovodíková, až by se dosáhlo technicky použitelné koncentrace této kyseliny. Při nízké výtěžnosti chlorovodíku a značné spotřebě tepla by postup opět produkoval kyselou odpadní vodu. Při kontinuální úpravě destilace by bylo nutno nástřik kolony upravit na nejméně příznivé koncentrační podmínky a odtahovat více či méně kyselou odpadní vodu z hlavy kolony.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob výroby kyseliny chlorovodíkové přibližně azeotropického složení o koncentraci nejméně 15 % z odpadních roztoků při výrobě 2-naftolu po izolaci 2-naftalensulfonanu sodného působením chloridu sodného na reakční směs po sulfonaci podle tohoto vynálezu. Podstata spočívá v tom, že se přebytečná voda oddělí na destilační koloně s řízeným teplotním režimem tak, aby z hlavy kolony odcházela vodní pára při teplotě varu vody 100 ± 3 °C a z paty kolony či vařáku nečistý zahuštěný roztok, jsoucí v dynamické rovnováze s parami vody a chlorovodíku přibližně azeotropického složení o teplotě 108 ± 3 °C, načež se v následující destilační koloně oddestiluje kyselina chlorovodíková technické čistoty. Destilační kolona může být automaticky řízena ústředním členem regulátoru, například počítačem.

Současně s destilací kyseliny chlorovodíkové probíhá i částečná hydrolýza v odpadním roztoku přítomných naftalensulfonových kyselin za tvorby naftalenu, který téká s proudem par. Destilující kyselina chlorovodíková se zkondenzuje a naftalen, ztuhlý na chladicích plochách, se občas odstraní, nebo se s výhodou provádí dvojstupňová kondenzace. V prvním chladiči par se udržuje teplota v rozmezí 80 až 100 °C a v následné děliči se pak oddělí kapalný naftalen a kyselina chlorovodíková. Nepatrný zbytek par kondenzuje v dalším chladiči při běžné teplotě. Vyrobená kyselina obsahuje přibližně 17 hmotnostních % chlorovodíku a je velmi čistá v porovnání s kyselinami, odpadajícími z organických chlorací. Neobsahuje tzv. aktivní chlor, který napadá zvláště pryž. Koncentraci této kyseliny je možno dále zvýšit k normované hodnotě 31 hmotnostních %, použije-li se jí ke zkrápění kolon pro adiabatickou absorpci chlorovodíku. Způsobem dle vynálezu se z roztoku po izolaci 2-naftalensulfonanu sodného oddělí podstatná část chlorovodíku, což je významným opatřením z ekologického hlediska. Řízený způsob destilace zaručuje, že hlavu kolony opouští téměř čistá vodní pára, zatímco z roztoku, odtékajícího z paty kolony, lze oddestilovat roztok, blízký se azeotropu. To umožňuje nejen vyrábět kyselinu chlorovodíkovou požadované koncentrace, ale i využít tepla brýdové páry k otopu jiného zařízení, například vakuové odparky, bez mimořádných nároků na korozní odolnost materiálů teplosměnných ploch.

Na obr. 1 je znázorněn diagram typu teplota - koncentrace soustavy chlorovodík - voda pro koncentrační oblast "voda - azeotrop". Složení kapaliny, vroucí při zvolené teplotě (°C), se odečítá na křivce 1 a složení směsi par, která je s touto kapalinou v rovnováze, na křivce 2. Z tohoto diagramu vyplývá, jakým způsobem lze při řízené destilaci odpadních vod obsahujících kyselinu chlorovodíkovou v množství cca 130 g chlorovodíku/l zajistit, aby z hlavy kolony odcházela téměř čistá vodní pára a naopak z paty kolony přepadal do druhé-

ho stupně destilace roztok, jehož destilací se získá kyselina chlorovodíková o složení, blízkém azeotropické směsi. V ustáleném stavu se teplota kolony zvyšuje od hlavy dolů k místu nástřiku úměrně křivce složení parní fáze. Při nedostatečném nástřiku pronikne chlorovodík do kondenzátoru kolony; teplota ve hlavě kolony se zvýší a teplotní spád se upraví až k původní teplotě v místě nástřiku. Při nadměrném nástřiku nastane opačný zjev; při stálé teplotě ve hlavě poklesne teplota u nástřiku. Náhodné změny ve složení nástřiku vedou k trvalému destabilizování naznačených podmínek destilace. Nastalou změnu ve složení nástřiku v prvním či druhém směru indikuje zvýšení či snížení teploty, snímané v jednom či více shodně zvolených bodech v obohacovací (z hlediska vody) části kolony. Tento zjev se využívá k regulaci procesu.

Problém se řeší aplikací ústředního členu regulátoru, s výhodou řídicího počítače. měří se teplota ve hlavě první kolony a v další, níže položené úrovni či úrovních její obohacovací části, dále teploty vroucích roztoků ve vařácích obou kolon a ve hlavě druhé kolony. Programovým řízením nástřiku kyselého odpadního roztoku a otopu vařáku reguluje počítač odhánění vody tak, aby výše naznačené podmínky destilace byly stálé. Teplotní údaje, snímané na kolonách a vařácích obou kolon a ve hlavě druhé kolony. Programovým řízením nástřiku kyselého odpadního roztoku a otopu vařáku reguluje počítač odhánění vody tak, aby výše naznačené podmínky destilace byly stálé. Teplotní údaje, snímané na kolonách a vařácích, se s výhodou měří odporovými teploměry nebo termistory. Tyto hodnoty je možno nahradit i sledováním jiných fyzikálních veličin, zvláště měřením elektrické vodivosti roztoků, či kombinacemi naznačených metod. Uváděné teplotní a koncentrační údaje se vztahují na destilaci při atmosférickém tlaku. Pro bližší objasnění podstaty vynálezu je na obr. 2 znázorněno schéma výroby kyseliny chlorovodíkové, postup je popsán v následujícím příkladu.

P ř í k l a d dle obr. č. 2

Matečný roztok po vysolení 2-naftalensulfonanu sodného se odebírá ze zásobníku 10. Obsahuje cca 144 kg chlorovodíku, 21,4 kg kyseliny sírové, 103,5 kg síranu sodného a 36,5 kg naftalensulfonových kyselin v 1 m³ při měrné hmotnosti 1 155 kg.m⁻³. Zpracovává se cca 2 000 kg/h tohoto roztoku, který se předeheje v kondenzátoru 6 a jako řízený nástřik vstupuje ventilem 3 do kolony 1, spojené s vařákem 2. Činnost kolony 1 je řízena třemi odporovými teploměry. (Pt 100 ohm). Čidlo t_2 (100 °C) ve hlavě je kontrolní, při přestoupení teploty by se zvýšilo zkrápění kolony ventilem 11. Níže položená čidla t_3 (103 °C) a t_4 (105 °C) jsou hlavní měřicí body regulace. Ve vařáku 2 se udržuje teplota t_1 (112 °C). Tepla brýdové páry z kolony 1 je možno využít ve vakuové odparce 13 pro jiné výroby.

Z paty kolony 1 přepadá do vařáku 4 samospádem 1 580 kg/h zahuštěného roztoku, z toho 248 kg/h vody a doprovázejících organických látek. Teplota t_5 (115 °C) je omezena pěněním roztoku. Kolonou 5, jejímž účelem je zachycování kapének a organických nečistot, stoupá pára o složení, blízkém azeotropu. Teplotní čidlo t_6 (107 °C) ve hlavě kolony je kontrolní; při nižší teplotě se ventil 12 uzavře a kondenzát se vrací do kolony 1 nebo do zásobníku 10. Páry kondenzují v chladiči 6 a v dalším výměníku 7 o regulované teplotě nad 80 °C dle čidla t_7 ; teplo lze rekuperovat. Kondenzáty se spojují v teplé děliči 8, kde se oddělí naftalen. Po dochlazení v chladiči 9 stéká do expedičního zásobníku 1 090 kg/h kyseliny chlorovodíkové; z toho 190 kg/h chlorovodíku a 900 kg/h vody.

Regulace je zajišťována řídicím mikropočítačovým systémem, který odečítá údaje teploměrů v kolonách a vařácích a ovládá svými výstupy regulační ventily. Všechny potřebné údaje o probíhající destilaci jsou zobrazovány na displeji; zásah přes operátorskou klávesnici je možný. Řídicí mikropočítačový systém je vybaven časovými obvody pro operační systém reálného času, pod nímž pracuje algoritmus řízení destilace dle vývojového diagramu obr. 3.

Zkratky:

- D_i dopravní zpoždění odezvy i-tého čidla (s)
- t_i měřená teplota i-tého čidla (°C)

T_i požadovaná hodnota, korespondující t_i ($^{\circ}\text{C}$)
 Q_j příkon tepla do j-tého vařáku (W)
 V_k ovládané ventily a stupeň otevření k-tého ventilu, určující průtok příslušného média ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

Indexy:

O; H; L hodnota: výchozí; vyšší; nižší

U rozhodovací značky: +/- podmínka je/není splněna

U ventilů: = 1/0 je otevřen/uzavřen

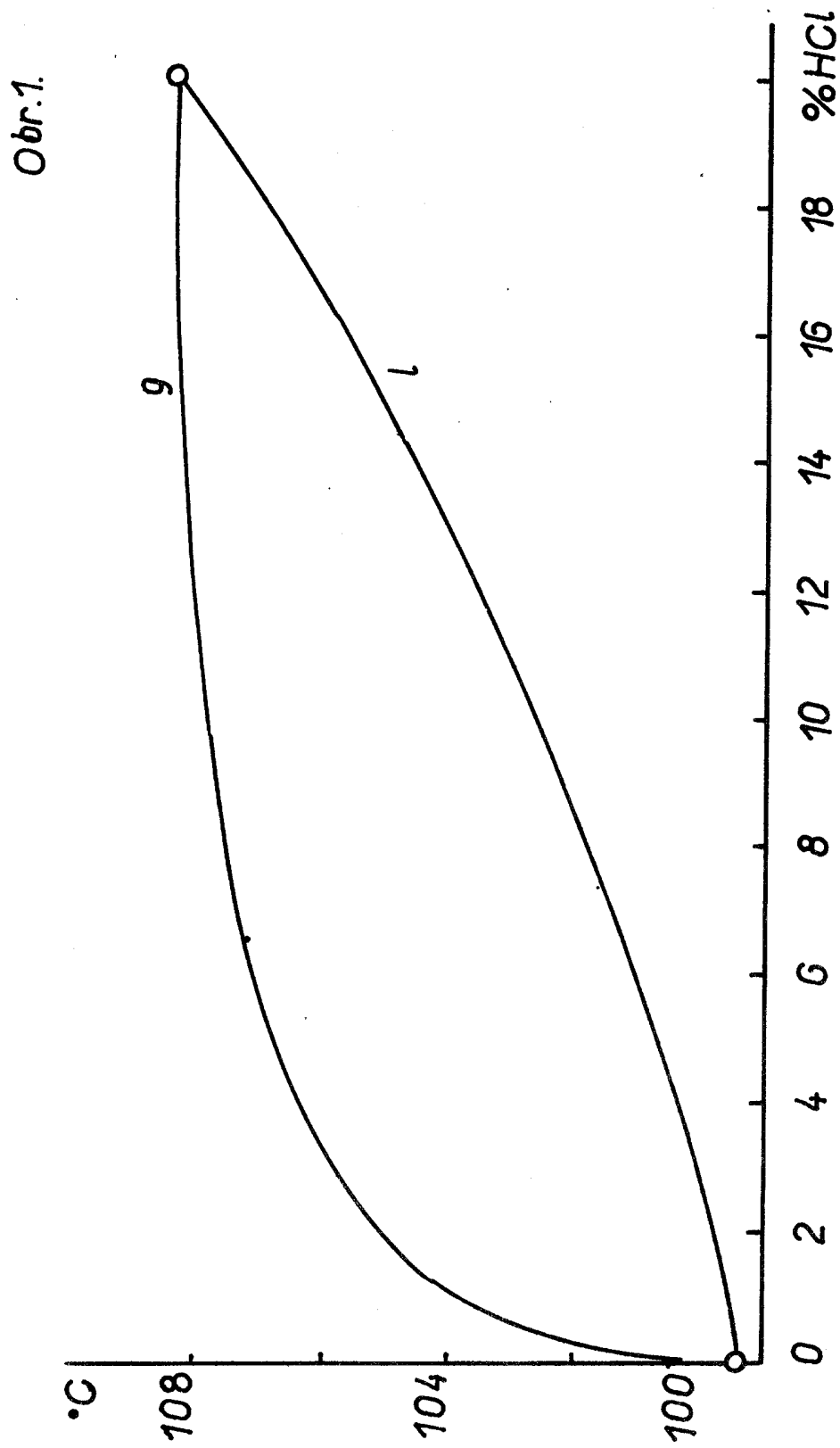
Přesné hodnoty jednotlivých teplot se nastaví při záběhu aparatury. Kriteériem regulace je dodržení požadovaných hodnot t_3 a t_4 a zvýšení refluxního poměru první kolony, pokud t_2 v mezích přesnosti měření překračuje teplotu varu vody, při co největším plynulém nástřiku zpracovávaného roztoku do první kolony, resp. jejího vařáku.

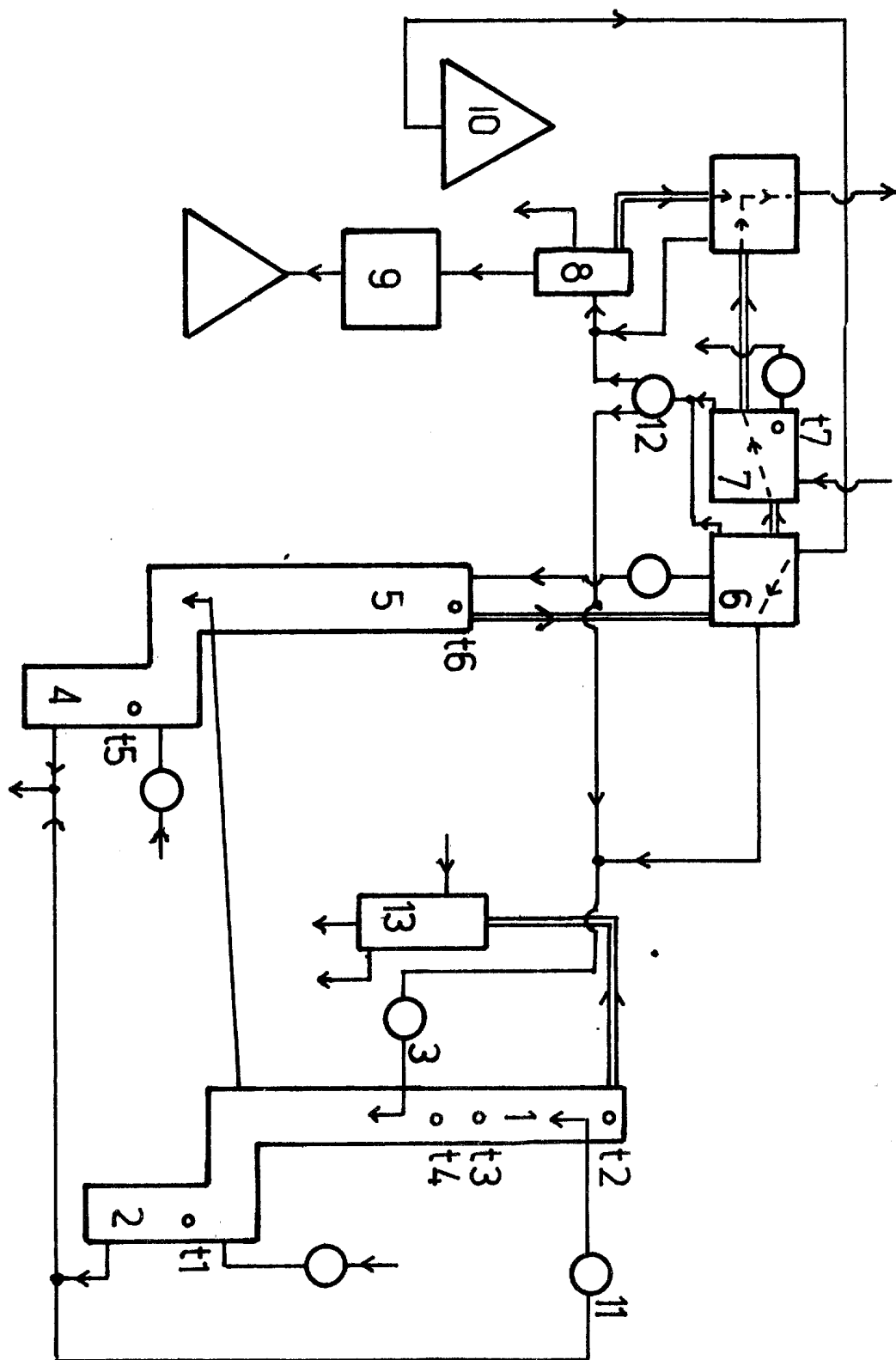
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby kyseliny chlorovodíkové technické čistoty přibližně azeotropického složení, z odpadních roztoků při výrobě 2-naftolu po izolaci 2-naftalensulfonanu sodného působením chloridu sodného na reakční směs po sulfonaci vyznačující se tím, že se přebytečná voda oddělí na destilační koloně se řízeným teplotním režimem tak, aby z hlavy kolony odcházela vodní pára při teplotě varu vody 100 ± 3 $^{\circ}\text{C}$ a z paty kolony či vařáku nečistý zahuštěný roztok, který je v dynamické rovnováze s parami vody a chlorovodíku o teplotě 108 ± 3 $^{\circ}\text{C}$, načež se z něj v následující destilační koloně oddestiluje kyselina chlorovodíková.

3 výkresy

256998





Obr. 2.

Obr.3.

