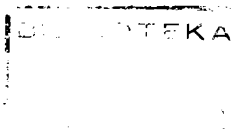


6 maja 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



COI 6 17/92



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 9876.

Firma Carl Still
(Recklinghausen, Niemcy).

Kl. ~~12 i 25~~

120, 17/92

Sposób odzyskiwania kwasu siarkowego z kwasu odpadowego powstałego przy oczyszczaniu benzenów.

Zgłoszono 20 grudnia 1927 r.

Udzielono 16 stycznia 1929 r.

Pierwszeństwo: 22 grudnia 1926 r. dla zastrz. 1—3, 5—8 (Niemcy).

Przedmiot niniejszego wynalazku stanowi sposób przeróbki kwasu odpadowego, powstałego przy oczyszczaniu węglowodorów benzenowych zapomocą kwasu siarkowego, dzięki czemu uzyskuje się kwas siarkowy przez oddzielenie go od powstałych podczas oczyszczania tak zwanych żywic kwasowych.

Sposób niniejszy oparty jest na zasadzie, że wykonywa się go bez użycia znacznych ilości środków rozcieńczających, jak woda i para wodna, i znamionuje się tem, że kwas siarkowy uzyskuje się z przerobionego kwasu odpadowego przez zmieszanie i wytrząsanie tego ostatniego ze stężo-

nym roztworem wodnym siarczanu amonowego.

Powstały przy oczyszczaniu węglowodorów benzenowych kwas odpadowy może być dodawany do roztworu siarczanu amonowego na zimno lub w obecności ciepła, doprowadzanego pośrednio lub bezpośrednio w postaci pary ogrzewczej.

Wybór jednego lub drugiego sposobu wykonania przeróbki zależny jest od różnych warunków pracy, przyczem dla całkowitego zregenerowania kwasu odpadowego, to jest całkowitego oddzielenia żywic kwasowych od resztek kwasu siarkowego, który pozostał w stanie niezmienio-

nym podczas oczyszczania benzenów, należy, aby żywice te miały do pewnego stopnia płynną konsystencję.

Dla osiągnięcia tego proces regeneracyjny wykonywa się w temperaturze 50° do 60°C. O ile do przeróbki użyte są duże ilości kwasu odpadowego lub też ilości, zawierające jeszcze dużo niezmiennego kwasu siarkowego lecz mało żywicy, należy dbać o to, aby na początku procesu regeneracyjnego, to jest przy dodawaniu kwasu odpadowego do roztworu siarczanu amonowego, temperatura tego ostatniego była bliska powyżej podanej temperaturze.

Następnie temperatura reakcji powstała podczas dalszego przebiegu niniejszej metody wystarcza w zupełności do utrzymania tej temperatury podczas całego procesu. Gdy zaś mają być przerobione małe ilości kwasu odpadowego, które zawierają dużo żywicy a małe ilości kwasu siarkowego (np. w małych przedsiębiorstwach), wówczas straty ciepłe w naczyniach reakcyjnych będą większe niż wytworzone ciepło reakcji, wskutek czego powstanie szkodliwe dla procesu regeneracji ochłodzenie się mieszaniny, co spowoduje, że żywica ulegnie stwardzeniu i nie da się oddzielić dobrze od kwasu siarkowego.

Aby temu zapobiec, należy według wynalazku proces prowadzić w ten sposób, że ogrzewa się mieszaninę, najskuteczniej przy zastosowaniu pośredniego lub bezpośredniego ogrzewania mieszaniny zapomocą pary wodnej. O ile chodzi o dopływ względnie małych ilości ciepła, stosuje się bezpośrednio parę wodną, wpuszczając ją wprost do naczynia z mieszaniną, gdyż w tym przypadku rozcieńczenie roztworu siarczanu amonowego praktycznie będzie nieznaczne.

W razie potrzeby doprowadzania większych ilości ciepła korzystnie jest stosować ogrzewanie pośrednio, a to dlatego, aby nie wprowadzić zbyt dużych ilości wody w

postaci pary skondensowanej do mieszaniny reakcyjnej, a następnie, aby odzyskany kwas siarkowy nie był zbyt silnie rozcieńczony.

Niezależnie od warunków przeprowadzania sposobu według wynalazku, żywica kwasowa wydziela się po skończonem wytrząsaniu jednakowo łatwo i całkowicie w postaci pływającej po cieczy stopionej masy o charakterze smoły lub asfaltu, która nie miesza się z wodą i dlatego łatwo daje się wydzielić z kwaśnego roztworu.

Otrzymany kwas siarkowy jest rozpuszczony w roztworze siarczanu amonowego, który podczas przebiegu reakcji nie uległ zmianie. Podczas dalszej przeróbki tego roztworu, zabarwionego na kolor słabo czerwony, np. podczas wysycania go amoniakiem, nie wydzielają się już smoliste osady, co jest dowodem, że żywica kwasowa została zupełnie wydzielona. Do stopionej żywicy kwasowej, aby ją w stanie płynnym utrzymać w zwykłej temperaturze, korzystnie jest — po odciągnięciu roztworu kwaśnego siarczanu amonowego — do naczynia reakcyjnego dodać smoły pogazowej, względnie olejów smoły pogazowej i tym podobnych ciał w ilości 1 : 1 lub 1 : 1½ w stosunku do ciężaru żywicy, przy czem dodatek ten nie jest konieczny i można domieszki tej nie stosować, o ile żywica jako taka ma być dalej przerabiana.

Sposób według wynalazku przedstawia następujące zalety.

Jest on wyjątkowo łatwy i tani w zastosowaniu. Nie wymaga uciążliwych zabiegów przy odmierzaniu ilości podlegających przeróbce ciał, gdyż pewne wahania w stosunku ilości użytych siarczanu amonowego i kwasu odpadowego praktycznie nie mają żadnego wpływu na wydajność procesu regeneracyjnego.

Prócz zastosowania dopływu ciepła w celu wydzielania zawartych w żywicy resztek węglowodorów benzenowych i ewen-

tualnie w celu ogrzania płynów przed reakcją odtwarzania lub podczas tejże, sposób niniejszy nie wymaga korzystania z jakiegokolwiek innej energii prócz cieplnej oraz wprowadzania żadnych dodatkowych ciał, aby dodany roztwór siarczanu amonowego został całkowicie zużytkowany.

Ilość kwasu siarkowego zużytego do czyszczenia benzenów, to jest różnica pomiędzy ilością poprzednio użytego kwasu i ilością później otrzymaną po zregenerowaniu go, w porównaniu z ilością kwasu siarkowego do tego celu stosowaną według dotychczas znanych sposobów, jest wybitnie mniejsza, gdyż podczas wykonania procesu regeneracyjnego według wynalazku nie zachodzi reakcja odtleniania się kwasu siarkowego na kwas siarkawy, jak to ma miejsce przy prowadzeniu procesu odtwarzania kwasu siarkowego według znanych sposobów. Również wskutek tego, że wydzielona żywica posiada konsystencję płynną nie zostają uniesione, jak dotychczas, wraz z wydzielaniem jej z roztworu znaczniejsze ilości kwasu siarkowego.

Według niniejszego sposobu wydzielona żywica kwasowa posiada postać, która bardzo ułatwia dalszą przeróbkę.

Żywica ta, praktycznie biorąc, nie zawiera kwasu, ewentualnie mogą być usunięte z niej nawet wszelkie ślady kwasu siarkowego przez wymywanie jej wodą, poczem można ją stosować jako domieszkę do surowej smoły pogazowej w celu wzbogacenia tejże zawartością smoły, znajdującą się w żywicy i ulepszenia jej, lub też razem z koksem węglowym może być ona destylowana w piecu koksowym i koksowana.

Żywica ta może być również stosowana jako taka.

Sposób według niniejszego wynalazku może znaleźć zastosowanie w koksowniach lub w gazowniach dla gazu świetlnego, któ-

re posiadają urządzenia do wytwarzania siarczanu amonowego.

Do wykonania tej ostatnio wymienionej postaci zastosowania sposobu według niniejszego wynalazku, siarczan amonowy po wyjęciu z naczynia do nasycania amoniakiem poddaje się działaniu kwasu odpadkowego, a po wydzieleniu się żywicy kwasowej i oddzieleniu jej, razem z uzyskanym kwasem siarkowym wprowadza się zpowrotem do naczynia do nasycania.

W danym razie kwas siarkowy o wysokim stężeniu, bezpośrednio taki jaki zawarty jest w kwasie odpadkowym, miesza się z roztworem nasyconym siarczanu amonowego i w tym stanie wprowadzony zostaje do naczynia do nasycania.

Wykonanie niniejszego sposobu wyjaśnia rysunek. Fig. 1 przedstawia urządzenie częściowo w przekroju, fig. 2 — urządzenie w przekroju pionowym (wzdłuż linii A — B fig. 1) w postaci przykładu.

Główne części urządzenia według wynalazku stanowią dwa naczynia do mieszaniny 1 i do regenerowania 2 otoczone żelaznym rusztowaniem 3, z pomostem 4, płóćką z roztworem alkalicznym 5 do przemywania i czyszczenia oraz oziębielnik 6 do chłodzenia i zgęszczania gazów i par wychodzących z naczyń do przetwarzania, pudła ściekowe 7 dla spływu kwasu siarkowego, odzyskanego przez przetwarzanie.

Naczynie do mieszaniny 1 i naczynie do regenerowania 2 zamykane są zapomocą pokryw 8, zaopatrzonych we włazy 9. Przez wpływники 10 i 11 wprowadza się podczas biegu pracy według niniejszego sposobu potrzebne smoły i wodę.

Na osi środkowej pokryw 8 osadzony jest pionowo wał 12, na którym umieszczone jest mieszadło 13, zaopatrzone w skrzydła sięgające do dna naczynia do mieszaniny 1, względnie naczynia 2.

Wał 12 zostaje napędzany zapomocą

koła zębatego 14 i wału poziomego, który z pomostu 4 obraca się zapomocą ręcznej korbki 15.

W dolnej części każdego z naczyń do mieszaniny 1 i do regenerowania 2 znajduje się węzownica do wprowadzania pośrednio działającej pary ogrzewczej. Przez przewód 17, przylegający do obu naczyń do mieszania, który wchodzi do tych naczyń pod pokrywy 8, można wprowadzać dowolnie albo kwas odpadkowy lub roztwór siarczanu amonowego. Przewodem 18 uchodzą wywiązujące się w naczyniach do mieszaniny gazy i pary.

Na spodzie każdego z naczyń do mieszaniny 1 i 2 znajduje się zaopatrzone w urządzenie zamykające spust 19 dla ścieku odzyskanego kwasu siarkowego oraz spust 20 dla odpływu otrzymanej żywicy. Spusty 19 połączone są zapomocą rynny 21 z pudłem ściekowym 7, zaś przez spusty 20 spływa żywica do rynien ściekowych 22. Przewód dla odpływu gazów 18 wchodzi do płóczki z ługiem 5, przyczem łączy się z nasadką 23. Zapomocą przewodu 24 zostają wprowadzone gazy i pary do oziębialnika 6, z którego uchodzą przez odpływ 25. Oziębialnik zaopatrzone jest na swym wierzchołku w dopływ dla zimnej wody 32 z dyszą rozdzielczą, a w dolnej swej części, która służy jako zbiornik rozdzielczy, posiada on odpływ 26 dla ścieku wody używanej do chłodzenia i odpływ 27 dla ścieku wydzielonego benzenu.

Żelazne rusztowanie 3 posiada podłużną belkę żelazną 29 wspierającą się na dźwigarach poprzecznych 28 i znajdującą się w kierunku prostopadłym ponad środkiem naczyń 1 i 2, na której to belce żoraw stropowy 30 posuwa się wraz z zawieszonym blokiem 31.

Blok ten służy do nakładania i zdejmowania pokrywy 8 i innych części składowych naczyń 1 i 2.

Podczas pracy urządzenia, a nawet

podczas przerw w ruchu, pokrywy 8 zasadniczo stale znajdują się na swoich miejscach. Przytoczony poniżej przykład objaśnia wykonanie sposobu według niniejszego wynalazku.

Jako produktu wyjściowego do opisaney poprzednio reakcji użyto kwasu odpadkowego otrzymanego przy oczyszczaniu 10 000 kg surowego benzenu, zapomocą przemysławania go 800 kg stężonego kwasu siarkowego. Otrzymana w ten sposób ilość kwasu odpadkowego wynosi około 1350 kg = 0,9 m³ i posiada w przybliżeniu skład następujący.

Czysty niezmieniony kwas siarkowy H ₂ SO ₄	710 kg,
woda (częściowo woda do rozcieńczenia pierwotnie użytego kwasu, częściowo pochodząca z przemysławania)	120 kg,
żywice w stanie rozpuszczonym	320 kg,
węglowodory benzenowe	200 kg.

Do wydzielenia z tego kwasu dodatkowego kwasu siarkowego należy zużyć około 1000 kg = 0,77 m³ stężonego roztworu siarczanu amonowego.

W przypadku gdy roztwór siarczanu amonowego pochodzi z naczynia do nasycania amonjakiem, z urządzenia w którym on wytwarza się jako produkt poboczny, np. z koksowni lub tym podobnych urządzeń, odciąga się roztwór siarczanu amonowego z naczynia do nasycania podczas takiego stadjum pracy urządzenia, w którym zawartość kwasu siarkowego w tym roztworze stanowi najmniejsze podczas całego procesu pracy stężenie, to jest około 4%.

Prościej można wykonać to w ten sposób, że zamiast bezpośrednio z naczynia do nasycania stosuje się ług macierzysty, pozostały na wirówce po odwirowaniu odzielonej soli.

Roztwór ten posiada skład następujący:

Wody około	500 kg.
Siarczanu amonowego $(NH_4)_2 SO_4$	460 kg.
Kwasu siarkowego $H_2 SO_4$	40 kg.

Roztwór ten winien być utrzymany w temperaturze około 55°C.

W tej temperaturze podane ilości roztworu siarczanu amonowego wprowadza się przez przewód 17 do naczynia do mieszanki 1. O ile roztwór wprowadzany jest chłodniejszy, to jest nie posiada wspomnianej powyżej temperatury, to ogrzewa się w naczyniu do mieszania zapomocą węzownicy ogrzewczej 16, a po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury ogrzewanie przerywa się. Następnie przewodem 17 wprowadza się powoli kwas odpadkowy do naczynia 1 i dodaje się go do znajdującego się już roztworu siarczanu amonowego. Podczas wprowadzania kwasu odpadkowego lub ewentualnie w krótkim czasie potem uruchamia się mieszkadło 13 zapomocą ręcznej korby 15. Przez zmieszanie znajdującego się w kwasie odpadkowym kwasu siarkowego o stosunkowo wysokim stężeniu i zawierającym wodę roztworem siarczanu amonowego następuje, jak już wspomniano, słabe ogrzanie się mieszaniny w naczyniu do mieszania, które łącznie z mieszaniem jest wystarczające, aby proces regeneracyjny został doprowadzony do końca. Ogrzewanie mieszaniny podczas mieszania przez dostarczanie ciepła zapomocą parowej węzownicy 16 stosuje się tylko w wyjątkowych przypadkach, głównie przy przeróbce małych ilości kwasu odpadkowego, dla których powstałe ciepło reakcji jest niedostateczne dla utrzymania koniecznej temperatury reakcji i utrzymania żywicy w stanie płynnym.

Gazy i pary, a pomiędzy temi i pary benzenowe, które wywiązują się podczas wprowadzania kwasu odpadkowego do naczyń i podczas mieszania mieszaniny lub też wydzielają się w późniejszym stadium,

uchodzą przez przewód wyciągowy 18, a następnie ulegają przeróbce w sposób poniżej opisany.

Mieszaninę w naczyniu do mieszania pozostawia się bez dopływu ciepła w spokoju w ciągu 10-ciu godzin.

Żywica kwasowa w ciągu tego czasu wydziela się całkowicie z powstałego kwaśnego siarczanu amonowego w postaci stopionej masy, która pływa na powierzchni cieczy; zawiera ona głównie benzen, znajdujący się w kwasie odpadkowym. Znajdujący się pod warstwą żywicy roztwór kwaśnego siarczanu amonowego zawiera około 40% wolnego kwasu i posiada blado-różowe zabarwienie. Roztwór ten spuszcza się przez znajdujący się na spodzie naczynia do mieszania spust 19, skąd przez rynną ściekową 21 i pudło ściekowe 7 wypływa z urządzenia, a w razie potrzeby zostaje wprowadzony bezpośrednio wprost do naczynia do nasycania. Pudło 7 zaopatrzone jest w przegródki, na których zatrzymują się uniesione wraz z spływającym płynem cząstki żywicy.

Wypływający z urządzenia roztwór, jak się okazało na podstawie użytych ilości materiałów wyjściowych, posiada mniej więcej skład następujący.

Woda	(500 + 120)	= 620 kg.
Siarczan amonowy $(NH_4)_2 SO_4$	460 kg.	
Czysty kwas siarkowy $H_2 SO_4$	(40 + 710)	= 750 kg.
	razem	1830 kg.

Odzyskany kwas siarkowy zawiera 710 kg czystego bezwodnego kwasu siarkowego oraz domieszkę niezmiennego podczas reakcji z roztworem siarczanu amonowego, zawartego w kwasie odpadkowym kwasu siarkowego w pierwotnej koncentracji 85%, gdyż ilość wody zawarta w reagujących substancjach nie uległa zmianie podczas reakcji przetwarzania.

Odzyskany zapomocą niniejszego sposobu kwas siarkowy ma takie same działanie, jak wysokoprocentowy świeży kwas siarkowy, gdy zawierający kwas ten siarczan amonowy zostaje wprowadzony ponownie do naczynia do nasycania, skąd został pierwotnie użyty. Żywicę pozostałą w naczyniu do mieszania, po odciągnięciu roztworu siarczanu amonowego, ogrzewa się zapomocą węzownicy ogrzewczej 16, dzięki czemu zawarte w niej węglowodory benzenowe wyparowują i ulatniają się. Pary benzenowe razem z wywiązującymi się innymi gazami i parami uchodzą przez przewód wyciągowy 18, to jest tą samą drogą, którą wychodzą gazy i pary poprzednio wytworzone podczas napełniania i mieszania cieczy reagujących. Mieszanina gazów i par przechodzi następnie do alkalicznej płóczki 5, gdzie przemywa się ją ługiem sodowym, dla pochłonięcia lotnych części ciał kwaśnych, szczególnie bezwodnika kwasu siarkowego, oraz uniesionych wraz z parami temi kropelkami kwasu siarkowego. Następnie gazy i pary wprowadza się do oziębialnika 6, gdzie ochładza się je wodą zimną, wprowadzoną do oziębialnika przez dopływ 32. Pary węglowodorów benzenowych ulegają tutaj skropleniu, kondensat miesza się z wodą chłodzącą i zostaje od wody tej oddzielony na spodzie oziębialnika 6.

Użyta do ochłodzenia par woda odpływa przez wylot 26, a wydzielony benzen przez wylot 27 wypływa nazewnątrz z urządzenia.

Odmiana sposobu według niniejszego wynalazku polega na tem, że mieszaninę roztworu siarczanu amonowego i żywicy przed spuszczeniem cieczy ogrzewa się zapomocą silnego dopływu ciepła, tak że znajdujące się w żywicy węglowodory benzenowe ulatniają się.

Taki sposób wymaga wprawdzie nieco większego zużycia ciepła ma jednak tę za-

letę, że następuje tu szybciej oddzielenie żywicy do roztworu siarczanu amonowego, niż podczas spokojnego stania tej mieszaniny w niższej temperaturze tak, że urządzenie w szybszym czasie może być użytkowane do następnej przeróbki.

Żywicę uzyskaną w opisany sposób w stanie płynnym, niezawierającą benzenu, spuszcza się przez wylot 20, znajdujący się na spodzie naczynia do mieszania 1, a następnie przez ściekową rynnę 22 do odpowiednich naczyń, jak np. do panwi, kubłów, w których żywica zastyga. Jak wyżej wspomniano można utrzymać żywicę w stanie płynnym w zwykłej temperaturze i umożliwić jej zastosowanie również na dużych odległościach, przechowując ją w zamkniętych przewodach rurowych przez dodanie do niej smoły pogazowej, oleju smoły pogazowej lub podobnych ciał w odpowiedniej ilości. Dodawanie tych ciał smolnych do znajdującej się w naczyniu 1 żywicy oddzielonej od płynu odbywa się przez znajdujący się w pokrywie wpływnik 10 przy pomocy ogrzewania podczas lub po odpędzeniu benzenu.

Ta domieszka smoły i spowodowane tem utrzymywanie się żywicy w stanie płynnym stanowi dalszą zaletę wynalazku, gdyż żywicę tę można w naczyniu do mieszania przemyć przed spuszczeniem wody, aby w ten sposób usunąć pozostałe jeszcze ślady kwasu i soli amonjakalnej, w razie gdy wymagana jest żywica o wysokiej czystości dla dalszej jej przeróbki. Do takiego przemywania wodą można posiłkować się naczyniami do mieszania 1 i 2 ze znajdującym się mieszałem 13, przyczem potrzebną do tego celu wodę wlewa się przez rurę 11 umieszczoną w pokrywach 8 naczyń 1 lub 2 w ilości stanowiącej $\frac{1}{5}$ mieszaniny żywico-smolnej. Opłóczyzny, znajdujące się ponad wydzieloną żywicą i przy odciąganiu żywicy, łatwo mogą być od tej ostatniej oddzielone. Aby użytkować zawarty

w opłóczynach amonjak dodaje się wodę użytą do płókania do surowej wody pogazowej do urządzenia dla otrzymywania pobocznych produktów.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób odzyskiwania kwasu siarkowego z kwasu odpadkowego, powstałego przy oczyszczaniu benzenu, znamieny tem, że kwas odpadkowy miesza się ze stężonym wodnym roztworem siarczanu amonowego przy tak podwyższonej temperaturze, że żywice zawarte w kwasie odpadkowym pływają po powierzchni wodnego roztworu w postaci gęstopłynnej masy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór siarczanu amonowego (ług nasycony), wprost wyjęty z naczynia do nasycania amonjakiem, miesza się z kwasem odpadkowym i po oddzieleniu wydzielonej żywicy, wraz z pochłoniętym kwasem wprowadza się zpowrotem do naczynia do nasycenia amonjakiem.

3. Sposób według zastrz. 1, 2, znamieny tem, że mieszaninę kwasu odpadkowego i ługu nasyconego ogrzewa się tak długo przy podwyższonej temperaturze, aż żywica wydzielona w postaci stopionej masy będzie jako warstwa unosiła się na powierzchni płynu.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że mieszaninę ogrzewa się tak długo, aż zawarte pierwotnie przed procesem regeneracyjnym w kwasie odpadkowym węglowodory benzenowe ulotnią się całkowicie.

5. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że płyn po wydzieleniu się żywicy odziera się od tej ostatniej, a otrzymaną ży-

wicę ogrzewa się tak długo, aż ulotnią się zmieszane z nią węglowodory benzenowe.

6. Sposób według zastrz. 4, 5, znamieny tem, że przed, podczas lub po ogrzewaniu płynu dodaje się smołę pogazową lub oleje smoły pogazowej lub podobne ciała.

7. Sposób według zastrz. 5, 6, znamieny tem, że żywicę lub płynną masę żywiczną płóczy się wodą dla całkowitego pozbawienia jej zawartości kwasu.

8. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że posiada jedno lub kilka naczyń do mieszaniny, względnie do regenerowania (1, 2) jako też przewód (17) dla kwasu odpadkowego i ługu, oraz po jednym spuscie (19, 20) dla kwasu siarkowego i żywicy i przewód (18) dla pary i gazów, przyczem także celowo przewidziane jest urządzenie do mieszania, urządzenie do ogrzewania oraz wpływnik (10, 11) dla mazi i tym podobnych i dla wody.

9. Urządzenie według zastrz. 8, znamienne tem, że przewód dla odpływu gazów (18) prowadzi do płóczki z ługiem (5) dla odkwaszenia par i gazów, połączonej z oziębialnikiem (6) o oddzielnych odpływach (26, 27) dla ścieku wody używanej do chłodzenia i dla ścieku wydzielonego benzenu.

10. Urządzenie według zastrz. 8, znamienne tem, że mieszałło składa się z napędzanego wału (12) o skrzydłach mieszalnych (13) lub też składa się z rozdzielacza dla sprężonego powietrza.

Firma Carl Still.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

