硫酸延伸产品介绍

天门福临科技股份有限公司　刘运成

目 录

- 1、产业背景
- 2、应用简介
- 3、日化产品
- 4、食品原材料
- 5、染料磺化工段
- 6、高纯硫酸工艺说明
- 7、硝化产品安全生产替代
- 8、硫磺制酸中熔硫残渣的利用
- 9、其他产品（硫酸镁、硫酸铝）说明

01　产业背景

硫酸是重要的基本化工原料，是世界上生产量最大的基础化工产品之一，三酸两碱，工业的源头。

硫酸主要用于磷复肥生产，其总量约占硫酸总需求量的65%以上。随着国家实施化肥零增长政策，硫酸在化肥上的应用会有所减少。硫酸用于有色冶炼、石油化工、纺织印染、国防军工以及农药、医药、制革、炼焦、钢铁等工业部门，用途广泛。成为工业之母。下文主要介绍在精细化工产品方面的应用。

02 应用简介

1、日化应用：12烷基苯磺酸，洗衣（液）粉活性成分。脂肪醇硫酸钠，洗发膏活性成分。羟乙基纤维素等，保湿增稠成分。

2、食品应用：氨基磺酸，安赛蜜的主要原料。安赛蜜和麦芽酚是食品香甜伴侣。（氨基磺酸作清洗缓冲剂，老工艺、新用途）

3、染料前端：H酸：D酸系列染料系列产品的初级反应----磺化反应。

4、电子化学品硫酸：CP级（化学纯）AR级（C_7线路板使用）GR级（C_9晶园、太阳能）超纯硫酸(C_{12}）芯片刻蚀液卡脖子产品。

5、硝化反应：亚硝基硫酸是硝化反应的安全替代品。

6、硫磺重复利用：硫磺制酸中熔硫残渣的回收利用。

7、其他简单产品简介。

国家知识产权局

430072

发文日：2021年03月24日

申请号或专利号：202110313951.4　　发文序号：202103240038844O

专利申请受理通知书

申请号：202110313951.4

申请日：2021年03月24日

申请人：武汉科技大学

发明创造名称：一种热浓酸法制备高纯硫酸工艺

经核实，国家知识产权局确认收到文件如下：

专利代理委托书 每份页数:2页 文件份数:1份

说明书 每份页数:7页 文件份数:1份

说明书摘要 每份页数:1页 文件份数:1份

权利要求书 每份页数:2页 文件份数:1份 权利要求项数：10项

实质审查请求书 每份页数:1页 文件份数:1份

发明专利请求书 每份页数:3页 文件份数:1份

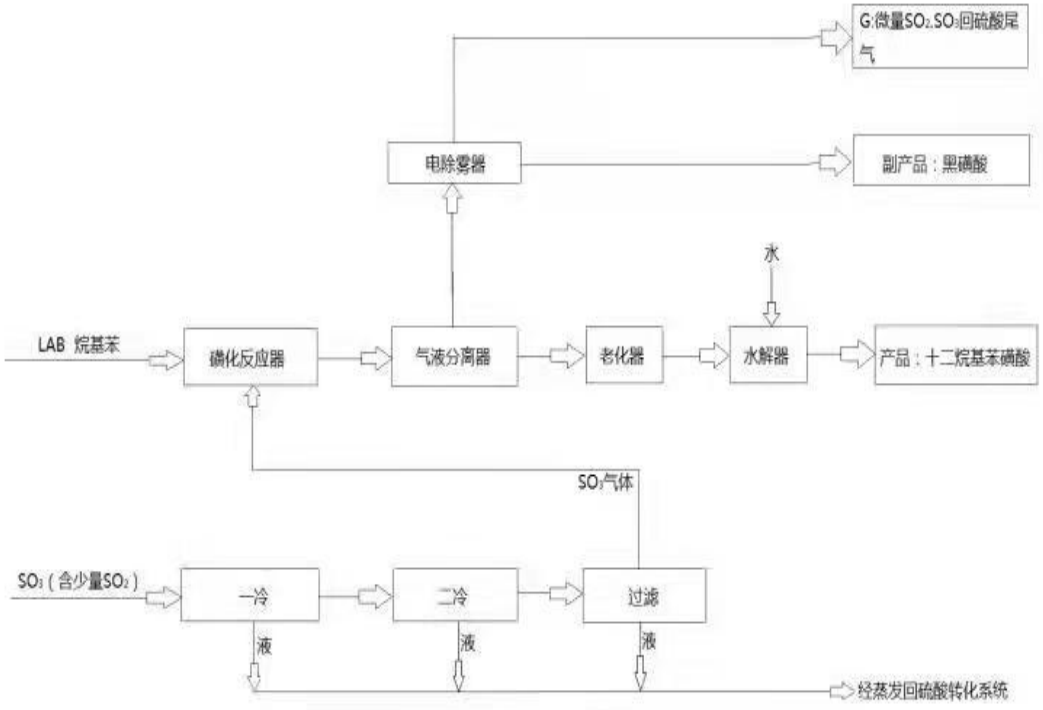
说明书附图 每份页数:1页 文件份数:1份

审查员：自动受理　　审查部门：专利局初审及流程管理部

2021-03-24　　2018.11

03 十二烷基苯磺酸(钠盐)

国内利用硫酸生产系统生产烷基苯磺酸---工艺流程图



03 十二烷基苯磺酸(钠盐)

- 工艺说明
- （1）SO_3 与干燥空气的混合输送
- 系统三段气体经输送管道至系统第一冷却器冷却到 40°C 左右，与从公司硫酸系统中抽出的干燥空气经混合进入第二冷却器冷却到50°C 以下，混合后的含 5%～7%的 SO_3 气体经过滤器过滤后，除去烟酸后进入磺化反应器的头部，收集到的含硫酸的酸性废水排入废酸罐收集循环使用。
- （2）磺化反应
- 烷基苯由储槽经由变频控制器计量泵，经过滤器并联过滤，分别经转子流量计送到管式反应器的内外圈分配器与进入反应器的 SO_3 混合气体在双膜式的管式反应器内瞬间完成接触反应，一般 SO_3 与烷基苯反应的时间约在 0.2 秒

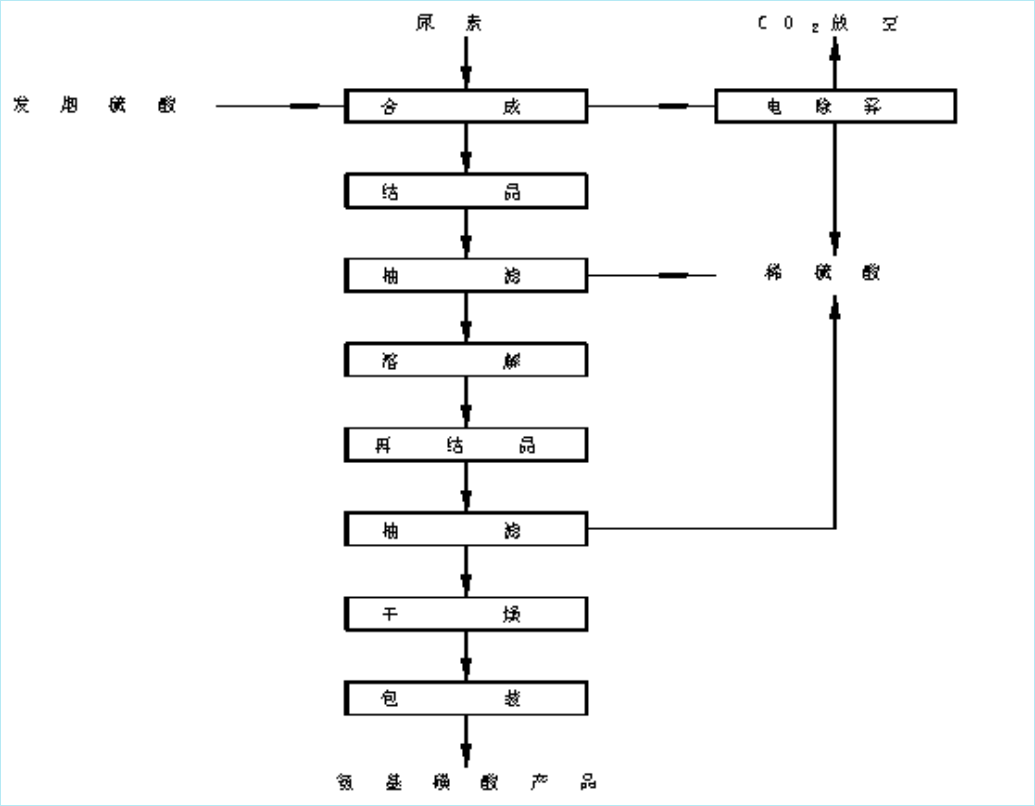
03 十二烷基苯磺酸(钠盐)

- 左右，即可生产十二烷基苯磺酸。其反应过程中产生的热量，由反应器冷却水带走，控制回水温在 20～30°C。生成的十二烷基苯磺酸经循环泵再经过板式换热器送入反应器中部进行循环吸收，提高产品的浓度。反应器出口的十二烷基苯磺酸进入气液分离器，除保证一定的控制液位外，一部分由循环泵参与循环吸收，一部分由输送泵直接送到老化器进行老化处理。
- （3）老化反应
- 老化温度 30～50°C，使少量未反应的烷基苯与残留的 SO_3 及游离的浓硫酸继续磺化反应，以降低磺酸产品中的游离硫酸和油含量，从而提高磺酸产品有效成分。

03 十二烷基苯磺酸(钠盐)

- （4）水解过程
- 经过老化器的十二烷基苯磺酸进入水解过程。用计量泵加入水，使十二烷基苯磺酸中的磺酸酐水解，并使产品中残留的 SO_3 和浓 H_2SO_4 变成稀 H_2SO_4，从而保证在贮藏罐中不发生过磺化作用，水解后的十二烷基苯磺酸直接输送到产品储罐贮存。
- （5）尾气处理
- 生产出产品进入气液分离器后，尾气通过抽风机抽到静电除雾器中除雾尘处理，尾气经气液分离器分离后，由抽风机再回送到公司的烟囱。
- 该工艺产品质量好，成本比采用硫磺制烷基苯磺酸降低三分之一。

04 氨基磺酸简介



证书号第1681166号

实用新型专利证书

实用新型名称：氨基磺酸连续生产合成反应釜

发 明 人：刘运成

专 利 号：ZL 2010 2 0221587.6

专利申请日：2010年06月10日

专 利 权 人：大门福临化工有限责任公司

授权公告日：2011年01月12日

本实用新型经过本局依照中华人民共和国专利法进行初步审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年06月10日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。

局长 田力普

中华人民共和国国家知识产权局

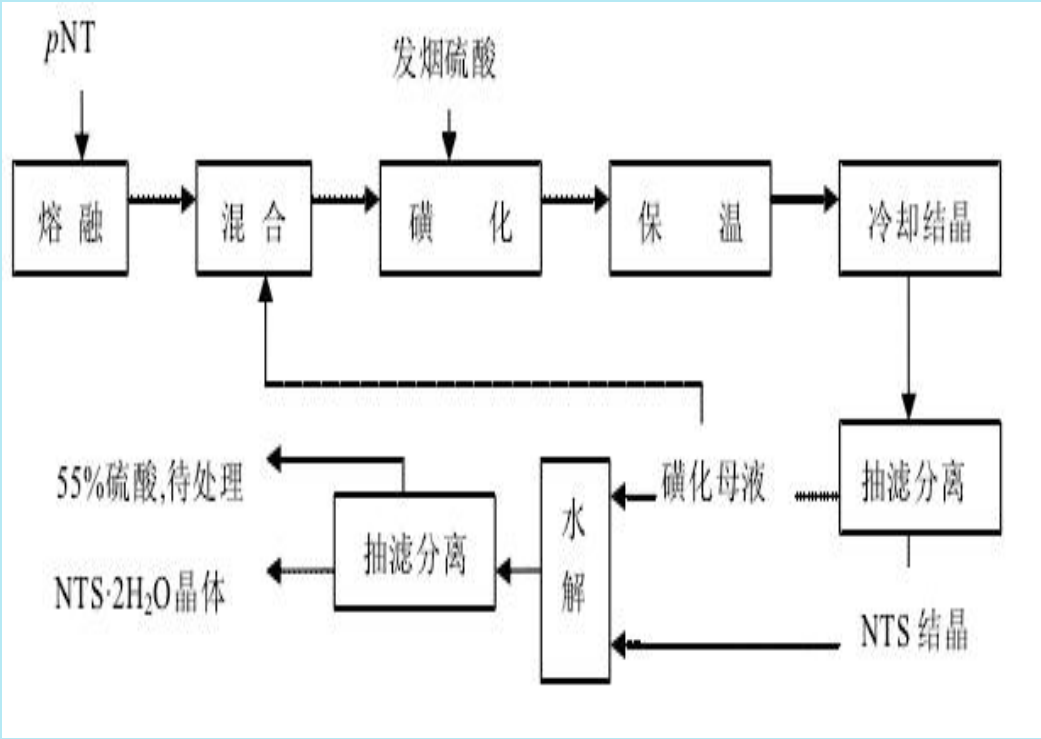
2011年01月12日

第1页（共1页）

04 氨基磺酸简介

- 氨基磺酸生产工艺流程为：将分别计量好的的发烟硫酸及尿素按要求配比同时加入一级反应釜中，控制加料速度及搅拌速度，使反应温度控制在45～80℃，然后转入二级反应釜，待反应完全后转入冷却釜进行冷却结晶，再经固液抽滤分离后得粗氨基磺酸，将粗氨基磺酸重新溶解后进行再结晶，脱水干燥得高纯度精品氨基磺酸。
- 该产品将产生大量55%的稀硫酸，是规模生产的瓶颈。

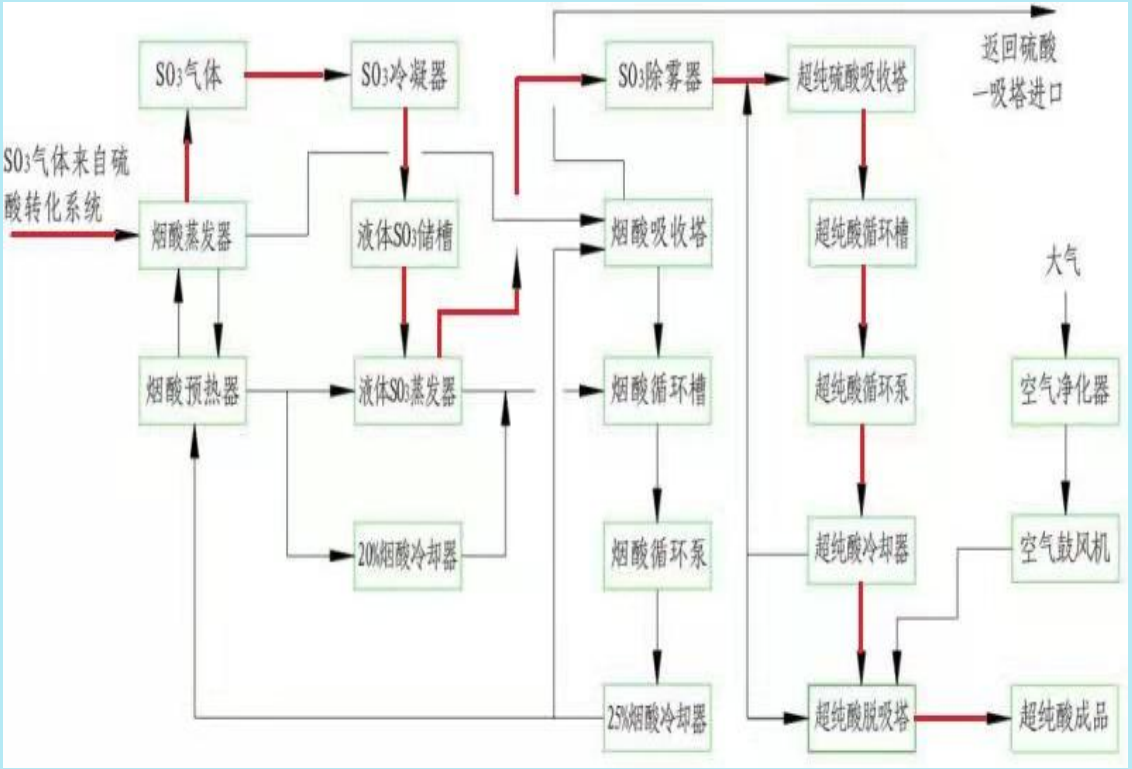
05　对硝基甲苯邻磺酸


pNT
发烟硫酸
熔 融
混 合
磺　化
保　温
冷却结晶
抽滤分离
磺化母液
水解
抽滤分离
55%硫酸,待处理
NTS·2H2O晶体
NTS 结晶

05　对硝基甲苯邻磺酸

- 生产工艺简单概述：
- 将对硝基甲苯与发烟硫酸在90～95℃进行磺化生成对硝基甲苯邻磺酸粗品，然后冷却结晶、分离，制得对硝基甲苯邻磺酸。底层稀硫酸用于生产过磷酸钙、硫酸镁或者回收二次加工后再利用。
- 对硝基甲苯邻磺酸是生产DSD酸的初步反应。

06 超纯硫酸的制备


SO3气体
SO3冷凝器
SO3除雾器
超纯硫酸吸收塔
返回硫酸
一吸塔进口
SO3气体来自硫
酸转化系统
烟酸蒸发器
液体SO3储槽
烟酸吸收塔
超纯酸循环槽
大气
烟酸预热器
液体SO3蒸发器
烟酸循环槽
超纯酸循环泵
空气净化器
20%烟酸冷却器
烟酸循环泵
超纯酸冷却器
空气鼓风机
25%烟酸冷却器
超纯酸脱吸塔
超纯酸成品

06 超纯硫酸的制备

- 1、液体三氧化硫的制备
- 三氧化硫气体的过滤。由发烟硫酸蒸发来烟气（进入过滤器，通过四氟乙烯微孔过滤，进入冷凝器。
- 三氧化硫冷凝结晶。发烟硫酸由烟酸循环泵送入烟酸预热器，被来自三氧化硫蒸发器发烟硫酸加热到90℃左右后，进入三氧化硫蒸发器，蒸发出来的三氧化硫从蒸发器顶部的除沫器出来后进入三氧化硫冷凝器，底部出来的发烟硫酸降低于70℃，再用泵送回烟酸塔循环）。
- 控制三氧化硫冷凝温度在30℃以上。冷凝器内的液体三氧化硫通过高位差流入液体三氧化硫储槽，液体三氧化硫储槽采用氮封，隔离空气中的杂质。再用泵送到电子级硫酸生产单元。罐内温度保持在30℃以上，以防结晶。

06　超纯硫酸的制备

- 2三氧化硫的除杂
- 液体三氧化硫通过机械过滤除掉杂质，进入蒸发器，采用转化烟气的热能对液体三氧化硫进行再蒸发，得到高纯三氧化硫气体，送人电子硫酸制备单元。
- 3、超纯三氧化硫的吸收
- 来自三氧化硫生产单元液体三氧化硫储槽的液体三氧化硫通过三氧化硫过滤器过滤杂质，主要除去灰分及铁，再进入三氧化硫蒸发器气化。三氧化硫蒸发器采用蒸汽加热至温度70－80℃，蒸发出来的三氧化硫气体进三氧化硫吸收柱，吸收液采用硫酸冷却器冷却的硫酸，吸收液加入适量的超纯水调整酸度，加入定量双氧水以氧化亚硫酸。所得硫酸经硫酸冷却器冷却后返回三氧化硫吸收柱作为吸收液继续吸收三氧化硫，循环吸收直至得到高纯产品，取样分析合格硫酸进入二氧化硫脱除器进一步净化。不合格返回蒸发与吸收系统，直至产品合格。

06 超纯硫酸的制备

- 4、二氧化硫的脱除
- 二氧化硫脱除器内用洁净干燥空气脱除硫酸中可能残留的二氧化硫气体。脱气后硫酸送至硫酸中间槽，经过滤后进入硫酸产品槽，再经产品过滤组最终净化后灌装得成品。中间储槽和成品储槽。
- 5、产品包装
- 灌装采用氮封，隔离空气中的杂质，氮气的去向主要是灌装过程中对产品进去氮封，进入槽罐，随成品外售。
- 注意：烟酸的稳定性；三氧化硫的净化；超纯水、空气介质的要求。

07 亚硝基硫酸

亚硝基硫酸是己内酰胺生产的重要原料。由环己烷羧酸与亚硝基硫酸反应合成己内酰胺，也是重要的染料（蓝色、橙色等）基础原料。

亚硝基硫酸产品的生产，有多种方案可供选择，最主要的生产方法为三种。

1、浓硝酸二氧化硫气体吸收法(简称 SO_2吸收法)。该方法以浓硫酸为介质， 采用二氧化硫气体与浓硝酸直接反应，得到亚硝基硫酸，此方法生产技术要求较高，产品生产能力较大，但尾气治理较为困难，产品亚硝基硫酸的含量可达到 50%，亚硝基硫酸的含量偏低。

07 亚硝基硫酸

己内酰胺生产的重要原料环己烷羧酸与亚硝基硫酸反应后生成己内酰胺.

2、浓硝酸、发烟硫酸直接液相反应法(简称液相反应法)。该方法也是以浓 硫酸为介质，在反应器内由浓硝酸与三氧化硫进行反应，得到产品亚硝基硫酸， 此方法生产技术要求不高，间隙生产，生产能力小，尾气治理难度大，产品亚硝基硫酸的含量可达 40%。

3、硫酸氧化氮气体直接吸收法。直接用氨氧化后的氮氧化物气体在浓硫酸 介质中与发烟硫酸反应，得到产品亚硝基硫酸，此方法虽然生产

07　亚硝基硫酸

技术水平要求高， 全自动化操作，生产能力大，尾气处理较简单，产品亚硝基硫酸的含量能达到 70%以上，但是直接吸收法生产亚硝基硫酸目前只有中压法(简称中压氨氧化法)， 吸收压力为 0.3MPA，筛板式吸收塔吸收反应生产亚硝基硫酸，为国外引进技术， 存在着操作调节困难、能耗高和环保氧化氮气体处理不理想等的问题。

08 硫磺制酸中熔硫残渣资源化利用

工业硫磺生产硫酸过程中，为消泡和吸附有机杂质加入硅藻土，一般为千分之一到千分之二。年过滤和清渣出的硅藻土硫渣中平均含硫65%，硅藻土约34%，碱类物质0. 9%，有机杂质0. 01%。

过去硫渣免费送硫铁矿生产硫酸企业，可以掺入少量的硅藻土硫渣配比处理。但随着硫铁矿生产硫酸企业减少，硅藻土硫渣掺入沸腾炉内焙烧，因为单质硫和二硫化铁中的硫燃点不同，混合不均会导致系统产生升华硫堵塞管道，生产不稳定；特别是含硅藻土硫磺渣进入矿渣中后导致矿渣含铁量降低，影响产品经济效益。硫铁矿生产硫酸企业也不愿接受硅藻土硫渣。

全国每年用硫磺制酸生产硫酸大约4200万吨以上，每年将产生硅藻土硫渣超过20万吨以上。这种固废不仅仅浪费资源，还成为企业生产“卡脖子”环保技术难题。

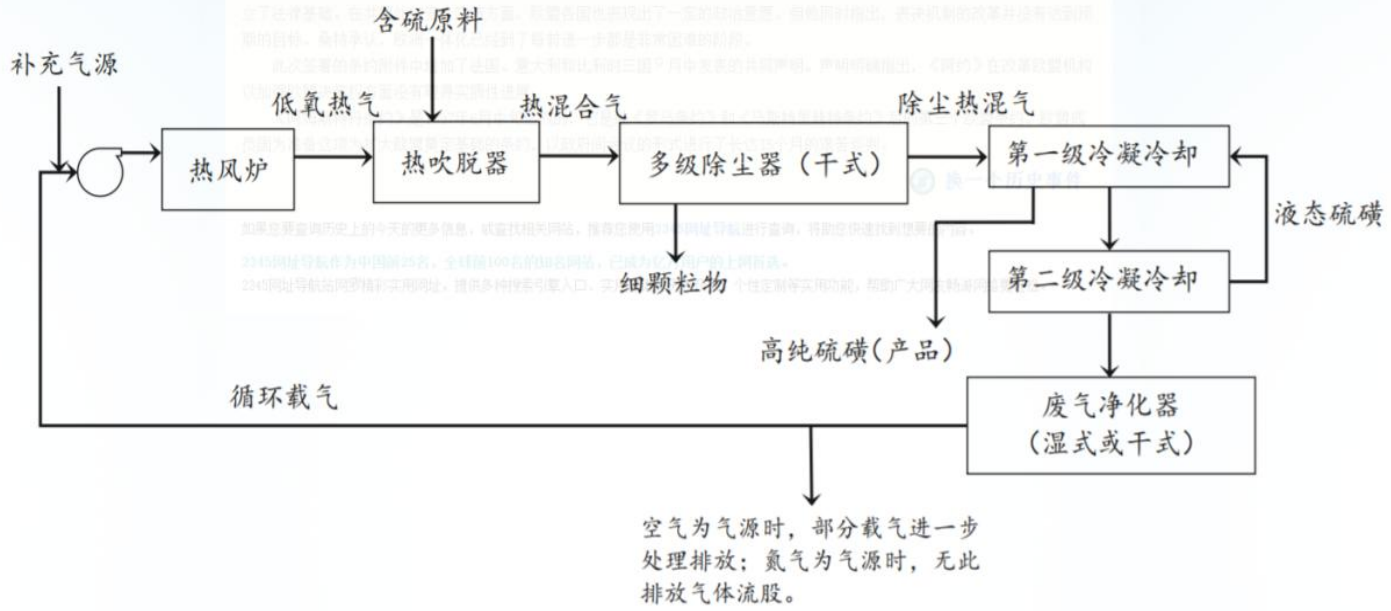
渣的综合利用必不可少。

08 硫磺制酸中熔硫残渣资源化利用

热吹脱法提取硫磺和活性硅藻土工艺流程图

附图说明

图 1 为本发明的工艺流程图。



08 硫磺制酸中熔硫残渣资源化利用

工艺流程图所示：

硅藻土硫渣为不规则颗粒料由皮带输送机送入封闭料仓储存。从料仓经计量皮带计量连续送入挤压破碎机破碎，过80目筛，再经过水雾加湿，同时保证物料温度恒定。粉料由螺旋输送机送入回转吹脱器内对物料热吹脱。

氮气经电炉加热到约750℃后吹入回转吹脱器。在回转吹脱器吹脱器内热氮气和硅藻土硫渣充分直接接触；粉料在热氮气热吹下硫单质全部升华为气态。热氮气作为载气，随物料经多级除尘器除尘，收集碱性硅藻土；除尘后的热载气经多级冷凝冷却器降温，硫液收集后泵入冷却成型机成型做为硫产品入库；或热硫液直接送入不溶性硫生产工序生产更高附加值的不溶性硫磺。

再生的碱性硅藻土重新包装为成品销售。

冷却器后的氮气，15%经冷凝净化后排空，85%经循环风机混合补充氮气经电炉加热循环使用。

08　年产2000吨硫磺装置图

09其他产品说明

- 硫酸镁、硫酸铝。一般是硫酸生产附属厂考虑的主要产品，采用稀硫酸生产。其工业生产比较简单:剧烈反应 --冷却结晶--连续过滤--干燥（切片）。滤渣经过洗涤处理，滤液进入循环系统。
- 过硫酸盐系统产品（如过硫酸氨）。主要通过测量硫酸盐与硫酸的配比，达到工艺规定要求后经过电解析出产品。

THANKS