

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁶
C01B 17/88

(45) 공고일자 2005년04월22일
(11) 등록번호 10-0484697
(24) 등록일자 2005년04월13일

(21) 출원번호	10-1999-7003184	(65) 공개번호	10-2000-0049104
(22) 출원일자	1999년04월13일	(43) 공개일자	2000년07월25일
번역문 제출일자	1999년04월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/005380	(87) 국제공개번호	WO 1998/16464
국제출원일자	1997년10월01일	국제공개일자	1998년04월23일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 미국, 인도네시아, 가나, 세르비아 앤 몬테네그로, 시에라리온, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 19642328.7 1996년10월14일 독일(DE)

(73) 특허권자 바이엘 악티엔게젤샤프트
독일 데-51368 레버쿠젠

(72) 발명자 베크하우스,하이코
독일데-51381레버쿠젠아우프템헤르베르크7

뮌니히,위르겐
독일데-41564카르스트도르트문데르스트라췌27

로렌츠,볼프강
독일데-41540도르마겐지크스트라췌17

슈마허,칼
독일데-51381레버쿠젠암하이트캄프76

(74) 대리인 장수길
김영

심사관 : 강형석

(54) 폐황산의 농축 방법

요약

본 발명은 폐황산, 특히 황산의 존재 하에서 질산에 의한 탄화수소의 니트로화 중에 발생하는 황산의 농축 방법에 관한 것으로, 여기서 농축은 다단계로 수행된다.

색인어

폐황산 농축, 증발기, 저부 생성물, 가스상, 수성상

명세서

본 발명은 폐황산, 특히 황산의 존재 하에서 질산에 의한 탄화수소의 니트로화 중에 발생하는 황산의 농축 방법에 관한 것으로, 여기서 일단계 또는 다단계 농축이 진공 하에서 수행된다.

이와 관련해서, 황산이 제조시에 제조비용의 많은 부분을 구성하므로, 질산화 생성물의 제조 중 발생하는 폐황산의 처분 또는 재사용이 중요하다. 다른 고려 사항 중에, 황산을 함께 사용할 필요가 없는 방법에 대한 시도가 있어 왔다(문헌[Kirk-Othmer, Encycl. Chem. Tech., 3rd Edition 1981, Volume 15, pages 928-929] 참조).

폐황산의 농축을 위해 가장 널리 사용되는 방법은 소위 폴링(Pauling)법[Bodenbrenner, von Plessen, Vollmueller, Dechema-Monogr. 86(1980), 197]이다. 이 방법에서 비교적 순수한 96황산이 회수될 수 있다. 이 방법의 단점은 고비용의 일정 투자비 및 가동비이다. 더욱이, SO₂ 및 NO_x 부산물은 유기 화합물 부분의 산화에 의한 분해에 의해 형성된다.

대부분의 폐황산 진공 농축 방법에서, 증기는 또한 다른 화합물 이외에 상당량의 황산을 함유한다. 분리를 위한 증류 단계의 설정에도 불구하고, 황산이 농축물에 혼입되고 재발현되어, 액상 폐수가 된다.

지금까지 이들 문제점을 피하는 것은 기술 및 경제적으로 대단히 비용이 많이 드는 것으로 입증되었다. 미국 특허 제4 409 064호에 따르면, 폐황산의 농축 중에 수막이 패킹 (packing) 위에 유지되고 증기로부터 황산을 세척해 내기 위해 상당량의 물이 분배기에 분무된다.

즉, 본 발명의 목적은 황산 함유 증기로부터 가능한 한 완전히 황산을 회수하는 기술적으로 간단한 방법을 제공하는 것으로, 이 방법에 의해 황산이 황산 농축을 위해 회수될 수 있다.

놀랍게도 본 발명에 따른 방법에 의해, 황산 농축 중의 증기를 소량의 물, 농축물 또는 묽은 황산으로 세척함으로써 이 목적을 달성할 수 있었다.

본 발명은

- 증발기에 폐황산을 공급하고,
- 대기압 미만의 압력 하에서 물을 증발시키고, 수증기가 첨가되고 황산을 추가로 함유하는 가스상을 형성하며, 농축된 저부 생성물을 형성하기에 충분한 온도로 상기 폐황산을 가열하고,
- 저부 생성물 위의 가스상을 수성상(여기서, 수성상은 증기 1000 kg/시간 당 10 내지 1000 kg/시간, 가장 바람직하게는 40 내지 150 kg/시간의 양으로 공급된다)과 접촉시켜서, 가스상에 함유된 황산을 수성상에 흡수시켜 황산이 거의 없는 가스상을 얻고,
- 황산을 함유한 수성상을 저부 상에 장착된 디미스터(demister) 상에 형성된 액적 형태로 저부로 반송시키는 것을 특징으로 하는 폐황산의 농축 방법에 관한 것이다.

물, 70 중량% 이하, 가장 바람직하게는 2 내지 20 중량% 농도의 농축물 또는 묽은 황산이 수성상으로 바람직하게 사용된다.

바람직하게는 50 내지 90 중량, 가장 바람직하게는 65 내지 85 중량농도의 황산이 본 발명에 따른 방법에서 70 내지 97 중량, 보다 바람직하게는 80 내지 92 중량, 가장 바람직하게는 88 내지 92 중량의 농도로 농축된다.

폐황산 농축물은 또한 정제 단계에서 산 스트립핑제와 혼합될 수 있다.

수성상은 바람직하게는 증기와 병류(並流)로 저부 생성물 위 및 디미스터 아래의 증기 스트림 내로 주입된다.

그러나, 수성상은 또한 증기(가스상)과 역류로 저부 생성물 위의 증기 스트림 내로 주입될 수 있고, 여기서 주입은 디미스터 위 또는 아래에서 수행될 수 있다.

이 방법은 바람직하게는 5 내지 950 mbar, 가장 바람직하게는 30 내지 400 mbar의 대기압 미만의 압력에서 수행된다.

디미스터는 바람직하게는 편성물, 브레이딩, 제직물 또는 패킹으로 이루어지고, 바람직하게는 두께가 1 내지 100 cm, 가장 바람직하게는 3 내지 35 cm이다.

가스상(증기)은 바람직하게는 수성상, 바람직하게는 물로 세척되어, 황산을 함유한 수성상이 저부(농축 황산)로 자유롭게 유입된다.

예를 들면, 800 내지 20 mbar 압력에서 농축 단계로부터의 증기가 칼럼 상부에서 소량의 물로 세척되고, 그 결과 150 내지 190 °C의 온도인 증기가 약 120 °C로 냉각되었다. 즉, 압력에 좌우되는 바, 1000 kg/시간의 증기 유량에서, 예를 들면 400 mbar의 대기압 미만의 압력에서 증기로부터 황산을 제거하기 위해서는 30 °C에서 물 약 55 kg/시간이 필요하고, 100 mbar의 대기압 미만의 압력에서는 30 °C에서 물 약 85 kg/시간이 필요하고, 30 mbar의 대기압 미만의 압력에서는 30 °C에서 물 약 110 kg/시간이 필요하였다. 황산을 함유한 유출된 물은 황산 농도가 약 75 중량%였다. 폐황산은 이 과정 중에 78 중량% 내지 92 중량%로 농축되었다. 증기로부터의 농축물은 각각 세척된 경우와 세척되지 않은 경우에 황산을 다음의 농도로 함유하였다.

	세척하지 않음	세척함
400 mbar에서	H ₂ SO ₄ 2000 ppm	H ₂ SO ₄ 100 ppm
100 mbar에서	H ₂ SO ₄ 25,000 ppm	H ₂ SO ₄ 500 ppm
30 mbar에서	H ₂ SO ₄ 85,000 ppm	H ₂ SO ₄ 1500 ppm

(57) 청구의 범위

청구항 1.

- 증발기에 폐황산을 공급하고,
- 대기압 미만의 압력 하에서 물을 증발시키고, 수증기가 첨가되고 황산을 추가로 함유하는 가스상을 형성하며, 농축된 저부 생성물을 형성하기에 충분한 온도로 상기 폐황산을 가열하고,
- 저부 생성물 위의 가스상을 증기 1000 kg/시간 당 10 내지 1000 kg/시간의 양으로 공급되는 수성상과 접촉시켜서, 가스상에 함유된 황산을 수성상에 흡수시켜 황산이 거의 없는 가스상을 얻고,
- 황산을 함유한 수성상을 저부 상에 장착된 디미스터(demister) 상에 형성된 액적 형태로 저부로 반송시키는 것을 특징으로 하는 폐황산의 농축 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 대기압 미만의 압력이 5 내지 950 mbar로 설정되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 수성상이 가스상과 병류(並流)로 디미스터 아래의 가스상으로 주입되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 디미스터는 두께가 1 내지 100 cm이고, 편성물, 브레이딩, 제직물 또는 패킹으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 사용된 폐황산의 초기 농도가 50 내지 90 중량%인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 폐황산이 70 내지 97 중량%로 농축되는 것을 특징으로 하는 방법.