

FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

274 248

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁵
C 01 B 17/94

(21) PV 2350-89.I
(22) Přihlášeno 17 04 89

(40) Zveřejněno 14 03 90
(45) Vydáno 08 07 92

(75) Autor vynálezu

GLATZ KAREL ing., HUBAČ JAROMÍR ing., OSTRAVA,
KLIMSZA EMIL ing., HAVÍŘOV, LUBOJACKÝ JAROMÍR
ing., JISTEBNÍK, OLSCHAK TEOBALD ing., ŠPIČÁK
FRANTIŠEK ing., ZICHA SVATOSLAV ing., OSTRAVA,
PROCHÁZKA JAROSLAV doc. ing. DrSc.,
HEYBERGER ALEŠ ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob využití odpadní kyseliny sírové
z nitrací aromatických látek při výrobě
koncentrované kyseliny sírové

(57)

Odpadní kyselina se uvádí do inten-
zivního protiproudého styku s původním
aromatickým uhlovodíkem za pomoci vibrací,
načež se mísí ve výrobě kontaktní kyseliny
sírové s kyselinou sírovou používanou pro
absorpci oxidu sírového anebo s koncentro-
vanou kyselinou sírovou jdoucí na expedici.

odstranění větší části rozpouštěných nebo stržených nitroderivátů aromatických látek jednorázovým kontaktem odpadní kyseliny sírové s původním aromatickým uhlovodíkem a odstranění původního aromatického uhlovodíku, rozpouštěného nebo rozptýleného v odpadní kyselině sírové kontaktováním s dusíkem.

Takto upravená odpadní kyselina sírová obsahuje však ještě nepřijatelně vysokou koncentraci nitroderivátů aromatických látek (např. v případě nitrace benzenu až 500 mg/l). Snížení této koncentrace až o dva řády se překvapivě podařilo intenzivním protiproudým stykem s původním aromatickým uhlovodíkem pomocí vibrací. Je také možno jednorázový kontakt s původním aromatickým uhlovodíkem vyloučit. Získaná zředěná kyselina sírová je tak čistá, že ji lze podle vynálezu použít ve výrobě kontaktní kyseliny sírové náhradou za technologickou vodu. K protiproudému kontaktování za použití vibrací lze použít některý z vibračních patrových extraktorů podle autorského osvědčení č. 106 313, č. 132 022 nebo č. 139 895.

Při výrobě kontaktní kyseliny sírové se plynný oxid sírový, zředěný inertními plyny, uvádí do protiproudého kontaktu s cirkulující kyselinou sírovou. Podle dosavadního způsobu se část cirkulující kyseliny, úměrná množství pohlceného oxidu sírového, z okruhu odtahuje a místo ní se přivádí technologická voda získaná úpravou vody z přírodních zdrojů. Využívá se i parního kondenzátu. Kyselina sírová odebraná z absorpčního okruhu se před expedicí ještě ředí technologickou vodou na konečnou koncentraci. Z okruhu se také část kyseliny sírové odebírá k předsoušení vzduchu pro spalování síry a katalytickou oxidaci oxidu siřičitého. Z předsoušení se kyselina sírová vrací zpět do absorpčního okruhu. Podle předloženého vynálezu lze technologickou vodu nahradit částečně nebo úplně vyčištěnou odpadní kyselinou sírovou z nitrace aromatických látek.

Proti dosavadním způsobům využití odpadní kyseliny sírové z nitrace aromatických látek má způsob podle vynálezu řadu výhod. Předně vylučuje spotřebu energie na zahušťování odpadní kyseliny. Dále spoří technologickou vodu ve výrobě kyseliny sírové. Zvláště výhodná situace vzniká, pokud provoz pro výrobu nitroaromatů v sousedství výroby kyseliny sírové, neboť odpadají náklady na transport odpadní kyseliny sírové. Navržený způsob je také ekologicky velmi příznivý.

Částečnou nebo úplnou náhradu technologické vody vyčištěnou odpadní kyselinou sírovou lze provést v běžném zařízení pro absorpci oxidu sírového a sušení vzduchu pro výrobu oxidu sírového propojením, které je znázorněno na výkresech, z nich znázorňuje obr. 1 uspořádání, ve kterém lze vyrábět pouze kyselinu sírovou obsahující zbytkové nečistoty z vyčištěné odpadní kyseliny sírové, obr. 2 uspořádání, které umožňuje vyrábět vedle sebe čistou kyselinu sírovou za použití pouze technologické vody a kyselinu sírovou obsahující malé množství zbytkových nečistot z odpadní kyseliny sírové.

Na obr. 1 se do absorpční věže 1 přivádí kontaktní plyn 14 a absorpční kyselina. Vzniklá koncentrovaná kyselina se ve směšováku 3 naředí vyčištěnou odpadní kyselinou 13, případně i zčásti technologickou vodou 12. Po ochlazení v chladičích 5 stéká kyselina do předlohy 7, odkud je čerpadlem 10 čerpána zčásti zpět do absorpční věže 1, zčásti do expedičního směšováku 9, kde se její koncentrace upraví na žádanou hodnotu přidávkem odpadní kyseliny 13 a z části do sušicího směšováku 4. Vzduch 15 je sušen v sušicí věži 2 sušicí kyselinou, která odtéká do směšováku 4, v něm je její koncentrace případně upravena přidávkem technologické vody 12. Po ochlazení v chladičích 6 stéká do předlohy 8, odkud je čerpadlem 11 vrácena zčásti zpět do sušicí věže 2, zčásti do absorpčního směšováku 3 a zčásti odtahována pro expedici.

Na obr. 2 se kontaktní plyn 19 vede podle požadavku výroby do 1. absorpční věže 1 a do 2. absorpční věže 2 rozvětveným potrubím. Regulace množství vstupujícího plynu do jednotlivých absorpčních věží je prováděna klapami na vstupu do věže.

Zabsorbovaný plyn z 1. absorpční věže 1 je veden do vstupu absorpční věže 2.

Absorpční kyselina stéká z věže 1 do směšovacího 3, kde se její koncentrace upraví přidávkou technologické vody 17. Po ochlazení v chladičích 5 stéká do předlohy 7. Odtud je čerpadlem 9 čerpána zčásti zpět do absorpční věže 1, zčásti do směšovacího 13 sušicího okruhu.

Absorpční kyselina stéká z věže 2 do směšovacího 4, kde je její koncentrace upravená přidávkou odpadní kyseliny 18. Po ochlazení v chladičích 6 stéká do předlohy 8, odkud je čerpadlem 10 čerpána zčásti do absorpční věže 2 a zčásti do směšovacího 11. Ve směšovacího 11 se přidávkou odpadní kyseliny 18 upraví její koncentrace na požadovanou hodnotu. Takto připravená kyselina obsahuje zbarvující nečistoty.

Zcela čistá kyselina se získává v sušicím okruhu. Vzduch 20 je veden do sušicí věže 12. Sušicí kyselina stéká do směšovacího 13, kde se mísí s kyselinou z 1. absorpční věže a její koncentrace je upravována přidávkou technologické vody 17. Po ochlazení v chladičích 14 přepadá kyselina do předlohy 15. Odtud je čerpadlem 16 čerpána zčásti zpět do 1. absorpčního směšovacího 3, zčásti do sušicí věže 12 a zčásti odtahována pro expedici.

Výhody způsobu podle vynálezu jsou zřejmé z následujících příkladů, které se týkají:

1. Odstraňování nečistot z odpadní kyseliny sírové z výroby nitrobenzenu.
2. Částečné nahrazení technologické vody ve výrobě kontaktní kyseliny sírové vyčištěnou odpadní kyselinou sírovou z výroby nitrobenzenu.
3. Částečné nahrazení technologické vody ve výrobě slabě znečištěné kyseliny sírové vyčištěnou odpadní kyselinou sírovou z výroby nitrobenzenu a současná výroba čisté kyseliny sírové za použití pouze technologické vody.

Příklad 1

Odpadní kyselina z nitrace benzenu, obsahující 70,98 % H_2SO_4 , 0,11 % HNO_3 , 0,04 % HNO_2 , 0,07 % benzenu a 0,02 % nitrobenzenu, je v množství 9,58 t/h kontinuálně vedena do míchané nádoby - extraktoru, kde se k ní přidává 4,66 t/h benzenu. Vzniklá směs má středí dobu zdržení v extraktoru 10 minut a potom je vedena do separátoru, kde se rozdělí na kyselinovou fázi, obsahující 71,02 % H_2SO_4 , 0,04 % HNO_3 , 0,04 % HNO_2 , 0,08 % benzenu a 0,0005 % nitrobenzenu a organickou fázi, obsahující benzen a 0,55 % nitrobenzenu. Kyselinová fáze je vedena do uvolňovací nádrže, kde je ze tlaku 47 kPa vystřipována suchým dusíkem, takže získaná kyselina má složení: 71,03 % H_2SO_4 , 0,04 % HNO_3 , 0,04 % HNO_2 , 0,08 % benzenu a 0,0005 % nitrobenzenu. Tato kyselina je vedena do denitrační nádoby, míchané dusíkem, a na každou tunu této kyseliny je přidáno 0,83 kg močoviny. Nádrž je promíchávána a vždy za 4 hodiny je z ní odebrán vzorek. Po zastavení úbytku HNO_2 a HNO_3 (zbytkové koncentrace okolo 0,01 %) se míchání přerušuje a kyselina se z denitrační nádrže odčerpá do výrobní kyseliny sírové koncentrované. Takto upravená kyselina neobsahuje prakticky žádný benzen.

Příklad 2

Do absorpční věže je spodem přiváděn kontaktní plyn o složení 8,05 % obj. SO_3 , 0,11 % obj. SO_2 , 84,48 % obj. H_2 a 7,36 % obj. O_2 a v množství 36 435 Nm^3/h . Z hlavy věže odchází do komína výrobní odplyn v množství 33 500 Nm^3/h a o složení 8,00 % O_2 , 0,12 % SO_2 , 0,003 % SO_3 a 91,877 % N_2 .

Na hlavu kolony je přiváděna absorpční kyselina sírová o koncentraci 98,4 % H_2SO_4 a v množství 442 256 kg/h.

Z paty absorpční kolony je odtahována kyselina sírová o koncentraci 98,9 % H_2SO_4 , v množství 452 736 kg/h do směšováku, kde se kontinuálně mísí s kyselinou sírovou, vyčištěnou extrakcí, o koncentraci 71,0 % H_2SO_4 , která je do směšováku přiváděna v množství 8 262 kg/h. Takto upravená kyselina je odtahována přes chladič do zásobníku v množství 460 998 kg a koncentraci 98,4 %. Ze zásobníku je v množství 442 256 kg/h čerpána zpět do absorpční kolony, zbývající množství 18 742 kg/h je buď odtahováno do směšováku 2, kde je její koncentrace upravena na 96,0 % přidávkem další 71%-ní H_2SO_4 , nebo je odtahována do směšovače sušicího okruhu 4.

Do sušicí věže je přiváděno 38 570 Nm^3/h vzduchu, který obsahuje 536,8 kg H_2O . Na hlavu sušicí věže je přiváděna H_2SO_4 o koncentraci 93,0 % v množství 165 871,2 kg/h. Z paty věže odtéká 166 408 kg/h kyseliny sírové o koncentraci 92,7 %, která se ve směšováku mísí s 18 742 kg/h H_2SO_4 o koncentraci 98,4 % a s 545 kg/h vody, takže vzniká 185 695 kg/h H_2SO_4 o koncentraci 93,0 %. I zde lze nahradit vodu 71 % H_2SO_4 , které se potom převádí 1 879 kg/h a vzniká potom 187 029 kg/h kyseliny sírové o koncentraci 93,0 %.

Tato kyselina je v množství 165 871,2 kg/h vedena zpět do sušicí věže, zbytek 21 157,8 kg/h, je odtahována do expedičního zásobníku (v případě přidávání vody je toto množství nižší, 19 823,8 kg/h).

Příklad 3

Na absorpční věže je přiváděn kontaktní plyn o složení 8,05 % SO_3 , 0,11 % obj. SO_2 , 84,48 % obj. N_2 a 7,36 % obj. O_2 v množství 36 435 $Nm^3 \cdot h^{-1}$.

Do 1. absorpční věže 1 je přiváděno 70 % obj. průtoku kontaktního plynu. Na hlavu kolony je vstřikována kyselina sírová o koncentraci 98,4 % hmot. H_2SO_4 v množství 442 256 $kg \cdot h^{-1}$. Z paty absorpční kolony je odtahována kyselina sírová o koncentraci 98,8 % hmot. H_2SO_4 v množství 449 595 $kg \cdot h^{-1}$ do směšováku 2, kde se její koncentrace upraví přidávkem 1 678 $kg \cdot h^{-1}$ vody. Takto upravená kyselina je ochlazována v chladiči 5 a přes předlohu 7 je pomocí čerpadla 9 čerpána na hlavu kolony a přebytek kyseliny v množství 9 017 $kg \cdot h^{-1}$ o koncentraci 98,4 % hmot. H_2SO_4 je odčerpáván do sušicího směšováku 13.

Do 2. absorpční věže 2 je přiváděno 30 % obj. průtoku kontaktního plynu. Na hlavu kolony vstřikovaná kyselina sírová o koncentraci 98,4 % H_2SO_4 v množství 442 256 $kg \cdot h^{-1}$. Z paty absorpční kolony je odtahována kyselina sírová o koncentraci 98,57 % hmot. H_2SO_4 v množství 445 399 $kg \cdot h^{-1}$ do směšováku 4, kde se její koncentrace kontinuálně upravuje přidávkem 71%-ní odpadní kyseliny v množství 2 476 $kg \cdot h^{-1}$. Tím vznikne 447 875 $kg \cdot h^{-1}$ kyseliny sírové o koncentraci 98,4 % hmot. H_2SO_4 . Po ochlazení v chladiči 6 se z předlohy 8 pomocí čerpadla 10 čerpá kyselina zpět na hlavu absorpční kolony 2 a přebytek 5 619 $kg \cdot h^{-1}$ do směšováku 11, kde se přidávkem další 71%-ní kyseliny sírové upraví koncentrace na 96 % hmot. H_2SO_4 .

Do sušicí věže 12 je přiváděn vzduch 20 v množství 38 570 $Nm^3 \cdot h^{-1}$. Přiváděný vzduch obsahuje 537 kg H_2O . Na hlavu kolony je přiváděna kyselina sírová o koncentraci 93,0 % hmot. H_2SO_4 v množství 165 871 $kg \cdot h^{-1}$. Z paty věže odtéká kyselina sírová v množství 166 408 $kg \cdot h^{-1}$ a koncentraci 92,7 % hmot. H_2SO_4 do směšovače 13, kde se smísí s kyselinou sírovou, odtahovanou z 1. absorpční věže 1 v množství 9 017 $kg \cdot h^{-1}$ a koncentraci 98,4 % hmot. H_2SO_4 . Tak vznikne ve směšovači 175 425 $kg \cdot h^{-1}$ kyseliny sírové o koncentraci 93,0 % hmot. H_2SO_4 . Po ochlazení ve chladičích 14 se přes předlohu pomocí čerpadla 16 odčerpává kyselina sírová na hlavu kolony 12 a přebytek v množství 9 544 $kg \cdot h^{-1}$ a koncentraci 93 % hmot. H_2SO_4 na

expedici.

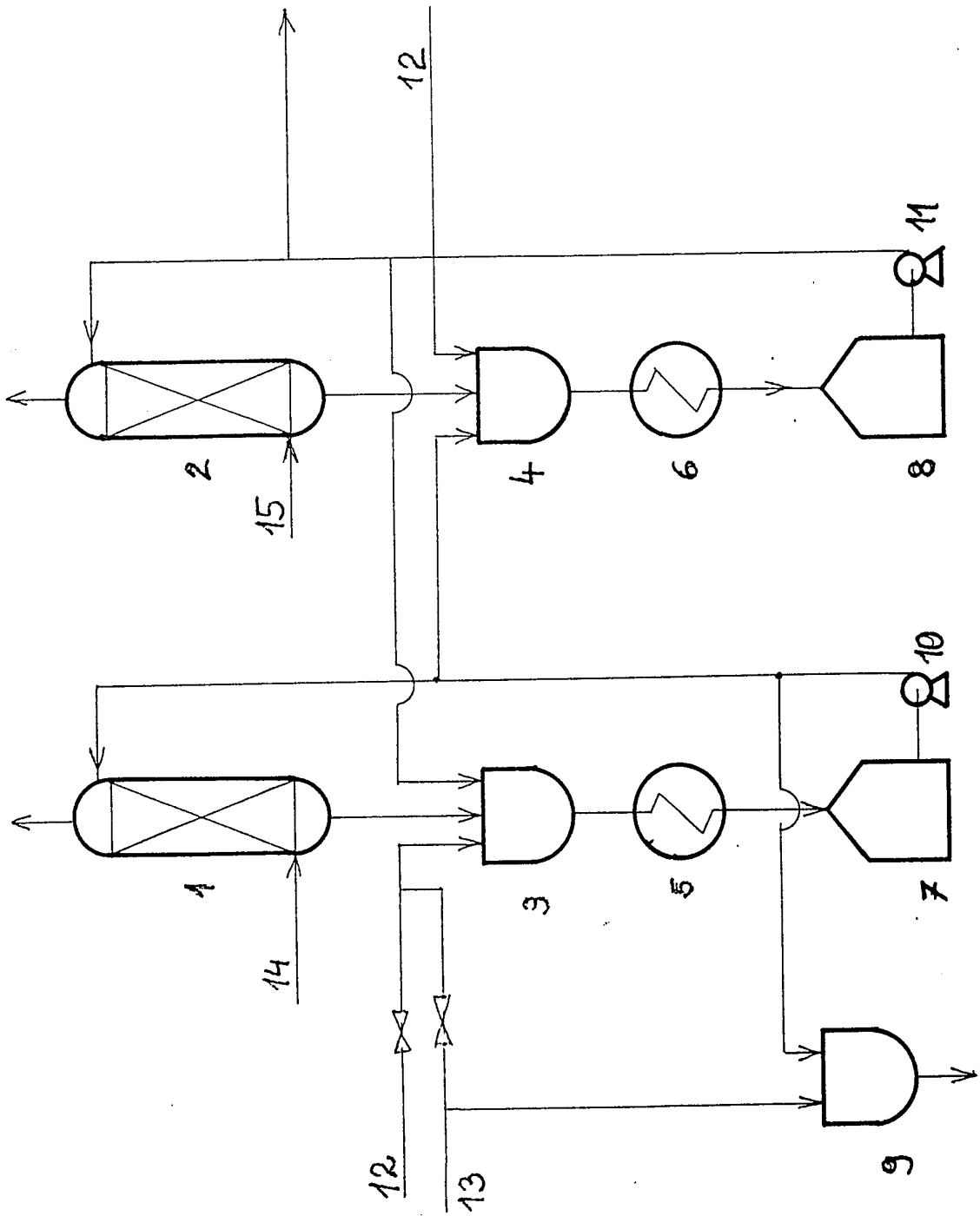
Z absorpční věže 2 vystupuje do komína odplyn v množství $33\,500 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ o složení 8,00 % O_2 , 0,12 % SO_2 , 0,003 % SO_3 a 91,87 % N_2 .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob využití odpadní kyseliny sírové z nitrací aromatických látek při výrobě koncentrované kyseliny sírové, při kterém se odpadní kyselina sírová předběžně vyčistí, vyznačují se tím, že odpadní kyselina sírová uvádí do intenzivního protiproudého styku s původním aromatickým uhlovodíkem pomocí vibrací, načež se mísí ve výrobě kontaktní kyseliny sírové s kyselinou sírovou používanou pro absorpci oxidu sírového anebo s koncentrovanou kyselinou sírovou jdoucí na expedici.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se protiproudý styk odpadní kyseliny sírové s původním aromatickým uhlovodíkem pomocí vibrací provádí při teplotě 35 až 50 °C, s výhodou při teplotě 40 až 45 °C.
3. Způsob podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že při protiproudém styku odpadní kyseliny sírové s původním aromatickým uhlovodíkem pomocí vibrací je poměr objemových průtoků odpadní kyseliny sírové a původního aromatického uhlovodíku 1 : 2, s výhodou 1,5 : 1,7.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že původním aromatickým uhlovodíkem je benzen, toluen nebo xylen.

2 výkresy

Obr. 1



Obr. 2

