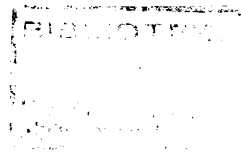


Warszawa, 21 stycznia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



COlb 17/78



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20808.

Metallgesellschaft Aktiengesellschaft
(Frankfurt n. M., Niemcy).

Kl. 12 i, 24-

12 v, 17/78

Sposób wytwarzania kwasu siarkowego.

Zgłoszono 16 grudnia 1932 r.

Udzielono 10 grudnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 18 grudnia 1931 r. dla zastrz. 1, 3—6; 13 lutego 1932 r. dla zastrz. 7;

1 czerwca 1932 r. dla zastrz. 8 i 9; 22 czerwca 1932 r. dla zastrz. 11—13 (Niemcy).

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania kwasu siarkowego, według którego gazy, zawierające SO_2 , są przetwarzane na SO_3 w obecności ciał kontaktowych oraz powietrza lub innych gazów, zawierających tlen, i w obecności co najmniej takiej ilości wody, w postaci pary, jaka jest niezbędna do wytworzenia stężonego kwasu siarkowego.

Wytwarzanie kwasu siarkowego według sposobu kontaktowego odbywało się dotychczas w zasadzie w ten sposób, że gazy SO_2 , otrzymywane z prażaków lub podobne, poddawano przedewszystkiem dokładnemu oczyszczaniu w osadnikach pyłu i w płóczkach wodnych, następnie osuszano je w wieżach i wreszcie doprowadzano do urzą-

dzeń kontaktowych dla przetworzenia na SO_3 . Gazy, opuszczające urządzenie kontaktowe, chłodzono przez wymianę ciepła ze świeżym gazem i następnie bezwodnik kwasu siarkowego pochłaniano w wieżach stężonym kwasem siarkowym.

Zauważono już, że niektóre z katalizatorów, stosowanych do wytwarzania kwasu siarkowego, są nieczułe na działanie wody; wobec tego przy przeróbce gazów z prażaków proponowano wprowadzać je bezpośrednio do pieca kontaktowego wraz z tą ilością wody, jaką one zawierają w postaci wilgoci, zabranej z powietrza, a więc bez suszenia.

Wynalazek wykracza jednak poza tę

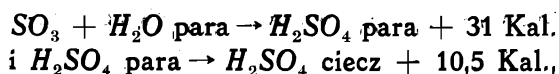
propozycję, gdyż gazy są doprowadzane według wynalazku tego do katalizatora wraz z taką ilością pary wodnej, że przy następującem ochłodzeniu kwas siarkowy może być skroplony bezpośrednio. W tem leży niezwykle uproszczenie sposobu wytwarzania kwasu siarkowego, gdyż można nie tylko zaniechać wszelkiego rodzaju osuszania gazów, zawierających SO_2 , nawet przy większej zawartości w nich pary wodnej, lecz również odpada przemylanie gazów stężonym kwasem siarkowym, stosowane dotychczas. Właśnie w obecności pewnych ilości wilgoci przemylanie tego rodzaju dawałoby w rezultacie kwas rozcieńczony, który trzeba byłoby stężyć. Jeżeli jednak, zgodnie z wynalazkiem, dodać do gazów tyle pary wodnej, aby kwas siarkowy mógł się skraplać bezpośrednio, to zbędne jest płótkowe urządzenie pochłaniające.

Wynalazek posiada poza tem tę zaletę, że ciepło, powstające wskutek łączenia się SO_3 z H_2O , a następnie wskutek skraplania, może być użyte do podgrzewania gazów, stosunkowo ubogich w SO_2 .

Stężenie gazów przy stosowaniu sposobu kontaktowego wynosiło dotychczas około 5% objętościowych SO_2 lub więcej, gdyż dopiero przy takim stężeniu mogło być pokryte zapotrzebowanie ciepła, niezbędne do przeprowadzenia tego procesu. Przy stężeniu mniejszem gazy przed katalizą należało ogrzewać dodatkowo. Według dotychczasowych sposobów wytwarzania kwasu siarkowego uzyskiwano tylko ciepło, wynikające z reakcji:



natomiast przy sposobie według wynalazku otrzymuje się ponadto ciepło, wynikające z reakcji:



a zatem, ogólna ilość ciepła jest dwa razy tak wielka, co umożliwia stosowanie odpowiednio mniejszych stężeń gazów, wprowadzanych do pieców kontaktowych.

Sposobem według wynalazku przeprowadzono katalizę gazów, zawierających 2% objętościowych SO_2 , obciążonych odpowiednią ilością wilgoci i ogrzewanych, i osiągnięto znaczną wydajność. Dla wszczęcia procesu należało zastosować na początku krótkotrwałe podgrzewanie urządzenia kontaktowego.

Temperatura w urządzeniu kontaktowym wynosiła około 400 — 500°C.

To niespodziewanie korzystne zachowanie się gazów wilgotnych przy tem doświadczeniu, można wytłumaczyć tem, że H_2SO_4 w temperaturach, stosowanych w urządzeniu kontaktowym, zostaje zdysocjowany w wysokim stopniu na H_2O i SO_3 i że w ten sposób H_2SO_4 , który mógłby wywrzeć pewne działanie na ciała kontaktowe, w tych temperaturach wcale na te ciała nie oddziaływa.

Dopiero po opuszczeniu ciał kontaktowych przy dalszem chłodzeniu gazów SO_3 i H_2O łączą się one na H_2SO_4 , który zostaje skroplony przy dokładnem zachowaniu warunków, o których będzie jeszcze mowa.

Katalizatory, stosowane do przeprowadzania procesu, muszą być przede wszystkim nieczułe na działanie wody. Tym wymaganiom odpowiadają ciała kontaktowe, zawierające tlenek wanadu. Szczególnie korzystny okazał się katalizator, składający się z tlenku wanadu, strąconego kwasu krzemowego i tlenku potasowca, zwłaszcza tlenku potasu. Jednak i wszystkie inne katalizatory, zawierające tlen lub mieszaniny takich katalizatorów, okazały się stosowne, przyczem należy mieć na uwadze, aby siarkowanie tlenków było związane z dodatkiem kwasu, któryby w temperaturach, panujących podczas katalizy, miał zdolność rozszczepiania siarczanów.

Naprzykład, do tego celu nadaje się mieszanina katalizatora tlenowego, zawierającego tlenek wanadu łącznie z tlenkami potasowców lub wapniowców, z kwasem krzemowym, tytanowym, dwutlenkiem germanu, kwasem cynowym, kwasem fosforowym, kwasem wolframowym lub kwasem molibdenowym. Zamiast tlenków wanadu mogą być stosowane tlenki pierwiastków grupy żelaza, aż do manganu włącznie, lub podobne. Najlepiej pracuje się jednak z katalizatorem, składającym się z tlenku wanadu, tlenku potasowca oraz strąconego kwasu krzemowego.

Gdy zawartość SO_2 w gazach jest jeszcze mniejsza, co przy wahaniach składu gazów przemysłowych łatwo może mieć miejsce, np. przy przeróbce zupełnie ubogich gazów hutniczych, stwierdzono fakty następujące.

Przekonano się, że ciała kontaktowe, np. wanadowe, stosowane przy wykonywaniu powyższego sposobu, są nieczułe na działanie gazowych produktów spalania paliwa. Wynika z tego, że gazy, zawierające SO_2 , można bezpośrednio ogrzewać, np. przez skierowanie płomienia ogrzewczego wewnątrz urządzenia kontaktowego.

Ogrzewanie może się odbywać przez spalanie gazów olejów palnych lub ciał podobnych. Najkorzystniej stosować ciała palne, zawierające wodór, które podczas spalania wytwarzają wodę i w ten prosty sposób służą do wytworzenia niezbędnej zawartości wilgoci.

Ogrzewanie można jednak przeprowadzać w ten sposób, że gazy palne łącznie z gazami, zawierającymi SO_2 , przepuszcza się poprzez ciała kontaktowe, dzięki którym następuje utlenianie tych gazów. Można proces utleniania SO_2 połączyć np. z procesem spalania CO. Jedna cząsteczka CO zastępuje przy uzyskiwaniu ciepła trzy cząsteczki SO_2 . Wynika z tego, że przy stosowaniu sposobu według wynalazku można uzyskać ten sam skutek cieplny z gazami o

2% procentach objętościowych SO_2 i 1% objętościowym CO, jak i z gazami o 5% objętościowych SO_2 według procesu klasycznego.

Oczywiście, zamiast ogrzewania bezpośredniego, np. zapomocą palnika lub przez spalanie w styczności z masą, można również stosować ogrzewanie pośrednie.

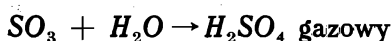
Co się tyczy ogrzewania bezpośredniego, to może się okazać potrzebne, w przypadku spalania paliwa w komorze kontaktowej, ochranianie masy kontaktowej przed stałymi produktami spalania, które, oczywiście, mogłyby masę zanieczyścić. W tym celu przed masą umieszcza się warstwę ochronną, np. warstwę kwarcu, lub gazy prowadzi się w ten sposób, żeby części stałe zmusić do osadzenia się, zanim one mogłyby przeniknąć do masy kontaktowej.

Dotychczas ogłoszono mało prac, omawiających warunki pracy z gazami rozcieńczonymi, te zaś ogłoszone prace zawierają niejednokrotnie wskazówki fałszywe i praktycznie nie do zastosowania. Doświadczenia Remy'ego i Finne'a np. wykazują, że gazy, zawierające SO_3 , były przepuszczane przez wodę wrzącą i dopiero po obciążeniu się znacznymi ilościami pary wodnej mogły być absorbowane przez osiadającą parę wodną. Tym sposobem otrzymano więc kwas siarkowy bardzo rozcieńczony.

Doświadczenia Adadurów'a wyjaśniają tylko stosunki, zachodzące w temperaturach powyżej punktu wrzenia stężonego kwasu siarkowego. Stwierdził on przytem, że SO_3 i H_2O w granicach temperatur od 450° wstecz do 338° muszą się koło siebie znajdować co najmniej w ciągu 3 do 6 sek, aby możliwe było złączenie się ich na kwas siarkowy, początkowo w postaci par. Dopiero wówczas przy dalszym ochładzaniu jest możliwe skraplanie całkowite, przyczem specjalny nacisk jest położony na to, że stopień stężenia otrzymanego kwasu siarkowego jest zależny od całkowitej ilości obecnej pary wodnej.

Jeżeli poruszano jeszcze gdziekolwiek sprawę skraplania kwasu siarkowego w obecności pary wodnej, to równocześnie zaznaczano, że stopień stężenia kwasu siarkowego jest zależny od ilości dodanej pary wodnej, wobec czego przewidywano ochłodzenie aż do punktu wrzenia wody.

W przeciwieństwie do poglądów, wypowiadanych dotychczas, okazało się, zgodnie z wynalazkiem, że czas przebywania gazów w temperaturach powyżej 338°C nie ma znaczenia przy tworzeniu się kwasu siarkowego. Już z równania:



można wyliczyć, że w temperaturze 338°C w gazach rozcieńczonych wogóle jeszcze nie cały SO_3 może być związany z H_2O i nawet przy dłuższym przebywaniu gazów w temperaturze powyżej 338°C nie zostanie dokonane związanie całkowitych ilości SO_3 i H_2O na H_2SO_4 w stanie gazowym.

Stwierdzono jednak, że nie może być obniżona krytyczna szybkość ochładzania właśnie między temperaturą skraplania się i temperaturą około 140 — 150°C. Szczególnie ważne jest to, żeby szybkość ochładzania nie przekraczała tej miary w jakimkolwiek miejscu prądu gazu. Byłoby więc już niezmiernie szkodliwe, gdyby przy ściankach naczynia do skraplania odbywało się szybsze ochładzanie miejscowe wtedy, gdy wewnątrz tego naczynia odbywałoby się ono wolniej, pomimo tego, że przeciętna szybkość ochładzania znajdowałaby się nawet w granicach przepisanych. Ten krytyczny okres ochładzania wynosi około 0,5 sek. Górna granica temperatury, to jest punkt skraplania się gazów leży przy 338°C, lecz nie stale, co zależy przeważnie od zawartości w tych gazach zarówno SO_3 , jak i H_2O . Tylko w przypadku poszczególnym temperatura ta może być obliczona na podstawie stałych danych fizycznych.

Szczególne jednak znaczenie posiada inny fakt stwierdzony, że granica dolna temperatury, w jakiej odbywa się chłodzenie gazów przy skraplaniu według zasad przytoczonych, nie powinna być niższa od 140°C. Z tego wynika znaczne ulepszenie sposobów, dotychczas proponowanych, gdyż, z jednej strony, urządzenia, niezbędne do chłodzenia gazów, mogą być znacznie zmniejszone, a po drugie, co jest jeszcze ważniejsze, skraplanie wysokoprocentowego kwasu siarkowego można przeprowadzać nawet w obecności nadmiaru pary wodnej.

Wynalazek polega zatem w zasadzie na tem, że skraplanie właściwe kwasu siarkowego przeprowadza się w granicach temperatur pomiędzy punktem skraplania się gazów wstecz aż do około 140°C, pracując przytem dość wolno. Dopiero połączenie tych dwóch poglądów daje zadowalające rozwiązanie zagadnienia skraplania kwasu siarkowego z gazów, w których ciśnienie par $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ jest nieznaczące. Skraplanie przeprowadza się najkorzystniej w kolumnach, wyłożonych ciałami wypełniającymi. Wspomniano już powyżej, że zarówno przez łączenie się SO_3 z H_2O , jak i przez skraplanie par H_2SO_4 na płynny H_2SO_4 powstają znaczne wolne ilości ciepła. Poza tem należy odprowadzić ciepło mokrych gazów. Te ilości ciepła muszą być odprowadzone podczas skraplania, co nie jest łatwe, zwłaszcza jeżeli chodzi o otrzymanie większych ilości kwasu siarkowego. Zdawałoby się, że ciepło należy odprowadzać bardzo podobnie do tego, jak się to czyni przy wszelkich skraplaniach przez ochładzanie wodą bezpośrednio lub pośrednio. Takie jednak postępowanie przy omawianem skraplaniu kwasu siarkowego dałoby rezultat odwrotny, gdyż ochładzanie, np. przez wtryskiwanie wody w temperaturze krytycznej, wywołałoby oziębienie i utworzyłyby się mgły kwasu siarkowego, które dotychczas nie potrafiono przemienić znowu w postać kroplisto-cie-

kłą. A więc, uwalniające się ilości ciepła należy odprowadzać z wielką ostrożnością. Do tego nadają się kolumny z ciałami wypełniającymi, których zastosowanie umożliwia dobre przemieszanie gazów i nie dopuszcza do zbyt nagłego oziębienia przy ściankach.

Okazało się, że przy znacznych szybkościach przepływu ilości skroplin są większe na jednostkę przekroju. Można zatem z korzyścią pracować jeszcze przy szybkościach przepływu około 0,8 do 1,2 m/sek.

Ochładzanie w kolumnach skraplających tego rodzaju skutecznia się celowo przez wymianę ciepła ścianek z atmosferą otaczającą. Ażeby jednak nie potrzeba było budować kolumn skraplających zbyt wysokich, komorę skraplania kształtuje się celowo w postaci długiego kanału, otaczającego cylinder śrubowo. W ten sposób powstaje wieża pierścieniowa, która z zewnątrz i od wewnątrz jest opłukiwana powietrzem atmosferycznym i przy niewielkiej wysokości zapewnia gazom przy skraplaniu dostatecznie długą drogę i dość długi oraz dostatecznie wolny spadek temperatury.

Inny sposób budowy wieży polega na tem, że kolumnę dzieli się na większą liczbę małych kolumn na podobieństwo urządzenia do wymiany ciepła, aby przy dużych szybkościach przepływu osiągnąć również duże płaszczyzny chłodzenia, a wysokość konstrukcji — nieznaczną.

Zamiast chłodzenia ścianek przez wymianę ciepła z atmosferą otaczającą, może być ponadto obrany inny rodzaj chłodzenia, mianowicie przez sączenie stężonego kwasu siarkowego w niewielkich ilościach sposobem zraszania kolumn wzdłuż i wzdół. Ten sposób pracy nie ma nic wspólnego z adsorpcją, gdyż użyte ilości kwasu siarkowego są znacznie mniejsze. Trzeba jednak zwrócić na to uwagę, aby kwas siarkowy był wysokoprocentowy, np. 80%, gdyż, e-

wentualnie, większe ilości wody przy jej parowaniu ochładzałyby gazy zbyt silnie.

Gazy wprowadza się do urządzenia skraplającego w temperaturze, odpowiadającej mniej więcej punktowi skraplania mieszaniny lub nieco wyższej. Skraplanie odbywa się wówczas w temperaturze około 140°C.

Nawet w obecności znacznego nadmiaru pary wodnej, t. j. takiej ilości pary wodnej, która przewyższa ilość, potrzebną do utworzenia H_2SO_4 z SO_3 , przy utrzymaniu podanych warunków można stężyć wysokoprocentowy kwas siarkowy.

Jeżeli natomiast niema nadmiaru pary wodnej, to można dopuścić do dalszego ochładzania gazów w kolumnie, bez zwracania uwagi na szybkość ochładzania. Jeżeli zaś nadmiar pary wodnej istnieje, to przy dalszem ochładzaniu gazów stężenie kwasu w kolumnie może być regulowane temperaturą gazów. Dotychczas regulowano stężenie jedynie ilością pary wodnej. Okazało się, że przy ochładzaniu gazów do około 100°C można uzyskać 80% kwas, pomimo tego, że obecny nadmiar wody winien powodować znacznie silniejszy stopień rozcieńczenia. Najważniejszą rzeczą jest jednak zawsze, aby szybkość ochładzania w granicach wspomnianych nie była utrzymywana zbyt wielką.

Praca okazała się szczególnie korzystną przy zastosowaniu w kolumnie skraplającej zasady przeciwprądu, według której gazy wprowadza się do kolumny od dołu i odprowadza od góry, podczas gdy tworzące się skropliny kapią z góry nadół. Skroplony kwas siarkowy odprowadza się przy tym sposobie pracy w temperaturze około 280°C, wskutek czego bez trudności uzyskuje się stężenia 90% i wyższe.

Również i praca z prądem, przy której kwas siarkowy odprowadza się w temperaturze około 140°C, wydaje rezultaty dobre, jednak, ogólnie biorąc, nie pozwala na osiągnięcie stężeń kwasu tak wysokich, jak

praca według zasady przeciwprądu. Przy pracy według zasady przeciwprądu stężenie kwasu zależy oczywiście od temperatury, przy której gazy są wprowadzane do wieży skraplającej, wobec czego nadmiar wody nie wywołuje rozcieńczenia kwasu, wpływającego wdół.

Z wyżej podanych warunków wynika, że ochładzanie kwasu siarkowego musi się odbywać wolno i równomiernie w granicach temperatur pomiędzy punktem skraplania kwasu wdół aż do temperatury około 140°C. Szybkość ochładzania zostaje zatem zmniejszona podczas skraplania w jednakowych warunkach ochładzania, jeżeli punkt skraplania zostanie podniesiony. To może się stać, dzięki obecności znacznego nadmiaru pary wodnej. Do uzasadnienia tego służyć mogą wywody następujące.

Jak wiadomo, H_2SO_4 w temperaturach powyżej jego punktu wrzenia (330°C) ulega znacznemu rozkładowi na cząsteczki H_2O i SO_3 . Ta dysocjacja par kwasu siarkowego, przy założeniu stężenia SO_2 około 5% objętościowych, wynosi przy 330°C około 69%, o ile stosunek SO_3 do H_2O wynosi 1 : 1.

Równowaga reakcji



jest jednak zależna od zmiany składowej H_2O i to w taki sposób, że z powiększeniem udziału H_2O wzrasta udział kwasu siarkowego. Równowaga przesuwana jest zatem według równania na lewo. Przy podwojeniu ilości wody dysocjuje już tylko 50% par H_2SO_4 przy założeniu 5% gazów przy 330°C. Przy powiększeniu udziału wody trzykrotnie, dysocjuje już tylko 39% par kwasu siarkowego. Przez zwiększenie zawartości wody początek skraplania kwasu siarkowego przesuwana jest zatem do temperatur, które leżą mniej więcej o 50 — 70°C wyżej, aniżeli w warunkach normalnych. W chwili, gdy H_2SO_4

w stanie gazowym rozpoczyna przemianę na kwas siarkowy płynny, przy nadmiarze wody stosunki tej równowagi ulegają jeszcze bardziej zmianie na korzyść par H_2O , prowadząc tem samem do tworzenia się par H_2SO_4 . Jeżeli początkowo gaz zawiera H_2O i SO_3 w stosunku 2 : 1 i 50% kwasu siarkowego skroplono, to stosunek pozostałych ilości H_2O i SO_3 w gazie wynosi już nie 2 : 1, lecz 3 : 1. Stosunek ten zwiększa się w miarę powstawania skroplonego kwasu siarkowego.

Obecność nadmiaru pary wodnej wpływa niekorzystnie na stężenie utworzonego kwasu siarkowego, gdyż skraplanie kończy się przy 140 — 150°C, względnie niezależnie od zawartości wody. W tej temperaturze ciśnienie par powstającego kwasu siarkowego jest tak nieznaczne, że strata w odlocinach gazowych wynosi praktycznie zero. Odlociny gazowe o tej temperaturze można zatem odprowadzać z wież skraplających i otrzymać wysokie stężenie ściekającego kwasu siarkowego.

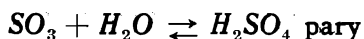
Para wodna w nadmiarze jest szczególnie nieszkodliwa przy frakcjonowaniu skraplaniu, gdy pracuje się według zasady przeciwprądu, gdyż w takim przypadku o stężeniu decyduje temperatura gazów w miejscu wprowadzania ich do wieży.

Stosunek pary wodnej do SO_2 powinien przekraczać 1,6 : 1, aby osiągnąć lepsze skraplanie się, może jednak być znacznie większy, niż 2 : 1.

Jak to wykazują poniższe przykłady, wydaje się nawet, że zwiększony dodatek wody wpływa na lepszą przemianę zapomocą katalizatora.

Podniesienie punktu skraplania może być również osiągnięte przy pracy pod zwiększonym ciśnieniem. Wiadomo wprowadzić, że przy katalizie od SO_2 do SO_3 równowaga zostaje przesunięta przez zwiększenie ciśnienia na korzyść SO_3 , jednak, w obecności znacznej ilości pary wodnej, zwiększenie ciśnienia ma ponadto za sku-

tek polepszenie warunków skraplania się, gdyż równowaga



zostaje przesunięta na korzyść tworzenia się par H_2SO_4 , wskutek czego podniesione zostaje ciśnienie cząsteczkowe kwasu siarkowego w postaci par. Ciśnienia mogą być przytem stosowane w znanych granicach, to jest około $1 \div 10$ atm.

W praktyce nasuwa się cały szereg możliwości do zastosowania wynalazku. Między innymi może być podjęte przerabianie gazów o nieznacznej lub wahającej się zawartości SO_2 , które dotychczas wypuszczano w atmosferę niewykorzystane. W przykładach poniższych wykazano cały szereg możliwości oraz podano bliższe szczegóły postępowania.

Przykład I. Gazy z gruszki Bessemera o 5% objętościowych SO_2 oczyszcza się od pyłu przez przemywanie wodą przy 35°C i następnie nasycza je ilością pary wodnej, wystarczającą do utworzenia kwasu siarkowego. W urządzeniu do wymiany ciepła gazy doprowadza się wtedy do temperatury około 450°C , niezbędnej do utlenienia, i w tej temperaturze wprowadza się je do komory kontaktowej, w której utlenia się SO_2 na SO_3 za pomocą katalizatora o składzie zasadniczym: kwas krzemowy — tlenek potasu — tlenek wanadawy (V_2O_5). Gazy gorące wprowadza się od góry do urządzeń do wymiany ciepła, stojących pionowo, przez które przechodząc, gazy ochładzają się tak bardzo, że wchodzi do wieży skraplającej, zawierającej ciała wypełniające, posiadając już temperaturę $280 - 300^\circ\text{C}$. Wieża ta posiada takie wymiary, że gazy ochładzają się, nie wolniej jednak, jak w ciągu jednej sekundy, do temperatury około 150°C . Gazy mogą być prowadzone przez taką wieżę zarówno z prądem, jak i w przeciwnym kierunku. Na końcu dolnym wieży odciąga się około 95% kwas siarkowy.

Wydajność procesu wynosi 96% w odniesieniu do użytej siarki. Proces ten ma specjalną zaletę właśnie przy zastosowaniu do gazów z gruszki Bessemera, gdyż wyrównywa znaczne wahania SO_2 , zwłaszcza w gazach, wytwarzanych np. przy przerabianiu w gruszcze Bessemera rudy miedzianej. Obecność wilgoci daje urządzeniu do wymiany ciepła taki zapas ciepła, że, nawet w przypadku gazów bardzo biednych lub w przypadku chwilowego braku SO_2 w gazach, jest zapewnione ogrzewanie stałe.

Przykład II. Gazy odlotowe z prażaków cynku o zawartości 5% objętościowych SO_2 przemywa się przy 35°C wodą, pozostawiając w nich jeszcze 5 — 6% objętościowych H_2O . Gazy, w ten sposób oczyszczone, ogrzewa się bezpośrednio do 450°C przez spalanie gazów wielkopiecowych. Gazy gorące przechodzą przez komorę kontaktową, w której zostają utlenione za pomocą katalizatora z pięciotlenku wanadu, tlenku potasu i kwasu krzemowego, otrzymanego drogą strącenia. Gazy, zawierające SO_3 i H_2O , ochładza się następnie pośrednio powietrzem lub przez natryskiwanie wody do $280 - 300^\circ\text{C}$ i wprowadza do wieży skraplającej tak, żeby posuwały się one od dołu ku górze. Wieża zawiera ciała wypełniające. Szybkość przepływu wynosi 0,2 m/sek. Ponieważ przy tej małej szybkości przepływu średnica wieży musi być odpowiednio dość znaczna i odprowadzanie ciepła gazów, jak również ciepła skraplania, odbywa się z jej wnętrza na zewnątrz, wieżę spryskuje się kwasem siarkowym o 90% H_2SO_4 , który ma za zadanie regulowanie równomiernego odprowadzania ciepła. Ilość kwasu dodawanego jest nieznaczna i jest równa mniej więcej ilości kwasu wytwarzanego. U wylotu wieży odciąga się kwas siarkowy o 90% H_2SO_4 . Temperatura gazów wyjściowych na górnym końcu wieży wynosi 140°C ; obecności H_2SO_4 lub mgły SO_3 w gazach odlotowych nie stwierdzono. Wydajność całkowita kwasu siarkowego wy-

nosi około 96% w stosunku do użytej siarki.

Przykład III. Gazy odlotowe z urządzenia Dwight'a o zawartości 4 — 5% objętościowych SO_2 i 15% objętościowych wody oczyszcza się mechanicznie od pyłu i wprowadza do urządzenia do wymiany ciepła w temperaturze 420°C . W tej temperaturze gazy wchodzi do komory kontaktowej, w której SO_2 przy pomocy katalizatora, opisanego w przykładzie I, jest utleniany na SO_3 . Gazy opuszczają komorę kontaktową przy 450°C i swe ciepło oddają świeżym gazom w urządzeniu do wymiany ciepła, ochładzając się przytem do około 320°C . Gazy te następnie wchodzi do kolumny skraplającej, u której dolnego końca odciąga się stężony kwas o zawartości 90 do 93% H_2SO_4 , podczas gdy u górnego jej końca w temperaturze 140°C uchodzą gazy odlotowe, zawierające parę wodną. Skraplanie przeprowadza się nie w jednej wieży, lecz w wielu, aby w ten sposób uzyskać większe powierzchnie chłodzące. Wydajność ogólna stężonego kwasu siarkowego wynosi 97% w stosunku do siarki użytej.

Przykład IV. Gazy odlotowe z gruszki Bessemiera o zawartości około 2% objętościowych SO_2 przemywa się wodą przy 20°C . Gazy, oczyszczone w ten sposób od pyłu, zawierają około 2 — 3% objętościowych H_2O . Gazy zimne ogrzewa się do 420°C w urządzeniu do wymiany ciepła i wprowadza następnie do komory kontaktowej, w której SO_2 utlenia się na SO_3 przy pomocy katalizatora. Odpływające gazy gorące oddają swe ciepło gazom świeżym, przepływając przez urządzenie do wymiany ciepła od góry do dołu. Ponieważ gazy te zawierały tylko około 2% objętościowych SO_2 , ochładzanie w urządzeniu do wymiany ciepła prowadzi się do osiągnięcia temperatury 200 — 150°C . Kwas siarkowy, spływający wdół, skrapla się w rurach urządzenia do wymiany ciepła, zawierających ciała wypełniające, i odciąga w postaci

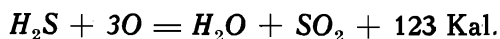
stężonego 95% kwasu siarkowego. Gazy odlotowe o temperaturze 150 — 200°C przechodzą przez małą kolumnę, zawierającą ciała wypełniające, w której skrapla się pozostały kwas siarkowy, dołączany następnie do głównych skroplin. Wydajność wynosi 97% w stosunku do użytej siarki.

Przykład V. Gazy z urządzenia Dwight'a o zawartości około 2% objętościowych SO_2 i o dostatecznej zawartości tlenu, przemywa się wodą w temperaturze 50 — 60°C , wskutek czego zawierają one potem około 12 — 20% objętościowych wody. Gazy przechodzą następnie przez urządzenie do wymiany ciepła, w którym są doprowadzane do temperatury, odpowiedniej do katalizy. Następnie SO_2 utlenia się na SO_3 w komorze kontaktowej, wypełnionej katalizatorem z tlenku potasu, tlenku wanadawego (V_2O_5) i kwasu krzemowego, poczem gorące gazy ochładza się w urządzeniu do wymiany ciepła, przy równoczesnem skraplaniu kwasu siarkowego. Temperatura gorących gazów przy wejściu do urządzenia do wymiany ciepła wynosi 400°C . Urządzenie to składa się z dwóch części, ustawionych pionowo. Do części pierwszej wchodzi gorące gazy zgóry przy 400°C i wychodzą od dołu przy około 280°C . Do części drugiej gazy wchodzi od dołu i opuszczają ją od góry w temperaturze około 150°C . Kwas, skraplający się w obu częściach, odciąga się od dołu z zawartością około 92% H_2SO_4 . Rury urządzenia do wymiany ciepła zawierają ciała wypełniające, aby skraplający się i spływający kwas lepiej wprowadzały w styczność z gazami przepływającymi i polepszały w ten sposób przebieg skraplania się par kwasu siarkowego. Szybkość przepływu w rurach urządzenia do wymiany ciepła wynosi 1,2 m/sek. Stosunek przekroju poprzecznego do długości tych rur dobiera się celowo w ten sposób, aby czas ochładzania od 280° do 150°C był większy od 0,6 sek. Ilość kwasu skraplanego wynosi więcej niż 99,9% całego wytworzonego

H_2SO_4 , podczas gdy wydajność ogólna wynosi 97,5%.

Wynalazek może być zastosowany szczególnie celowo do przeróbki na kwas siarkowy gazów, zawierających siarkowodor. Właśnie siarkowodor przy spalaniu swem na SO_2 daje również ilość pary wodnej, wystarczającą do utworzenia kwasu siarkowego. Gdzie tylko proponowano przerabianie siarkowodoru na kwas siarkowy, tam zawsze żądano, aby gazy po spalaniu i przed katalizą poddać całkowitemu osuszeniu. Nawet przy stosowaniu katalizatorów, niezbyt czułych na działanie wody, jak platyna, trzymano się uparczywie mniemania, że tak wysoka zawartość wody, jaką otrzymuje się przez spalanie siarkowodoru, jest niedopuszczalna przy przeprowadzaniu katalizy.

Przerabianie gazów, zawierających siarkowodor, sposobem według wynalazku, daje jednak z drugiej strony znaczne uproszczenie procesu otrzymywania kwasu siarkowego. Przedewszystkiem, nie jest potrzebne przeprowadzanie oczyszczania wstępnego, gdyż gazy stosowane są wolne od cząsteczek pyłu, a usuwanie wody z tych gazów, zgodnie z wynalazkiem, nie jest potrzebne. Przez spalanie siarkowodoru według równania:



osiąga się jednak takie ilości ciepła wolnego, że temperatura gazów spalania znacznie przekracza temperaturę, potrzebną w procesie kontaktowym. Nie potrzeba zatem żadnego urządzenia do wymiany ciepła, lecz, przeciwnie, nadmiar ciepła uzyskany przy spalaniu, może być użyty do innych celów. Gazy, otrzymywane ze spalania, ochładza się od razu do temperatury najwyższej, odpowiedniej do katalizy, która, w zależności od zawartości w gazach SO_2 i od szybkości ich przepływu, wynosi na początku katalizy 350 do 450°C. Po przejściu przez komorę kontaktową pary skrapla się,

jak to opisano wyżej. I tutaj może być potrzebne, ewentualnie, tylko ochładzanie, które można przeprowadzać bezpośrednio, albo przez dodanie powietrza lub przez wtryskiwanie wody (przykład II), lub też przez zraszanie wień skraplających kwasem siarkowym, albo też pośrednio.

Ponieważ do skraplania bardzo pożądanym jest nadmiar pary wodnej, gazy, zawierające siarkowodor i wykazujące przed spalaniem pewien stopień wilgotności, nadają się specjalnie, jako materiał wyjściowy.

Poniżej podaje się przykład przeprowadzenia tego procesu. Gaz siarkowodorowy, otrzymywany w postaci odlocin przy wykonywaniu sposobu „Le Petit” lub sposobem podobnym, spala się w palniku 1 z takim nadmiarem powietrza, aby zapewnić ilość tlenu, dostateczną do tworzenia SO_3 , lub nawet nadmiarem większym. Stąd gaz przechodzi do zwykłej chłodnicy powietrznej 2, w której zostaje ochłodzony, w zależności od zawartości SO_2 , do temperatury, najkorzystniejszej do zastosowania w urządzeniu kontaktowym, mniej więcej w granicach od 350 do 450°C. W komorze kontaktowej 3, znanej konstrukcji, zawierającej katalizator, nieczuły na parę wodną, np. katalizator z mieszaniny tlenku wanaadowego, tlenku potasowca i kwasu krzemowego, gazy te utlenia się w obecności nadmiaru tlenu na SO_3 . Wskutek utleniania w komorze kontaktowej samorzutnie powstaje temperatura około 500°C. Gazy przechodzą wtedy z komory kontaktowej do urządzenia skraplającego 4, zbudowanego na podobieństwo deflegmatora. W urządzeniu tem gazy ochładza się do temperatury poniżej 330°C i, w zależności od temperatury skraplania, uzyskuje się kwas siarkowy o stężeniu żądanem. Spalanie powinno być uskuteczniane celowo w ten sposób, że siarkowodor wraz z powietrzem spalania poddaje się w palniku sprężeniu, aby uzyskać zwiększenie ciśnienia, potrzebne do przeprowadzenia gazów przez całe urządzenie.

Wykryto poza tem, że siarkowodor może być spalany na H_2O i SO_2 katalitycznie w szczególnie niskich temperaturach. Siarkowodor można więc utleniać katalitycznie przez zastosowanie filtru kontaktowego zamiast palnika, a nie spalać go przy pomocy palnika otwartym płomieniem. Urządzenie, potrzebne do tego celu, może być uruchomiane niezależnie, lepiej jest jednak, gdy jest uruchomiane w połączeniu z piecem kontaktowym.

Sposób nadaje się zwłaszcza do przeróbki siarkowodoru, znajdującego się w gazie koksowniczym łącznie z amonjakiem, przyczem odbywa się następujący proces kołowy. Gaz koksowniczy przemywa się, według jednego ze znanych sposobów, np. sposobem „Le Petit” lub sposobem Girdler’a, i z płynów absorbujących odpędza się H_2S . Ten siarkowodor przerabia się w sposób, wyżej opisany, na kwas siarkowy, przy pomocy którego wymywa się amonjak z odsiarczonych gazów koksowniczych i uzyskuje się bezpośrednio w sposób znany siarczan amonu. A więc siarka i amonjak z gazów koksowniczych zostają zużytkowane bez wprowadzania obcych ciał dodatkowych i bez produktów odpadkowych.

Proces przebiega szczególnie korzystnie przy połączeniu obu tych sposobów, jeżeli ciepło, powstające przy spalaniu siarkowodoru i następnem tworzeniu się kwasu siarkowego, wyzyskuje się, w celu odpędzenia H_2S z płynów płóczkowych gazów koksowniczych. Ciepło wytwarza się zgodnie z wyżej opisanem, w dwóch miejscach; w urządzeniu chłodniczem bezpośrednio po spalaniu gazów oraz przy uwadnianiu kwasu w urządzeniu kontaktowym. Gazy odlotowe z urządzeń do nasycania amonjakiem można również wyzyskać do wytwarzania kwasu siarkowego.

W ogólności biorąc, ilości H_2S , otrzymywane z urządzeń do nasycania amonjakiem, nie są tak wielkie, aby mogły uzasadniać budowanie urządzeń obszerniejszych. Gaz

koksowniczy zawiera siarki przeciętnie około 7 do 8 g/m³. Przy produkcji nawet 1.000.000 m³ gazu dziennie siarki wypada zatem zaledwie około 700 do 800 kg. Gdyby nawet całą ilość tej siarki udało się schwytać w urządzeniu do nasycania amonjakiem w postaci H_2S , to i wtedy produkcja kwasu siarkowego wyrażałaby się zaledwie ilością około 2 do 2,5 tonn. Do przeróbki tej ilości zatem urządzenie musi być bardzo proste, jeżeli przeróbka takich gazów odlotowych ma się praktycznie opłacać. Temu właśnie warunkowi odpowiada sposób, opisany powyżej.

Przykład VI. Gazy odlotowe z urządzeń do przesycania amonjakiem, zawierające 20% siarkowodoru i około 80% CO_2 , a poza tem ślady HCN , $HCNS$ i innych związków organicznych, miesza się z powietrzem, spala w odpowiednim palniku i otrzymuje gazy z zawartością około 4 do 5% SO_2 i 10% tlenu. Temperatura gazów wynosi 600°C. Przez wtryskiwanie wody gazy ochładzają się i w rezultacie zawierają co najmniej dwa razy tyle wody, niż potrzeba do całkowitego utworzenia kwasu siarkowego. Ciepło, które przy ochładzaniu gazów do temperatury, odpowiedniej do katalizy (400 — 450°C), pozostaje wolne, zostaje oddane nazewnątrz przez chłodnicę powietrzną. Za tą chłodnicą gazy utlenia się w komorze kontaktowej, a następnie ochładza; utworzony kwas siarkowy osiada w kolumnie. Warunki ochładzania i skraplania są tu podobne do tych, jakie istnieją przy przeróbce gorących gazów prażelnych (patrz przykład II). Kwas jest odciągany w chwili wchodzenia gazów odlotowych do kolumny (patrz przykład II).

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu siarkowego, znamienny tem, że gazy, zawierające SO_2 , poddaje się działaniu katalitycznemu mas kontaktowych dowolnego rodzaju, z

wyjątkiem mas, zawierających platynę lub jej związki, w obecności pary wodnej i następnie utworzony H_2SO_4 poddaje się skraplaniu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że przeprowadza się frakcjonowanie skroplenie gazów, poddanych katalizie.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamien-ny tem, że ciepło uwodnienia SO_3 i ciepło rozwodnienia H_2SO_4 zużywa się do uzupełnienia ilości ciepła, niezbędnej do katalizy.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamien-ny tem, że stosuje się dodatkowe ogrzewanie bezpośrednie, np. zapomocą płomienia, bezpośrednio skierowanego do komory kontaktowej, lub gazów gorących, przeprowadzanych przez masy kontaktowe wraz z gazami, zawierającymi SO_2 .

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamien-ny tem, że do dodatkowego ogrzewania stosuje się gazy, zawierające wodór, przez spalenie którego uzyskuje się część wilgoci, niezbędnej do katalizy.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamien-ny tem, że, jako ciała kontaktowe, stosuje się wanadowe masy kontaktowe, składające się z kwasu krzemowego, tlenku wanadu i tlenku potasu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamien-ny tem, że kwas siarkowy wytwarza się przez spalanie odlocin, zawierających siarkowodór, doprowadzanych do pieca kontaktowego bez osuszania, ewentualnie tylko po ochłodzeniu ich.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamien-ny tem, że do wytwarzania kwasu siarkowego stosuje się odlociny z płóczki amonjakalnej, zawierające siarkowodór i dwutlenek węgla, spala te gazy z dodatkiem powietrza, zamienia bez uprzedniego osuszania przy pomocy mas kontaktowych SO_2 na SO_3 i otrzymany kwas siarkowy poddaje skraplaniu frakcjonowanemu.

9. Sposób według zastrz. 8, znamien-ny tem, że gazy, opuszczające katalizator, ochładza się.

10. Sposób według zastrz. 9, znamien-ny tem, że ochładzanie gazów w urządzeniu skraplającym skuteczniejsza się przez zraszanie kwasem siarkowym.

11. Sposób według zastrz. 1 — 10, znamien-ny tem, że przemianę katalityczną SO_2 na SO_3 oraz skraplanie otrzymanego kwasu siarkowego przeprowadza się w obecności takiej ilości pary wodnej, która przewyższa ilość, niezbędną do utworzenia stężonego kwasu siarkowego.

12. Sposób według zastrz. 11, znamien-ny tem, że stosuje się ilość pary wodnej, związaną z ilością obecnego SO_2 lub SO_3 stosunkiem, wynoszącym co najmniej 1,6 : 1.

13. Sposób według zastrz. 11 lub 12, znamien-ny tem, że pracuje się przy podwyższonym ciśnieniu.

14. Sposób według zastrz. 1 — 13, znamien-ny tem, że skraplanie przeprowadza się w temperaturach, których granicę górną stanowi temperatura rosenia gazów, a dolną temperatura około $140^{\circ}C$.

15. Sposób według zastrz. 14, znamien-ny tem, że czas wszechstronnego równomiernego ochładzania gazów nie przekracza około 0,5 sek.

16. Sposób według zastrz. 14 lub 15, znamien-ny tem, że skraplanie przeprowadza się w wieżach lub kolumnach, wyłożonych ciałami wypełniającymi.

17. Sposób według zastrz. 14 — 16, znamien-ny tem, że gazy w kolumnie skraplającej przeprowadza się w kierunku od dołu do góry.

Metallgesellschaft
Aktiengesellschaft.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

