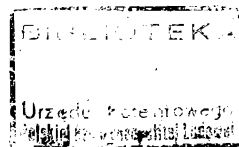


20 maja 1927 r.

URZĄD PATENTOWY



CO16 17/84



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 5800.

Kl. 12-1-25

120, 17/84

Jean Vilhelm Skoglund
(Manhattan, New York, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób otrzymywania kwasu siarkowego.

Zgłoszono 29 października 1925 r.

Udzielono 11 września 1926 r.

Wynalazek dotyczy wytwarzania kwasu siarkowego sposobem komorowym i ma na celu powrotne wykorzystanie oparów azotowych, które dotąd przeważnie uchodziły kominem.

Sposób wytwarzania kwasu siarkowego w komorach polega, jak wiadomo, na wytwarzaniu bezwodnika siarkawego, mieszanego następnie z powietrzem, gazami azotowymi i wodą lub parą wodną. Mieszaninę wprowadza się następnie do dużych komór ołowianych, wież, rur lub innych aparatów, ażeby wytworzyć kwas siarkowy.

Gazy azotawe można odzyskać dla ponownego użytku przez przepuszczenie kwasu siarkowego przez wieżę Gay-Lussac'a.

Lecz zwykle ztraca się część tych gazów z powodu wydzielania się ich i ulaty-

wania przez komin w postaci kwasu podazotowego i tlenku azotu. Tlenek azotu jest właściwie nierozpuszczalny w angielskim kwasie siarkowym, a kwas podazotowy zastaje tylko z trudem pochłonięty przezeń przy równoczesnem tworzeniu się kwasu nitrozylosiarkowego i kwasu azotowego. To też znaczna część tego kwasu ulatnia się w zależności od temperatury, panującej przy absorpcji. Wiadomo, że trójtlenek azotu łączy się bezpośrednio z kwasem siarkowym, który absorbuje go szybko. Dlatego też w dobrze urządzonym zakładzie nie powinno być żadnych strat trójtlenku azotu.

Ażeby więc odzyskać zpowrotem wszystkie gazy azotawe lub wszystką saletrę i przytem wytwarzać kwas siarkowy jak najtańszą drogą, należy sposób tak prze-

prorowadzić, żeby gazy, przechodzące do wieży Gay-Lussac'a zawierały tylko trójtlenek azotu. Mimo, że powyższa teoria winna być znana, nie rozumiano dostatecznie przebiegu chemicznej reakcji; w praktyce uzyskano ją do pewnego stopnia dzięki temu, że proces komorowy prowadzono jak najściślej do końca ostatniej komory. Jeżeli proces jest doprowadzony do końca, nim trójtlenek azotu utleni się na kwas podazotowy, w tym stanie kwas siarkowy tylko z trudnością wchłania w siebie gazy azotawe, wtenczas z komina uchodzą gęste czerwone opary; zjawisko to można często obserwować w wytwórniach kwasu siarkowego. Jeżeli proces nie jest zakończony przed przejściem gazów do wieży, natenczas dostaje się do niej bezwodnik siarkawy i jest powodem bardzo słabej absorbcji gazów przez kwas siarkowy.

Wprawdzie proponowano już gazy w postaci bezwodnika siarkawego wprowadzać do ostatniej komory, ustawionej najbliżej wieży, ażeby zredukować kwas podazotowy, zawarty w trójtlenku azotu. Sposób ten okazał się jednak niezadawalniającym. Wprawdzie można zakończyć proces we właściwym czasie, lecz ponieważ oddziaływania nie są momentalne, zabierają sporo czasu, trudno jest stwierdzić kiedy i ile gazów siarkawych należy wprowadzić do tej komory, ażeby uzyskać wyniki dodatnie. Wzajemne działanie rozcieńczonych gazów siarkowych i gazów azotawych jest oczywiście słabe. Przy dobrze prowadzonym procesie bowiem istnieje tylko kilka dziesiątych procentów gazów azotawych i kilka setnych procentu kwasu podazotawego. Utlenienie trójtlenku azotu w powietrzu na kwas podazotawy jest stosunkowo szybkie, i kilka chwil wystarcza dla przebiegu całkowitej prawie reakcji.

Natomiast utlenienie tlenku azotu na trójtlenek azotu następuje w tych samych warunkach pięć razy prędzej. Z powodu roz-

cieńczenia oparów wszelakie gazy, zawierające azot, mogą znajdować się w mieszaninie, co zresztą, jak stwierdził wynalazca, jest zjawiskiem dość normalnem.

Przy wytwarzaniu kwasu siarkowego zapomocą procesu komorowego zaleca się zwykle, żeby pewna ilość czerwonych oparów uchodziła kominem, ponieważ jest to dla chemika dowodem, że temperatura w poszczególnych fazach procesu jest właściwa oraz że wyniki będą dobre. Jeżeli z komina nie uchodzą gazy czerwone, jest to dowodem że zużywa się stosunkowo dużo saletry. Mimo takiej kontroli są pewne straty w postaci kwasu podazotawego, a ponieważ proces zwykle kończy się w pobliżu końca ostatniej komory lub na dnie jej lub wreszcie przy wlocie do wieży Gay-Lussac'a, różne czynniki wywierają na jego przebieg wpływ ujemny i są powodem dalszych strat na saetrze i bezwodniku siarkawym lub tylko strat na saetrze. W razie spadku temperatury powietrza lub powstania przewiewu w pobliżu ścian komorowych, proces kończy się przedwcześnie i czerwone opary uchodzą w stosunkowo znacznych ilościach. Jeżeli natomiast przeprowadza się proces przy bardzo wysokiej temperaturze powietrza i do wieży dostanie się bezwodnik siarkawy, straty na saetrze są znaczne. Dlatego też chemik musi uwzględnić wszelkie warunki, jeżeli pragnie osiągnąć dobre wyniki. Lecz nawet przy największych wysiłkach strata na saetrze dochodzi od 2 do 3% w stosunku do ilości siarki, a często jest większa. Proces można przeprowadzać z mniejszą stratą przy odpowiednich warunkach atmosferycznych, lecz warunki takie są rzadkie. W każdym razie powyższy przebieg jest dowodem, że straty na saetrze są wywołane przez rurę wylotową lub komin, a nie przez chemiczne oddziaływanie gazów azotawych na tlenek azotu lub na azot, co prawdopodobnie wogóle jest powodem zużycia saletry.

Proces otrzymywania kwasu siarkowego ma więc przebieg idealny, jeżeli jest zakończony na krótko przed ukończeniem reakcji i jeżeli całą ilość saletry lub gazów azotawych można odzyskać dla ponownego użytku. Jeżeliby można przeprowadzić proces z powyższym wynikiem, wytwarzanie kwasu siarkowego byłoby tańsze i nie wymagałoby tak wielkiej uwagi podczas prowadzenia procesu. Jeżeliby przytem coś w komorze nie było w porządku, robotnik nie potrzebowałby w przyspieszonym tempie doprowadzać dodatkowo saletry, ponieważ i tak odzyskiwanoby ją zpowrotem dla ponownego użytku. Zwiększenie ilości dodawanej saletry przyczyniałoby się także do większej wydajności kwasu siarkowego.

Sposób niniejszy wytwarzania kwasu siarkowego polega na całkowitej absorpcji gazów azotawych i opiera się na fakcie, że kwas podazotawy rozkłada się z łatwością przez wodę lub słabe kwasy, tworząc kwas azotowy i kwas azotawy; kwas azotawy rozkłada się znów całkowicie lub prawie całkowicie na kwas azotowy i tlenek azotu. Tlenek azotu utlenia się stosunkowo szybko na bezwodnik azotawy, absorbowany następnie jak zwykle przez kwas siarkowy. Do utlenienia tlenku azotu potrzeba oczywiście dostatecznego czasu i pewnego nadmiaru powietrza, podobnie jak przy zwykłym procesie komorowym. Proces zaleca się przeprowadzać w obecności kwasu siarkowego, jak w wieży Gay-Lussac'a. W przeciwnym razie tlenek azotu częściowo utlenia się zpowrotem na kwas podazotawy i nie zostaje absorbowany. Absorpcja bezwodnika azotawego przez kwas siarkowy jest prawie całkowita.

Wynalazca stwierdził także, że pod działaniem wody gazy bezpośrednio po wyjściu z komór wywołują skutki, podane poniżej. Lecz ponieważ gazy azotawe składają się przeważnie z bezwodnika azotawego, rozkładają się w znacznej mierze na kwas

azotowy i tlenek azotu, które wzbogacają pochodzące z reakcji gazy w tlenek azotu. Dlatego też dla dostatecznie dobrej absorpcji potrzeba dłuższego czasu i wyższych wież. Wymagałoby to też większych ilości wody, co utrudniałoby pracę w wieży Glovera. Zbyt wysoka temperatura w aparacie reakcyjnym mogłaby działać szkodliwie na całe urządzenie mimo studzenia gazów. Lecz nawet uwzględniając powyższe trudności można absorpcję gazów azotawych skutecznie przeprowadzić opisaną drogą.

Zaleca się przepuszczać gazy po wyjściu z komór przez stosunkowo niewielką wieżę Gay-Lussac'a, w której z powodu koncentracji gazów bezwodnik azotawy zostaje w znacznej części pochłonięty przez kwas siarkowy. Po wprowadzeniu gazów, zawierających stosunkowo dużo kwasu podazotawego i stosunkowo mało bezwodnika azotawego, do niewielkiej wieży, oddziaływa się na nie wodą lub słabym roztworem kwasu, jak wyżej opisano. Wieża do płókania tych gazów powinna być niewielkich rozmiarów i napełniona małą warstwą środka płócącego. Zamiast płókania w wieży można też stosować natrysk, lub temu podobny zabieg. Pozostałe gazy wprowadza się następnie do wieży Gay-Lussac'a celem ich absorpcji przez kwas siarkowy. Wieża ta wobec innego składu gazów może być mniejszą, niż zwykle. Oczywiście dla należytego utlenienia bezwodnika siarkowego przed wejściem do ostatniej wieży Gay-Lussac'a lub też w tej wieży należy przewidzieć dostateczną przestrzeń. W razie utleniania gazów przed wejściem do wieży, absorpcja jest słabsza, ponieważ część utlenienia się dalej na kwas podazotawy. Kwas siarkowy po przejściu przez ostatnią wieżę można doprowadzać do wstępnej wieży Gay-Lussac'a, ustawionej wyżej, ażeby kwas siarkowy przepływał własnym ciężarem i zastosowanie pompy było zbędne. Można też wodę i słaby roztwór kwasu przeprowadzać ponownie przez wieżę do

plókania, dopóki płyn nie zawiera około 30% kwasu azotowego. Przy tak małej zawartości kwasu azotowego wyparowanie kwasu jest tak niewielkie, że straty te w praktyce nie wchodzi w rachubę. Kwas azotowy można wprowadzić do witrionu azotowego, a wraz z nim do wieży Glovera, ponieważ ilość rozcieńczonego kwasu azotowego nie wystarcza przy należytem mieszanii do rozcieńczania kwasu z wieży Gay-Lussac'a ani do jego rozkładu. Wobec tego woda z wieży płóczącej oraz słaby kwas azotowy mogłyby służyć do przemiany bezwodnika siarkawego na kwas siarkowy, ponieważ kwas azotowy utlenia bardzo szybko bezwodnik siarkawy (w razie przedostania się jego do wieży płóczącej) i wskutek tego zapobiega przejściu bezwodnika siarkawego do wieży Gay-Lussac'a.

Można też zamiast aparatów, używanych zwykle do wyrobu kwasu siarkowego, stosować tryskacze dla kwasu siarkowego oraz dla wody i słabych roztworów kwaśnych. Ponieważ ostatnie gazy z komór zawierają małą ilość kwasu siarkowego, kwas ten przechodzi do aparatu absorbcyjnego, a roztwór kwasu azotowego zawiera w tej części aparatu kwas siarkowy w mniejszym lub większym stopniu.

Rysunek przedstawia schemat urządzenia dla wykonania niniejszego wynalazku.

Piec do wypalania siarki 10 jest połączony z wieżą Glovera 11 zapomocą przewodu 12. Cyframi 13, 14, 15 oznaczono komory połączone ze sobą przewodami 17 i 18 oraz przewodem 16 z wieżą Glovera 11. Za komorą 15 znajduje się mała wstępna wieża Gay-Lussac'a 19 oraz płóczka 20, zasilana wodą. Wieża 19 jest połączona z komorą 15 przewodem 21, a z płóczką 20 przewodem 22. Właściwa wieża Gay-Lussac'a 23 jest połączona z płóczką 20 przewodem 24.

Celem powrotnego dopływu wody lub słabego kwasu do płóczki przewidziano przewód 25.

Gazy, zawierające stosunkowo mało bezwodnika azotowego i kwasu podazotowego uchodzą z komory 15 przewodem 21 do małej wieży Gay-Lussac'a 19, w której jak zwykle, kwas siarkowy o zwykłym stężeniu spływa nadół poprzez ciała wypełniające, przyczem bezwodnik azotawy ulega przeważnie absorbcji. Z wieży 19 gazy dostają się przewodem 22 do płóczki 20, w której ścieka woda lub słaby kwas po odpowiednich ciałach wypełniających. Kwas podazotawy przy zetknięciu się z wodą rozkłada się szybko na kwas azotowy i kwas azotawy, przyczem kwas azotowy pozostaje w płynie. Następnie gazy płyną do głównej wieży Gay-Lussac'a 23, która powinna być dostatecznie wielką dla przeprowadzenia absorbcji bezwodnika azotowego przez kwas siarkowy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu siarkowego z użyciem gazów azotawych, znamieny tem, że celem ponownego zużytkowania tych gazów oddziaływa się na nie wodą i następnie doprowadza pozostałe gazy do absorbcji przez kwas siarkowy.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że gazy płócze się wodą, uzyskane przytem gazy utlenia się, a pozostałe gazy doprowadza do absorbcji przez kwas siarkowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że gazy płócze się wodą, roztwór otrzymany z plókania gazów doprowadza ponownie do aparatu, utlenia otrzymane gazy i doprowadza pozostałe gazy do absorbcji przez kwas siarkowy.

4. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że gazy płócze się wodą i kwasem i następnie doprowadza pozostałe gazy do absorbcji przez kwas siarkowy.

5. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że gazy płócze się wodą i kwasem, utlenia otrzymane gazy i doprowadza pozo-

stałe gazy do absorbcji przez kwas siarkowy.

6. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że doprowadza się bezwodnik azota-owy do absorbcji przez kwas siarkowy, na-stępnie płócze otrzymane gazy wodą i wreszcie doprowadza te gazy do absorbcji przez kwas siarkowy.

7. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że doprowadza się bezwodnik azota-owy do absorbcji przez kwas siarkowy, na-stępnie płócze gazy wodą, potem utlenia otrzymane gazy i wreszcie doprowadza po-zostałe gazy do absorbcji przez kwas siar-kowy.

8. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że bezwodnik azotawy doprowadza się do absorbcji przez kwas siarkowy, otrzy-mane gazy płócze wodą i kwasem, a pozo-stałe gazy doprowadza do absorbcji przez kwas siarkowy.

9. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że bezwodnik azotawy doprowadza się do absorbcji przez kwas siarkowy, pozo-

stałe gazy płócze wodą i kwasem, utlenia otrzymane gazy i pozostające gazy dopro-wadza do absorbcji przez kwas siarkowy.

10. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że doprowadza się bezwodnik azo-tawy do absorbcji przez kwas siarkowy, o-trzymane gazy płócze wodą i kwasem, przeprowadza rozczyzn, otrzymany z płó-kania, ponownie przez wieżę i wreszcie poddaje ostatecznie uzyskane gazy absorb-cji przez kwas siarkowy.

11. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że doprowadza się bezwodnik azo-tawy do absorbcji przez kwas siarkowy, płócze otrzymane gazy wodą i kwasem, przeprowadza rozczyzn otrzymany z płóka-nia ponownie przez aparat do płókania, u-tlenia tworzące się gazy i uzyskane osta-tecznie gazy doprowadza do absorbcji przez kwas siarkowy.

Jean Vilhelm Skoglund.
Zastępca: Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.

