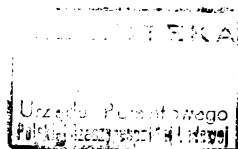


2
16 grudnia 1932 r.

CO16 17/84

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 17015.

Industrikemiska Aktiebolaget
(Stockholm, Szwecja).

Kl. ~~12 i 25.~~

12 i 17/84

Sposób otrzymywania kwasu siarkowego.

Zgłoszono 7 czerwca 1930 r.

Udzielono 23 września 1932 r.

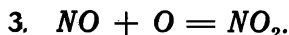
Pierwszeństwo: 11 czerwca 1929 r. (Szwecja).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu otrzymywania kwasu siarkowego i ma na celu ulepszenie dotychczasowych sposobów.

Przy otrzymywaniu kwasu siarkowego znanym sposobem komorowym kwas azotawy utlenia się gazami „nitrozowymi” (NO_2 i NO) na trójtlenek siarki, który z wodą tworzy kwas siarkowy. Reakcje te przebiegają naogół według poniższych równań:

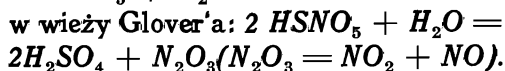
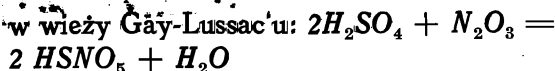
1. $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 = \text{SO}_3 + \text{NO}$
2. $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$

Tlenek azotu (NO), powstający w pierwszej reakcji (1), zostaje utleniony tlenem, przez co regenerują się „nitrozowe” gazy, biorące udział w reakcji:



Otrzymane przytem „nitrozowe” gazy służą ponownie za środek utleniający i działają aż do całkowitego utlenienia SO_2 . Gazy uchodzące z ostatniej ołowianej komory zawierają tedy bardzo małe ilości SO_2 oraz znaczne ilości NO_2 i NO . Te ostatnie absorbują się w wieżach Gay-Lussac’a w stężonym kwasie siarkowym, przyczem otrzymuje się tak zwaną nitrozę. Skoro się ten roztwór rozcieńczy wodą, co ma miejsce w wieży Glover’a, wówczas uwalniają się NO i NO_2 , które odprowadza się bezpośrednio z wieży Glover’a do pierwszej ołowianej komory, gdzie ponownie biorą udział w reakcji. Reakcje w wieżach Gay-Lus-

sac'a i wieży Glover'a przebiegają w następujący sposób:



Zdania o przebiegu reakcji przy otrzymywaniu kwasu siarkowego sposobem komorowym różnią się zasadniczo od siebie.

Powstawanie kwasu siarkowego według reakcji 2 przebiega bardzo wolno, co właśnie stanowi jedną z niedogodności sposobu komorowego, który wymaga dużych przestrzeni reakcyjnych (ołowianych komór) do przeprowadzenia sposobu. Na m³ i 24 godzin otrzymuje się zaledwie około 15 kg kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,53. Inną wadą tego sposobu polega na tem, że traci się znaczną ilość tlenków azotu (w kwasie siarkowym z ołowianych komór, a przede wszystkim z wież Gay-Lussac'a) i że obydwa nieuniknione w sposobie komorowym systemy wież Gay-Lussac'a i Glover'a są drogie i zajmują bardzo dużo miejsca.

W pewnych innych sposobach udało się co prawda zwiększyć wydajność kwasu siarkowego na jednostkę objętości i czasu, tak np. w sposobie Schmiedel-Kleneke'go, według danych, uzyskuje się około 300 kg kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,53 na m³ i 24 godzin, jednakże niezbędną jest tu większa zawartość tlenków azotu w gazach oraz urządzenia, pracujące przy pomocy wirowych rozdzielaczy lub podobnych urządzeń. Wysoka zawartość tlenków azotu powoduje silne nagryzanie ołowianych płyt i jasnym jest oczywiście, że wszelkie ruchome części w tego rodzaju sposobie są niepożądane. Następnie w sposobie Schmiedel-Kleneke'go stężenie absorbującego kwasu siarkowego winno być tak wysokie, by mógł on rozpuszczać znaczne ilości tlenków azotu, a potem je znów oddawać.

W innych znów sposobach gaz, zawierający kwas siarkawy, wpuszczano do wież, w których stykał się z płynącym przez nie kwasem siarkowym, zawierającym kwas nitrozylo-siarkowy, lub z kwasem azotowym. Również i te sposoby usunęły tylko częściowo wspomniane niedogodności i pozwoliły tylko nieco zwiększyć szybkość procesu.

Niniejszy wynalazek ma na celu usunięcie niedogodności tych znanych sposobów przez zwiększenie szybkości reakcji. Wynalazek jest w zasadzie znamienny tem, że tworzenie się kwasu siarkowego w fazie ciekłej odbywa się w ten sposób, że gaz przepuszcza się przez warstwę cieczy, tłoczy, zasysa lub zmusza do przejścia jej w inny sposób. Gaz można przytem przepuszczać przez całą warstwę cieczy od dna w górę.

Warunkiem koniecznym, zapewniającym bieg reakcji 1 w pożądanym kierunku, to jest w prawo, jest niskie stężenie powstającego trójtlenku siarki. Ponieważ jednak trójtlenek siarki posiada dużą prężność pary, więc, aby zmienić jego stężenie, należy go absorbować lub przeprowadzić w kwas siarkowy w środowisku, obniżającym w znacznym stopniu jego prężność pary. W sposobie komorowym, w którym wodę wprowadza się do komór w nadzwyczaj rozdrobnionej postaci (przy pomocy dyszy), aby uzyskać możliwie szybką reakcję trójtlenku siarki z wodą, nie można osiągnąć szybkiej i całkowitej przemiany trójtlenku siarki pod działaniem wody, a więc i dużej szybkości reakcji, gdyż objętość wody jest bardzo mała w stosunku do objętości gazu. Stwierdzono jednak, że trójtlenek siarki może być łatwo i szybko absorbowany w kwasie siarkowym, np. kwasie 50%, dzięki czemu prężność jego pary spada praktycznie do zera, gdyż 50% kwas trójtlenku siarki nie daje. A więc $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ powstaje tedy w użytym kwasie, to jest w fazie ciekłej. Trójtlenek siarki absorbuje się

przedewszystkiem w kwasie siarkowym, a potem dopiero reaguje z wodą w tymże kwasie na kwas siarkowy. Stężenie kwasu użytego do absorbowania wzrasta przytem; aby utrzymać je na stałym poziomie, przy którym absorbowanie i przemiana zachodzą najprędzej, należy do kwasu dodawać wodę.

Według wynalazku, w fazie ciekłej można nie tylko otrzymywać $SO_3 \cdot H_2O$, lecz również przeprowadzać utlenianie dwutlenku siarki w taki sposób, że gaz przepuszcza się, przetłacza się lub w inny sposób przeprowadza przez warstwę cieczy. Również i w tym przypadku gaz można przepuszczać przez całą warstwę cieczy od dna i w górę. Zarówno otrzymywanie $SO_3 \cdot H_2O$, jak i utlenianie oraz otrzymywanie kwasu siarkowego można przeprowadzać stopniowo w dwóch lub kilku strefach np. w naczyniach reakcyjnych zaopatrzonych w przegrody umieszczone kolejno jedna nad drugą. Przy praktycznem wykonaniu sposobu, gaz, służący do wytworzenia H_2SO_4 , przepuszcza się, przetłacza lub ssie w bardzo rozdrobnionej postaci przez jedną lub kilka warstw cieczy. Nadając przepływającemu gazowi dostatecznie dużą szybkość, można uzyskać doskonałe rozdrobnienie zarówno gazu, jak i cieczy. Nadzwyczaj ważnem jest dokładne rozdrobnienie gazu, które ma za zadanie nie tylko otrzymanie dużej powierzchni zetknięcia gazu i cieczy w znaczeniu bezwzględnem, lecz otrzymanie wielkiej powierzchni zetknięcia na jednostkę objętości gazu.

Zarówno przy utlenianiu, jak i przy otrzymywaniu H_2SO_4 , według wynalazku, do absorbowania stosuje się z korzyścią kwas siarkowy o stężeniu najodpowiedniejszem w każdym przypadku. Jako środek utleniający, stosuje się kwas azotowy lub kwas nitrozylosiarkowy; a więc gaz (lub gazy), zawierający kwas siarkawy w rozdrobnionej postaci przepuszcza się, przetłacza lub ssie przez jedną lub parę warstw cieczy, zawie-

rającej kwas siarkowy i kwas azotowy, względnie kwas nitrozylosiarkowy, przy czem jednocześnie w fazie ciekłej zachodzi utlenienie kwasu siarkawego i otrzymywanie $SO_3 \cdot H_2O$. Reakcje przebiegają nadzwyczaj szybko, co umożliwia znaczne zwiększenie intensywności otrzymywania kwasu siarkowego. Jak już uprzednio opisano, wodę, potrzebną do otrzymania kwasu, dodaje się do kwasu użytego do utleniania, a nie do gazu, jak w sposobie komorowym. Następnie stężenie, służące do absorbowania, mieszaniny kwasu azotowego z siarkowego reguluje się w ten sposób, by w każdym poszczególnym przypadku uzyskać największą szybkość absorbowania oraz reakcji.

Poniżej podano przykład dużej szybkości reakcji, jaką się uzyskuje przy otrzymywaniu kwasu siarkowego w powyżej podany sposób oraz podkreślono znaczenie dokładnego zmieszania gazu i cieczy.

Przy dobrem mieszanii składników można z gazu, zawierającego 10% SO_2 i około 3% NO , uzyskać 600 — 700 kg kwasu o ciężarze właściwym 1,53 na m^3 i 24 godzin. Im słabsze jest zmieszanie gazu z cieczą, tem mniejsza jest szybkość przemiany; przy mniej dobrem mieszanii wydajność spada do 200 — 250 kg.

W rozmaitych warunkach, jak wykazały badania, przy zastosowaniu tych samych mieszanin uzyskuje rozmaite szybkości przemiany. Dotyczy to zarówno temperatury, jak i stężenia kwasu, co wynika z poniższej tabelki, podającej na m^3 i 24 godzin ilość utworzonego kwasu o ciężarze właściwym 1,53 w kg.

Ciężar właściwy kwasu	Temperatura reakcji w °C				
	40	50	60	70	80
1,62	—	360	420	495	290
1,53	500	500	430	355	270
1,45	470	675	565	—	—
1,38	—	—	530	—	—

Szybkość przemiany zależy również od stężenia SO_2 i NO w gazie. Stężenie SO_2 nie może przekroczyć pewnej wartości początkowej, do której podczas przemiany spada jego zawartość. Z tego powodu nie można przez cały czas utrzymywać wysokiego stężenia SO_2 , aby w ten sposób uzyskać dużą szybkość przemiany. Przeciwnie, przez wprowadzenie do biegu dużych ilości „nitrozowych” gazów stężenie NO może być utrzymane dość duże. Wpływ stężenia na szybkość reakcji wynika z wykresu, przedstawionego na fig. 1, który wykazuje znaczenie dużej zawartości tlenu azotu w reagujących gazach. Krzywe przedstawiają ilości utworzonego kwasu siarkowego o ciężarze właściwym 1,53, otrzymane na m^3 i 24 godzin przy silnem mieszaniu, a mianowicie z 5 i 10% objętościowymi dwutlenku siarki i rozmaitemi procentami objętościowymi „nitrozowych” gazów, obliczonych, jako NO . Przy otrzymywaniu kwasu siarkowego sposobem komorowym, nie można przekroczyć stosowanych zawartości tlenków azotu, gdyż ilości niezbędnego do absorbowania stężonego kwasu siarkowego w wieży Gay-Lussac'a byłyby za duże, zaś ołowiane komory byłyby bardzo silnie nagryzane. Przy pomocy sposobu, według wynalazku, można natomiast bez żadnych trudności prowadzić proces przy tak wysokiej zawartości tlenków azotu.

Przy utlenianiu dwutlenku siarki kwasem azotowym powstają „nitrozowe” gazy, które, według wynalazku, można regenerować przez absorbowanie ich w wodzie lub odpowiednio rozcieńczonym kwasie azotowym lub siarkowym, przyczem powstaje kwas azotowy, względnie nitrozylosiarkowy, lub mieszanina kwasu azotowego i siarkowego; otrzymany kwas azotowy lub nitrozylosiarkowy, albo mieszaninę kwasu azotowego z siarkowym nawraca się do systemu roboczego, gdzie zostają one ponownie zużyte, jako środek utleniający. Wodę, potrzebną do otrzymania kwasu, doprowa-

dza się do systemu całkowicie lub częściowo z zużytym do utleniania kwasem lub mieszaniną kwasów. Następnie wodę można doprowadzać bądź oddzielnie, bądź razem z kwasem azotowym albo z mieszaniną kwasu azotowego z siarkowym do ostatniej strefy utleniania lub paru stref utleniania.

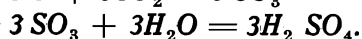
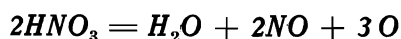
Utworzony kwas siarkowy zawiera małe ilości kwasu azotowego oraz gazów „nitrozowych”, które można, według wynalazku, usunąć w ten sposób, że przez warstwy omawianego kwasu siarkowego w danej temperaturze przepuszcza się, przetłacza lub ssie, albo w inny sposób przeprowadza nieskrapający się gaz: np. kwas azotowy lub powietrze, albo mieszaninę obu, albo też domieszki te można usunąć przez destylację pod zmniejszonym ciśnieniem cząstkowym kwasu azotowego.

Na załączonym rysunku przedstawiono postać wykonania wynalazku.

Na fig. 2 przedstawiono aparat A (naczynie reakcyjne), w którym otrzymuje się kwas siarkowy przez utlenienie kwasem azotowym; B — jest to aparat, służący do absorbowania „nitrozowych” gazów. Pomiedzy A i B gazy przechodzą przez chłodnicę C. Bieg gazu zapewniają wentylatory D i E. Aparaty A i B są to wieże absorbcyjne, zawierające przegrody c zaopatrzone w otworki, szczeliny, dzwony i podobne dodatki oraz urządzone w ten sposób, że gaz przechodzi przez warstwy cieczy, znajdujące się na przegrodach. Główna zasada takiej konstrukcji wież absorbcyjnych polega na osiągnięciu doskonałego rozdrobnienia gazu w cieczy.

Gaz z pieców siarkowych lub pirytowych, zawierający około 10% objętościowych SO_2 , wchodzi w a i dostaje się do A, gdzie przechodzi poprzez przegrody c. Gaz napotyka przytem ciecz, spływającą z górnych przegród na dolne, składającą się z wprowadzanego w m kwasu azotowego (lub nitrozylosiarkowego albo mieszaniny kwasu

siarkowego z azotowym). Kwas azotowy reaguje z SO_2 w następujący sposób:



A więc w wieży A spada zawartość kwasu azotowego w cieczy i jednocześnie stopniowo wzrasta w niej zawartość kwasu siarkowego. W miarę spływania cieczy z górnych przegród na dolne, na każdej z nich w kierunku ku dołowi wzrasta zawartość kwasu siarkowego tak, iż przez wylot n wypływa bardzo stężony kwas siarkowy z bardzo małą domieszką kwasu azotowego.

Przy utlenianiu otrzymuje się NO , które z tlenem powietrza tworzy NO_2 , służące następnie do utleniania kwasu siarkowego. Pierwsze utlenianie przebiega nadzwyczaj wolno i należy się liczyć z tem, że utlenianie SO_2 zachodzi głównie przy pomocy kwasu azotowego. To utlenianie zachodzi w fazie ciekłej, gdzie przebiega znacznie szybciej, niż w fazie gazowej. Doświadczenie wykazało, że przemiana w fazie ciekłej, skoro przez warstwy cieczy przepuszcza się, według wynalazku, również gaz zawierający 10% objętościowych SO_2 , dosięga 25000 do 50000 kg kwasu o ciężarze właściwym 1,53 na m^3 w ciągu 24 godzin. Dzięki temu nieznanemu dotychczas faktowi, można, przy pomocy niniejszego systemu, otrzymywać znacznie większą od dotychczasowej wydajność na jednostkę objętości i czasu.

W m należy doprowadzać tyle kwasu azotowego, aby utlenienie SO_2 zachodziło całkowicie, skutkiem czego otrzymuje się nadzwyczaj duże ilości NO i NO_2 w gazach, które opuszczają A przez wylot d . Te gazy wraz z powietrzem i bardzo małą ilością nieutlenionego SO_2 jak również z parą wodną, odpowiadającą w danej temperaturze ciśnieniu pary, panującemu nad cieczą na najwyższej przegrodzie w A, przechodzą przez rurę $d-e$ do B. Celem uniknięcia w

B zbyt wysokiej temperatury pomiędzy A i B umieszcza się chłodnicę, zaś otrzymane dzięki niej z bardzo małą domieszką kwasu azotowego.

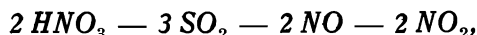
Przy utlenianiu otrzymuje się NO , które z tlenem powietrza tworzy NO_2 , służące następnie do utleniania kwasu siarkowego. Pierwsze utlenianie przebiega nadzwyczaj wolno i należy się liczyć z tem, że utlenianie SO_2 zachodzi głównie przy pomocy kwasu azotowego. To utlenianie zachodzi w fazie ciekłej, gdzie przebiega znacznie szybciej, niż w fazie gazowej. Doświadczenie wykazało, że przemiana w fazie ciekłej, skoro przez warstwy cieczy przepuszcza się, według wynalazku, i gaz, zawierający 10% objętościowych SO_2 , dosięga 25000 do 50000 kg kwasu o ciężarze właściwym 1,53 na m^3 w ciągu 24 godzin. Dzięki temu nieznanemu dotychczas faktowi, można, przy pomocy niniejszego systemu, otrzymywać znacznie większą od dotychczasowej wydajność na jednostkę objętości i czasu.

W m należy doprowadzać tyle kwasu azotowego, aby utlenienie SO_2 zachodziło całkowicie, skutkiem czego otrzymuje się nadzwyczaj duże ilości NO i NO_2 w gazach, które opuszczają A przez wylot d . Te gazy wraz z powietrzem i bardzo małą ilością nieutlenionego SO_2 jak również z parą wodną, odpowiadającą w danej temperaturze ciśnieniu pary, panującemu nad cieczą na najwyższej przegrodzie w A, przechodzą przez rurę $d-e$ do B. Celem uniknięcia w B zbyt wysokiej temperatury pomiędzy A i B umieszcza się chłodnicę, zaś otrzymane dzięki niej skropliny wypływają w p i zostają przy pomocy pompy 1 nawrócone do A, gdzie służą za środek utleniający. Wodę dodaje się w miarę potrzeby.

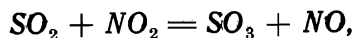
Ciecz absorbującą, np. kwas siarkowy, posiada w rozmaitych strefach najodpowiedniejsze do przeprowadzenia reakcji stężenie, które można regulować np. przez doprowadzenie na przegrody odpowiednio stężonego kwasu siarkowego.

W *B* gazy płyną w górę poprzez przegrody *f*, napotykać wprowadzoną w *i* i płynącą z górnych przegród na dolne wodę, rozcieńczony kwas azotowy lub siarkowy, przyczem następuje absorbcja „nitrozowych” gazów i tworzy się kwas azotowy lub nitrozylosiarkowy albo mieszaniny kwasu azotowego z siarkowym, które odpływają przez przewód w *k* do pompy *l*, doprowadzającej je do *A*. Gazy uwolnione od kwasu siarkowego i tlenków azotu uchodzą w *g* przez *E* i *h*.

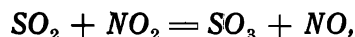
Gdy utlenianie przebiega w *A* tylko, według powyżej przytoczonych równań, wówczas otrzymuje się:



to jest na 3 objętości SO_2 otrzymuje się 2 objętości NO , względnie NO_2 . Skoro gaz zawiera początkowo 10% objętościowych SO_2 , wówczas otrzymuje się najwyżej $\frac{2}{3} \times 10 = 6,7\%$ objętościowych NO , względnie NO_2 . Przy wysokiej temperaturze prócz tego następuje rozkład kwasu azotowego tak, iż NO i NO_2 powstaje również i w ten sposób. Ponieważ jednak zwykle w fazie ciekłej nie zachodzi całkowite utlenienie, lecz częściowo również i w fazie gazowej według równania:



więc otrzymuje się nieco mniejszą od 6,7 zawartość azotu, np. 5 — 6% objętościowych. Taka zawartość tlenków azotu jest jednak znacznie większa od stosowanej w sposobie komorowym. Skutkiem tego następuje również bardzo silne utlenianie gazu pomiędzy przegrodami, to jest w fazie gazowej, według równania:



poczem NO utlenia się tlenem powietrza tak, iż ponownie otrzymuje się NO_2 . To u-

tlenianie SO_2 w fazie gazowej ma specjalne znaczenie przy utlenianiu gazu, uchodzącego z *A* i zawierającego SO_2 . Można nawet część SO_2 utlenić w aparacie *B*, to jest rozpuścić w wodzie w *B* ostatnie ślady SO_2 w gazie, które zostają natychmiast utlenione przez kwas azotowy. W ten sposób straty SO_2 w uchodzącym gazie można obniżyć do bardzo małej ilości, co niełatwo było uzyskać w dotychczasowych sposobach.

Następna zaleta nowego sposobu polega na lepszym i zupełniejszym, niż w dotychczasowych sposobach regenerowaniu tlenków azotu i kwasu azotowego. W aparacie absorbcyjnym *B* absorbuje się tlenki azotu praktycznie całkowicie, czego nie można było dokonać w wieżach Gay-Lussac'a o dotychczasowych wymiarach.

Kwas azotowy oraz, ewentualnie obecne, gazy „nitrozowe” usuwa się całkowicie z kwasu siarkowego, zanim opuści on system roboczy przez *n*. Skoro kwas siarkowy nie jest zupełnie wolny od kwasu azotowego, wówczas, jak to uprzednio wspomniano, w specjalnym aparacie można usunąć kwas azotowy i „nitrozowe” gazy przez przedmuchanie kwasu siarkowego gazem, np. powietrzem lub gazami w *B*. Usunięte „nitrozowe” gazy nawraca się do systemu roboczego, np. do strefy utleniania, gdzie zostają użyte za środek utleniający, albo też do strefy utleniania, jednakże przed strefą absorbowania, celem utlenienia i regeneracji w postaci kwasu azotowego.

Utrzymywanie odpowiedniej temperatury w rozmaitych częściach aparatu *A* posiada wielkie znaczenie. Gazy, dopływające przez *b* są naogół bardzo gorące, a ponieważ prócz tego przy chemicznej przemianie również wywołuje się ciepło, więc temperatura mogłaby nadmiernie wzrosnąć. Jasnym jest, że można tu stosować pośrednie chłodzenie, np. chłodzenie gazu przed jego wejściem do aparatu lub chłodzenie gazu albo cieczy w dowolnej części aparatu *A*. Ten sposób chłodzenia nie jest zupełnie ko-

rzystny, ponieważ kwas łatwo nagryza materiał, z którego jest zrobiona chłodnica. Prościej jest przed aparatem A, np. do wchodzących gazów, albo na odpowiedniej wysokości do samego aparatu A wprowadzać powietrze lub zimne gazy. Dzięki temu, wzrasta odparowanie cieczy, zużywające ciepło, przez co następuje spadek temperatury. Powietrze, wprowadzane do A w celu chłodzenia, może być pobierane poprostu z zewnątrz; można jednak z korzyścią używać gaz, przepuszczony przez C (gaz chłodzony), jak to przedstawiono na fig. 3, lub też można pobierać gaz z B z dowolnej wysokości albo też gaz z wentylatora E. Pobieranie gazu z C, według fig. 3, posiada tę dogodność, że zawartość azotu w A jest bardzo wysoka. Prócz tego do chłodzenia można również stosować wodę dodawaną do strefy utleniania.

Jasnym jest, że kwas azotowy można doprowadzać nie tylko do górnej przegrody w A (przez *m* na fig. 2), lecz również na jedną lub parę dowolnych przegród w A, w podobny sposób można część gazu w A z górnej przestrzeni *m*, *q*, fig. 3, wprowadzać do dolnej przestrzeni *r*. Przez takie urządzenie można do pewnego stopnia utrzymać zawartość „nitrozowych” gazów w pewnych częściach A.

Skoro rozporządza się gazami piecowymi o dużym stężeniu SO_2 , wówczas niniejszy sposób jest bardzo korzystny, gdyż w tym przypadku zawartość tlenu w gazach jest niska i utlenianie *NO* musiałoby przebiegać wolno. Niema to jednak większego znaczenia, gdy utlenianie SO_2 zachodzi przy pomocy kwasu azotowego. Jednakże *NO* należy utlenić do NO_2 , zanim zostanie on zaabsorbowany w B, i w tym celu do utlenienia należy doprowadzić powietrze np. w S na fig. 3. Powietrze to można, oczywiście, wprowadzić do systemu roboczego w dowolnym miejscu, jednakże tak, by *NO* uległ utlenieniu, zanim dojdzie do absorpcyjnego aparatu B.

Jako przykład szybkości utleniania SO_2 w warstwie cieczy, na fig. 4 przedstawiono wykres, który podaje procentową zawartość SO_2 w gazie, przemienionym na H_2SO_4 , skoro doprowadzane gazy zawierają 10% objętościowych SO_2 i gdy przepuszcza się je w postaci pęcherzyków przez warstwę kwasu, którym w jednym przypadku jest HNO_3 o rozmaitych stężeniach, a w drugim 10% $H_2SO_4 + HNO_3$ w rozmaitych stężeniach, a w trzecim przypadku 30% $H_2SO_4 + HNO_3$ w rozmaitych stężeniach. Z powyższego wynika, że do A najlepiej jest doprowadzać kwas azotowy, zawierający 25 — 27% HNO_3 . Wraz ze spadkiem zawartości HNO_3 wzrasta zawartość H_2SO_4 , co się powtarza od przegrody do przegrody. Jasnym jest, że przez wpompowanie kwasu azotowego, względnie stężonego kwasu siarkowego, w odpowiednich ilościach na każdą przegrodę można uzyskać mieszaninę kwasów, która na tej właśnie przegrodzie powoduje najlepszą i najwyższą przemianę SO_2 na H_2SO_4 .

Z przedstawionego na fig. 5 wykresu wynika, że przemiana zmienia się wraz ze zmianą zawartości SO_2 w gazie. Krzywa podaje procenty przemienionego na jednej półce SO_2 , gdy do absorpcji użyto 30% HNO_3 bez H_2SO_4 , a szybkość przepływu gazu wynosiła 5,5 m³/min i na m².

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania kwasu siarkowego przez utlenienie kwasu siarkawego i uwodnienie otrzymanego trójtlenku siarki, znamienny tem, że przeprowadza się w ciekłej fazie przy przepuszczaniu, przetłaczaniu, ssaniu lub podobnym przeprowadzaniu gazu w bardzo rozdrobnionej postaci przez ciecz w kierunku od dołu do góry, przyczem wspomniana ciecz, służąca jako środek utleniający, składa się z kwasu azotowego, albo kwasu azotowego i siarkowego albo też kwasu nitrozylosiarkowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że utlenianie kwasu siarkawego rów-nież przeprowadza się w fazie ciekłej.

3. Sposób według zastrz. 6, znamien-ny tem, że wywiązujące się przy reakcji „ni-trozowe” gazy regeneruje się przez absorbc-ję w wodzie lub odpowiednio rozcieńczo-nym kwasie azotowym albo siarkowym, przyczem otrzymuje się kwas azotowy, względnie nitrozylosiarkowy, lub też mie-szaniny kwasu azotowego z siarkowym, któ-re używa się w systemie roboczym jako środek utleniający.

4. Sposób według zastrz. 3, znamien-ny tem, że potrzebną do otrzymania kwasu siarkowego wodę dodaje się całkowicie lub częściowo razem z użytym do utlenienia kwasem azotowym, względnie z miesza-niami kwasu azotowego z siarkowym.

5. Sposób według jednego z zastrz. 3 — 4, znamien-ny tem, że potrzebną wodę dodaje się bądź oddzielnie, bądź razem z kwasem azotowym lub mieszaninami kwasu azotowego z siarkowym do ostatniej strefy utleniania albo do paru stref utleniania.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, zna-mien-ny tem, że doprowadzane gazy przed otrzymywaniem kwasu, względnie przed utlenieniem i otrzymywaniem kwasu, chłodzi się.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, zna-mien-ny tem, że gazy po utlenieniu, ale przed absorbcją gazów nitrozowych, chłodzi się, ewentualnie z jednoczesnem doda-niem wody, dzięki czemu otrzymuje się skropliny, które nawraca się do systemu ro-boczego, gdzie zostają użyte jako środek utleniający.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, zna-mien-ny tem, że stężenie absorbującej cie-czy, np. kwasu siarkowego, utrzymuje się w rozmaitych fazach procesu, np. przez do-datek odpowiednio stężonego kwasu siar-kowego, na poziomie najkorzystniejszym w każdej poszczególnej fazie przy wytwarza-niu $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, zna-mien-ny tem, że otrzymany kwas siarkowy uwalnia się od kwasu azotowego oraz, ewen-tualnie, obecnych w nim nitrozowych gazów, przez przepuszczanie, przetłaczanie, ssanie lub podobne przeprowadzanie przezeń nie-skraplającego się w danych temperaturach gazu, np. dwutlenku siarki lub powietrza, albo mieszaniny obu.

10. Sposób według zastrz. 9, znamien-ny tem, że usunięte „nitrozowe” gazy na-wraca się do systemu roboczego, np. do fa-zy utleniania, gdzie się je stosuje, jako śro-dek utleniający, lub też po strefie utlenia-jącej, ale przed strefą absorbcji, celem utle-nienia i zregenerowania ich w postaci kwa-su azotowego.

11. Sposób według jednego z zastrz. 1 — 10, znamien-ny tem, że otrzymany kwas siarkowy uwalnia się od kwasu azotowego przez destylację pod zmniejszonym częst-kowem ciśnieniem kwasu azotowego.

12. Sposób według zastrz. 1 — 11, zna-mien-ny tem, że celem chłodzenia doprowa-dza się gaz lub gazy, np. powietrze, bądź przed strefą utleniania, np. wraz z wchodzą-cemi gazami, bądź w strefie utleniania.

13. Sposób według zastrz. 12, znamien-ny tem, że celem chłodzenia doprowadza się ochłodzony gaz, uchodzący ze strefy u-tleniania.

14. Sposób według jednego z zastrz. 1 — 13, znamien-ny tem, że celem chłodze-nia doprowadza się wodę do strefy utlenia-nia.

15. Sposób według jednego z zastrz. 1 — 14, znamien-ny tem, że celem utlenie-nia nitrozowych gazów do systemu robocze-go doprowadza się powietrze przed strefą absorbcji.

16. Urządzenie do wykonania sposobu według zastrz. 1 — 15, znamienne tem, że składa się z jednego lub paru naczyń (A), zawierających ciecz w jednej lub paru war-stwach i zaopatrzonych w dopływ gazu, słu-żący do doprowadzania gazu przez dno lub

wpobliżu dna do warstwy lub warstw cieczy.

17. Urządzenie według zastrz. 16, znamienne tem, że gaz i ciecz płyną w niem przeciwnie.

18. Urządzenie według zastrz. 16 lub 17, znamienne tem, że zaopatrzone jest w jedną lub parę sitowych przegród (*c*), posiadających z jednej strony dopływ gazu.

19. Urządzenie według zastrz. 16 — 18, znamienne tem, że zaopatrzone jest w przewody do przeprowadzania cieczy z jednej warstwy do drugiej.

20. Urządzenie według zastrz. 16 — 19, znamienne tem, że zaopatrzone jest w przewody do doprowadzania cieczy z zewnątrz do jednej lub paru warstw cieczy oddzielnie.

21. Urządzenie według zastrz. 16 — 20, znamienne tem, że zaopatrzone jest w przewody do przeprowadzania gazu z gazowej przestrzeni ponad jedną warstwą cieczy do gazowej przestrzeni ponad inną warstwą cieczy.

22. Urządzenie według zastrz. 16 — 21, znamienne tem, że jest zaopatrzone w przewody do pobierania cieczy oraz gazu celem chłodzenia i doprowadzania do jednej lub paru stref.

23. Urządzenie według zastrz. 1 — 22, znamienne tem, że jedno lub parę naczyń (*A*) do utleniania jest połączone przy pomocy przewodu do gazu z naczyniem (*B*) do regeneracji gazów „nitrozowych”.

24. Urządzenie według zastrz. 23, znamienne tem, że zaopatrzone jest w urządzenie chłodnicze (*C*) do chłodzenia gazu, uchodzącego z naczynia lub naczyń do utleniania do naczynia lub naczyń, służących do regenerowania gazów „nitrozowych”.

25. Urządzenie według zastrz. 24, znamienne tem, że zaopatrzone jest w dopływ doprowadzający wodę przed urządzeniem chłodzącym do przewodu pomiędzy naczyniem lub naczyniami do utleniania a naczyniem lub naczyniami do regenerowania gazów „nitrozowych”.

26. Urządzenie według zastrz. 23 — 25, znamienne tem, że zaopatrzone jest w przewód (*k—m*) do nawracania cieczy, np. przy pomocy pompy (*1*) lub innego odpowiedniego przyrządu, z naczynia lub naczyń do regenerowania nitrozowych gazów do naczynia lub naczyń do utleniania, najkorzystniej z pierwszej strefy regeneracji do ostatniej strefy utleniania.

27. Urządzenie według zastrz. 24 — 26, znamienne tem, że zaopatrzone jest w przewód (*p*) do nawracania powstających przy chłodzeniu skroplin do naczynia lub naczyń do utleniania.

28. Urządzenie według zastrz. 24 — 27, znamienne tem, że zaopatrzone jest w przewód, służący do nawracania ochłodzonego przy pomocy chłodzącego urządzenia gazu do jednej lub paru stref utleniania.

29. Urządzenie według zastrz. 23 — 28, znamienne tem, że zaopatrzone jest w dopływ (*s*) do pobierania powietrza lub gazu i doprowadzania go do przewodu gazowego pomiędzy naczyniem lub naczyniami do utleniania i naczyniem lub naczyniami do regenerowania nitrozowych gazów.

Industriemiska
Aktiebolaget.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

Fig. 4

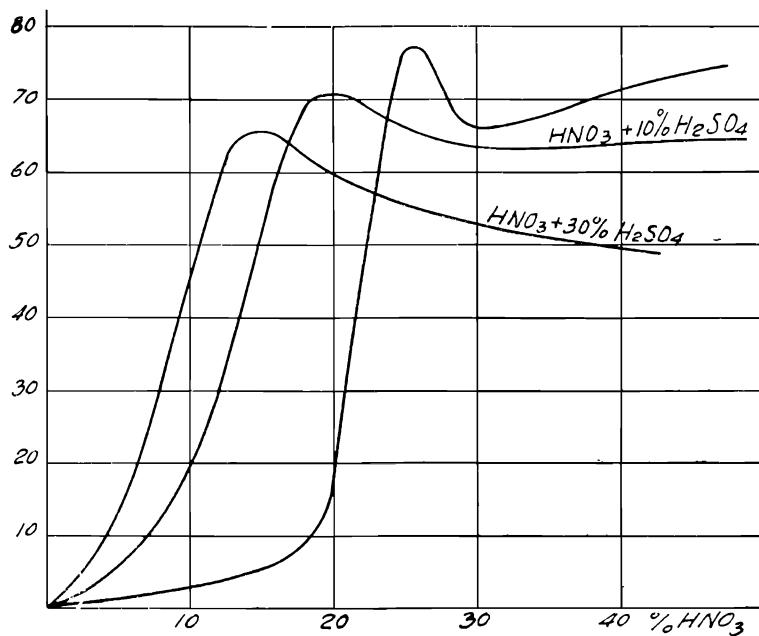


Fig. 1

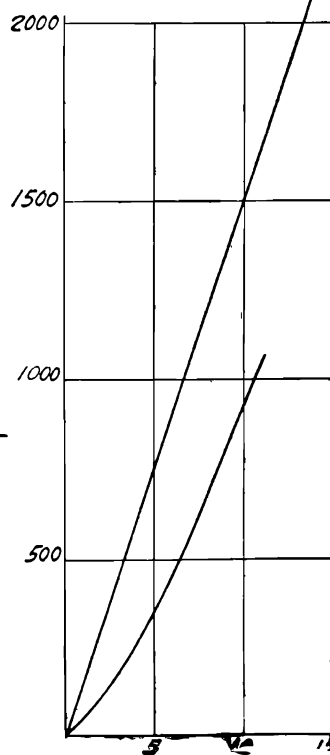


Fig. 5

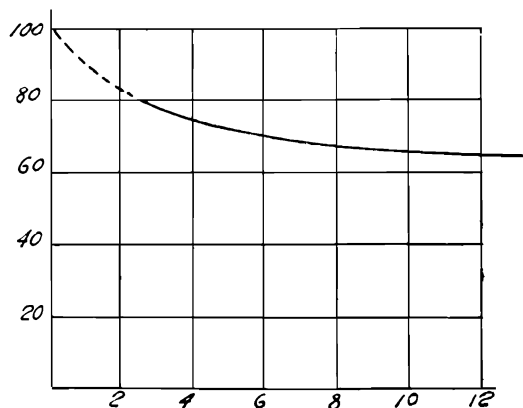


Fig. 2

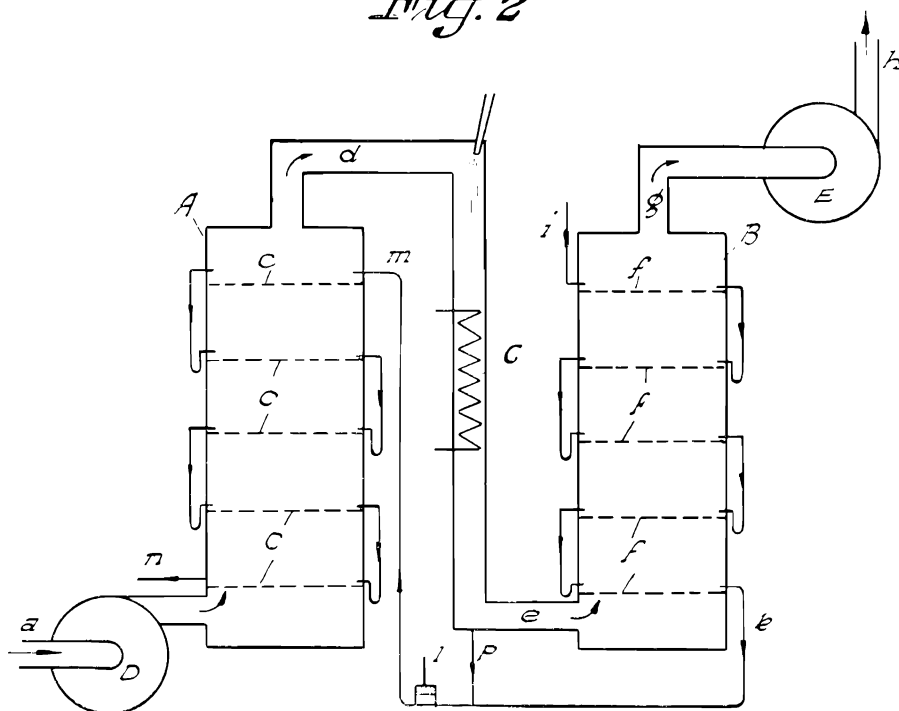


Fig. 3

