



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

C (45) Patenttiedotus 13.06.1985
Patent publicat

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 C 01 B 17/76

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	820410
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	09.02.82
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	12.06.81
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	09.02.82
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och ut.skriften publicerad	28.02.85
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	PCT/SE81/00177
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	19.06.80
Ruotsi-Sverige(SE) 8004588-3	

(71) Boliden Aktiebolag, Box 5508, S-114 85 Stockholm, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Stig Arvid Petersson, Skelleftehamn, Ulf Christer Waara, Skelleftehamn,
Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Berggren Oy Ab

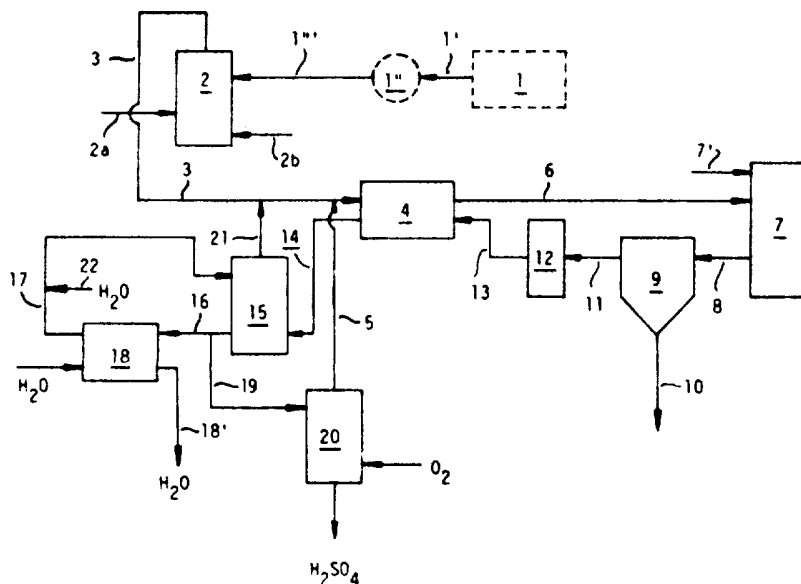
(54) Menetelmä rikkihapon valmistamiseksi - Förfarande för framställning av svavelsyra

(57) Tiivistelmä

Menetelmä rikkihapon valmistamiseksi rikkidioksidiä sisältävästä kaasusta, erityisesti masuunikaasusta, joka on saatuna metallurgisista prosesseista, hapettamalla rikkidioksidi rikkiatrioksidiksi katalyytin läsnäollessa ja konvertoimalla rikkiatrioksidi rikkihapoksi. Rikkidioksidi erotetaan ensin kaasusta ja konvertoidaan mieluummin nestemuotoon. Hapetusta varten sitä höyrytetään ja hapetetaan osittain stökiometrisesti alimäärässä olevalla hapella ja palautetaan erotettu reagoimaton rikkidioksidi reaktioon.

(57) Sammandrag

Förfarande för framställning av svavelsyra från svaveldioxid innehållande gas, särskilt masuungas erhållen från metallurgiska processer, genom att oxidera svaveldioxiden till svaveltrioxid i närvaro av en katalyt och konvertera svaveltrioxiden till svavelsyra. Svaveldioxiden separeras först från gasen och konverteras företrädesvis till vätskeform. För oxidering förångas den och oxideras delvis med syre i stökiometriskt underskott och återför den skilda reagerade svaveldioxiden till reaktionen.



Menetelmä rikkihapon valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää rikkihapon valmistamiseksi rikkidioksidia sisältävästä kaasusta ja erityisesti uunikaasusta, joka on saatu metallurgisista prosesseista. Menetelmä on jopa sovellettavissa kaasuille, jotka sisältävät vain pienen rikkidioksidipitoisuuden, esim. voimalaitosten poistokaasuille.

Valmistettaessa rikkihappoa teollisessa mittakaavassa käytetty lähtöaine on normaalisti prosessikaasu, joka sisältää rikkidioksidia. Tällainen prosessikaasu voidaan saada polttamalla mitä tahansa rikkiä sisältävää materiaalia. Esimerkiksi pasutettaessa rikkiä sisältäviä malmirikasteita metallia tuottavissa prosesseissa saadaan prosessikaasu, joka usein sisältää 3-10 tilavuus-% rikkidioksidia.

Voidaan myös mainita, että muita tässä yhteydessä mielenkiintoisia prosessikaasuja ovat uunikaasut, jotka on saatu epäjatkuvista metallurgisista prosesseista, kuten ne kaasut, jotka on saatu konverttereista yleensä ja PS-konverttereista ja Kaldo-konverttereista erityisesti, vaikka uunikaasut jatkuvista prosesseista kuparin, lyijyn ja sinkin valmistuksessa ovat myös mielenkiintoisia.

Rikkidioksidia sisältävä prosessikaasu on normaalisti metallipölyn, kuten arseenin, elohopean, kadmiumin jne. saastutusta ja on tämän vuoksi puhdistettava saattamalla se erilaisiin pesumenettelyihin ennen kaasun käsittelyä rikkihapon valmistustehtaassa, joka on yleensä niin kutsuttu kontaktilaitos, rikkidioksidin katalyyttiseksi hapettamiseksi rikkitrioksidiksi. Tällainen rikkihapon valmistus edustaa huomattavaa prosentuaalista hyvitystä, jolla katetaan päätuotteen valmistuksen kiinteitä kustannuksia, joka päätuote usein on metalli, vaikka monissa tapauksissa rikkihapon valmistuksen motivaationa on halu puhdistaa prosessikaasut rikistä.

Toinen menetelmä prosessikaasun puhdistamiseksi rikistä on absorboida rikkidioksidipitoisuus veteen tai johonkin muuhun absorptionesteeseen, josta sen jälkeen poistetaan kaasu ja sen jälkeen kun se on puhdistettu, se puristetaan kaasutetussa tilassa nestemäisen rikkidioksidin muodostamiseksi, kuten neuvotaan esimerkiksi patenttijulkaisussa FI, C, 62270. Tämä nestemäinen rikkidioksidi on myös tuote, joka voidaan myydä vähittäin ja joka muodostaa prosentuaalisen hyvityksen päätuotteen kustannuksille.

Näin ollen suurin osa metallintuottajista, jotka käyttävät rikkiä sisältäviä raakametallilähtöaineita, ovat enemmän tai vähemmän pakotettuja ottamaan huomioon tuotettujen prosessikaasujen rikkisisällön ja kykenevät usein valmistamaan rikkihappoa ja/tai rikkidioksidia erillisissä tuotantolinjoissa.

Tästä johtuen ne vaatimukset, joita asetetaan rikkihapon valmistuksessa, painavat hyvin selvästi otettaessa käyttöön nykyaikaisia metallurgisia prosesseja metallien valmistukseen sulfidiraaka-aineista. Tästä johtuen perinpohjaisia rajoituksia asetetaan siihen tapaan, jolla metallurgisia prosesseja toteutetaan kaasuvirtauksen, epäjatkuvuuden jne. suhteen.

Eräs ongelma, joka kohdataan valmistettaessa rikkihappoa rikkidioksidia sisältävistä prosessikaasuista, on että rikkidioksidin hapetus rikkitrioksidiksi tapahtuu hyvin hitaasti ja tämän vuoksi on käytettävä teknisesti edistyksellisiä kontakteja (katalyyttejä). Näiden kontaktien on toimittava vakio toimintaolosuhteissa kaasukuormituksen, rikkidioksidisisällön ja lämpötilan suhteen. Koska normaalisti syöttökaasun rikkidioksidisisältö on ehkä korkeintaan 7-8 prosenttia, kaasun tilavuus on suuri, mikä merkitsee, että rikkihapon valmistuslaitoksella on myös oltava suuret mitat, mikä johtaa korkeisiin investointikustannuksiin ja käyttökustannuksiin. Toinen vakava ongelma ja sellainen joka on kallis haitta on se, että rikkihapon ja rikkidioksidin hinnat vaihtelevat suu-

resti johtuen pääasiassa tarjonnasta ja kysynnästä. Tulok-sena tästä viimeksi mainitusta haitasta on, että metallin-tuottajat pitääkseen tuotannon käynnissä, ovat usein pako-tettuja myymään yksinomaan rikkihappoa tai rikkidioksidia hintoihin, jotka ovat paljon alle normaalikustannusten tai ainakin paljon alle valmistuskustannusten. On olemassa tunnettuja prosesseja, joilla rikkitrioksidia tuotetaan tek-nillisesti puhtaan rikkidioksidin ja puhtaan hapen välisellä reaktiolla. Kuitenkaan mikään tähän saakka ehdotetuista pro-sesseista ei ole osoittautunut tyydyttäväksi johtuen erilai-sista vakavista ongelmista, joita esiintyy niitä käytettäessä. Niinpä ei ole kyetty löytämään mitään katalyyttiä käytettäväk-si minään pidempinä ajanjaksoina. Tavanomaiset rikkitrioksi-dikonversioon tarkoitetut katalyytit tuhoutuvat ja näin ollen inaktivoituvat jo lyhyen käyttöajan jälkeen. Eräs syy on, että on havaittu erittäin vaikeaksi säätää reaktiolämpötilaa ja nopeat lämpötilan nousut merkitsevät välitöntä katalyytin tuhoutumista. Kaikki nämä ongelmat on myös paljastettu ja läpikäyty joissakin jäljempänä selostetuissa alan aikaisemmis-sa julkaisuissa.

Jo vuonna 1925 patenttijulkaisussa SE,C, 69829 ehdotettiin, yllä mainitun tyyppisten vaikeuksien voittamiseksi, muutetta-vaksi jatkuvasti kontaktikerrokseen syötetyn kaasuseoksen koostumusta. Käytön aikana tuotetun rikkitrioksidin määrää ehdotettiin pidettäväksi vakiona säätämällä jatkuvasti sisään-menevän kaasuseoksen koostumusta pienenevään kontaktiaktiivi-suuteen liittyvien ongelmien voittamiseksi. Edelleen ehdotet-tiin laimennettavaksi kaasuseosta inertillä kaasulla katalyyt-tikerroksessa kehittyneen lämmön hallitsemiseksi paremmin. Viimemainittu inertin kaasun syöttö näyttää hyvin oleelli-selta toiminnan kannalta ja tämän vuoksi tällä prosessilla on pelkkää teoreettista mielenkiintoa eikä se ole tietääksem-me koskaan tullut käyttöön.

Muita prosesseja puhtaan rikkidioksidin konvertoimiseksi rikkitrioksidiksi on esitetty patenttijulkaisuissa DE,A, 2159789 ja 2223131, joissa molemmissa tarkastellaan tuotetun tridioksidin osan kierrätysmenettelyä reaktiolämpötilan hallitsemiseksi kontaktikerroksessa. Kierrätyksestä huolimatta havaittiin mahdottomaksi konvertoida kaasuja, joiden rikkidioksidipitoisuus on yli 9 tilavuus-%, tuhoamatta katalyyttiä. Tämän vuoksi oli tarvetta inertille kaasusyötölle sisäänmenevän kaasuseoksen laimentamiseksi ja tällöin laitteiston dimensioiden on oltava suuret ja tuotettu kaasu on tyhjennetty rikkitrioksidista johtuen inertin kaasun syötöstä. Parannettua menetelmää ehdotettiin patenttijulkaisussa DE,A, 2418216, jolla menetelmällä konversioreaktio suoritettiin nestejäähdytetyissä putkilämmönvaihtimissa käyttäen SO_2/O_2 -seosta, joka voi olla stökiometrinen tai voi sisältää ylimäärin happea, kun taas esimerkissä tarkastellaan stökiometristä kaasuseosta. Huolimatta erikoisista ja melko monimutkaisista laitteistoista, joita tarvitaan reaktiolämpötilan säätöön on käytettävä katalyyttiä, jolla on verrattain pieni vanadiinipentoksidisisältö, muutoin esiintyvien prosessi ongelmien voittamiseksi. Näin ollen väitetään edulliseksi käyttää vain 0,5-1 paino-% V_2O_5 katalyyttikerroksessa, mikä tarkoittaa verrattain suurten katalyyttimassan sisältöjen ja suurten reaktoritilavuuksien käyttöä verrattuna tavanomaisesti käytettyihin katalyytteihin, jotka sisältävät 4-6 paino-% V_2O_5 .

Toinen prosessi tällä alalla, jolla sanotaan voitettavan yllä mainitut lämpötilaongelmat, esitetään patenttijulkaisussa NO,B, 131417, jossa konversioon käytetään monivaiheista tekniikkaa. Käsitelty kaasu sisältää 25-100 tilavuus-% rikkitrioksidia ja siihen sekoitetaan ensin stökiometrisesti ylimäärin happea ja se saatetaan sitten kosketukseen katalyytin kanssa reaktiovyöhykkeessä ja jäähdytetään sen jälkeen. Seuraavissa vaiheissa edellisistä vaiheista tulevaan reaktiokaasuun sekoitetaan uusi annos lähtökaasua määrättyissä suhteissa, jotta vältettäisiin sallimasta liian suurta lämpötilan nousua

seuraavassa konversiovaiheessa. Käyttöesimerkissä tarkastellaan seitsemää peräkkäistä konversiovaihetta, joissa konversio suoritetaan käyttäen ylimäärin happea kaikissa muissa kuin aivan viimeisissä vaiheissa. Esim. ensimmäisessä vaiheessa SO_2/O_2 -suhde on n. 2:4,5 stökiometrisen suhteen ollessa 2:1.

Patenttijulkaisussa DE,A, 2307973 esitetään menetelmä SO_2 :n konvertoimiseksi SO_3 :ksi, jossa menetelmässä, joka käyttää monivaihetekniikkaa ja ylimäärin olevaa happisyöttöä, voidaan käyttää SO_2 -kaasua, jonka SO_2 -pitoisuus on korkeintaan 66 tilavuus-%.

Tämän keksinnön tarkoituksena on eliminoida oleellisesti kaikki edellä mainitut haitat samalla, kun aikaansaadaan tiettyjä etuja, esimerkiksi ympäristön kannalta katsoen, kuten vähemmän päästöongelmia kuin käytettäessä tavanomaisia rikkihappoprosesseja. Niinpä sovellettaessa keksinnön mukaista menetelmää käytäntöön edistetään reaktiota rikkidioksidin ja hapen välillä rikkiatrioksidin muodostamiseksi ja laitteiston dimensiot jokaista tuotettua rikkihappotonna kohti ovat huomattavasti pienemmät kuin tavanomaisissa prosesseissa. Väkevän rikkidioksidikaasun tai nestemäisen rikkidioksidin tuotanto, joka on keksinnön edellytys, voi yhdessä sen kanssa saada aikaan käytännöllisesti katsoen rajoittamattoman joustavuuden mitä tulee rikkidioksidin tai rikkihapon valintaan lopputuotteena.

Tämän keksinnön luonteenomaiset piirteet esitetään seuraavissa patenttivaatimuksissa. Niinpä menetelmäkeksinnössä käytetään stökiometrisesti ylimäärin rikkidioksidia väkevän kaasun muodossa, joka voi olla peräisin nestemäisestä rikkidioksidista ja jota lisätään sillä tavoin, että reaktiolämpötilaa kyetään tarkasti säätämään. Rikkidioksidi hapetetaan kaasulla, joka sisältää happea ja mieluummin puhtaalla hapella ja tämän vuoksi hapetusreaktoriastia voidaan rakentaa yksinkertaisella tavalla käyttäen vain yhtä tai kahta katalyyttikerrosta. Näin ollen vaikka on mahdollista käyttää kaasua, joka

sisältää inerttejä kaasuja, se ei ole suositeltavaa, koska inertit kaasut on sitten poistettava väliotolla. Tyhjenettyjä, inerttejä kaasuja sisältäviä kaasuja voidaan käyttää hyväksi ja rikkidioksidi ottaa talteen johtamalla kaasut rikkidioksidin erotusvaiheeseen, esimerkiksi rikkidioksidilaitokseen. Tästä johtuen ei ole niin tärkeää käyttää erittäin puhtaita happilaatuja, koska prosessi tarjoaa mahdollisuuksia huolehtia hapen mukana syötetyistä inerteistä kaasuista. Reaktion aikana syntynyt lämpö voidaan tehokkaasti ottaa talteen suurpainehöyryn muodossa. Säättämällä tarkasti rikkidioksidi/happisuhdetta prosessi mahdollistaa reaktioiden suorittamisen kuumentamatta reagensseja ja mahdollisimman pienellä jäähdytystarpeella reaktorissa. Vaikka prosessi voidaan suorittaa käyttäen SO_2/O_2 -suhteita vain n. 2,5, on näin ollen suositeltavaa käyttää SO_2/O_2 -suhteita n. 9-11 käytettäessä yhtä ainoaa katalyyttikerrosta, kun taas suhteita n. 5-7 voidaan käyttää monivaiheprosessissa. Nämä suositeltavat suhteet tekevät mahdolliseksi prosessin suorittamisen jopa adiabaattisesti.

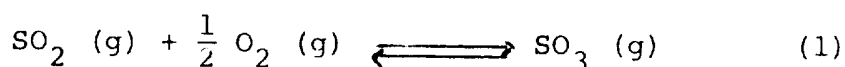
Keksinnön suojapiiriin kuuluu myös syöttää nestemäistä rikkidioksidia suoraan katalyyttikerrokseen, mikä tekee mahdolliseksi alentaa katalyyttikerroksen lämpötilaa nopeasti ja pitää kerrosta matalassa lämpötilassa ja halutulla lämpötila-alueella.

"Puhtaalla hapella" tarkoitetaan tässä ja seuraavassa oleellisesti teknillisiä ja kaupallisesti saatavia happilaatuja. Niinpä keksinnön suojapiiriin kuuluu, että "happi" sisältää tiettyjä pienehköjä määriä muita kaasuja.

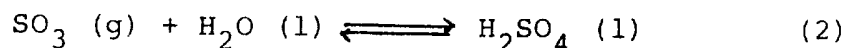
Rikkidioksidi voidaan erottaa prosessikaasuista useilla eri tavoilla, vaikka mieluummin se erotetaan kaasusta absorboimalla veteen tai johonkin muuhun absorptioaineeseen, minkä jälkeen se ajetaan pois lisäämällä höyryä ja puristetaan nestemäiseksi rikkidioksidiksi. Erottamalla rikkidioksidi prosessikaasusta tällä tavoin ja varastoimalla se, pidetään huolta siitä, että saadaan erittäin yhtenäinen rikkidioksi-

din syöttö rikkihapon valmistusta varten. Toinen tämän keksinnön mukaisen menetelmän aikaansaama etu on, että voidaan tuottaa erittäin puhdasta rikkihappoa. Tällä on mm. mielenkiintoa sen rikkihapon suhteen, jota on määrä käyttää raaka-aineena lannoitteiden valmistukseen, jossa jopa hivenmäärät tiettyjä epäpuhtauksia saattavat olla epämieluisia.

Menetelmä perustuu seuraavaan eksotermiseen reaktioon, joka tunnetaan alalla ja johon on perusteellisesti perehdytty



ja hydratointiin reaktion



mukaisesti.

Reaktiota (1) suosii termodynaamisesti matala lämpötila ja korkea paine. Matala lämpötila vaikuttaa kuitenkin haitallisesti reaktiokinetiikkaan, mikä kompensoidaan käyttäen katalyyttiä. Hyväksyttävien reaktionopeuksien saavuttamiseksi reaktio suoritetaan normaalisti lämpötiloissa välillä 400-650°C. Tässä suhteessa saattaa osoittautua ongelmalliseksi hallita eksotermisen reaktion lämpötilaa.

Tuottamalla rikkitrioksidia puhtaasta hapestä ja ylimäärin olevasta rikkidioksidista ja kierrättämällä jäljelle jäävää rikkidioksidia, reaktiotasapaino (1) siirtyy oikealle ja tämä edistää reaktiota.

Keksinnön toteutusesimerkkiä kuvataan nyt yksityiskohtaisemmin viitaten liitteenä olevaan piirrookseen, jonka ainoa kuva on lohkokaavio, joka kuvaa sanottua suositeltua toteutusmuotoa.

Kuten kuvan kohdassa 1 esitetään nestemäistä rikkidioksidia tuotetaan rikkidioksidia sisältävistä prosessikaasuista

absorboimalla ja kaasunpoistolla menetelmän mukaisesti, jota on kuvattu patenttijulkaisussa FI, C, 62270, ja johdetaan putken 1' kautta nestemäiselle rikkidioksidille tarkoitettuun varastosäiliöön 1", josta rikkidioksidia voidaan poistaa halutut määrät ja johtaa putken 1''' kautta rikkidioksidin höyrystimeen 2. Rikkidioksidin höyrystys suoritetaan lisäämällä höyryä tai kuumaa vettä höyrystimeen 2 putken 2a kautta. Kun höyry tai kuuma vesi on luovuttanut lämpönsä, se poistetaan höyrystimestä putken 2b kautta. Kuvatussa tapauksessa on välttämätöntä syöttää lämpöenergia, joka vastaa 0,1 tonnia höyryä jokaista tuotettua rikkihappotonna kohti. Osa rikkidioksidista on sopivaa lisätä nestemuodossa suoraan kontaktitorniin niin, että lämpötilaa voidaan säätää.

Muodostunutta rikkidioksidikaasua, jonka lämpötila on n. 25°C , johdetaan lämmönvaihtimeen 4 putken 3 kautta ja se esilämmitetään hapella, joka syötetään vaihtimeen 4 putken 5 kautta, määrä, joka vastaa stökiometrisesti rikkidioksidiylimäärää n. 5:1, ja n. 400°C :n lämpötilaan. Näin esikuumennettu kaasumainen seos johdetaan putken 6 kautta kontaktitorniin 7, jossa rikkidioksidi hapetetaan rikkiatrioksidiksi hapen ja katalyytin, sopivasti vanadiinipentoksidin avulla. Niissä tapauksissa, joissa on välttämätöntä jäähdyttää voimakkaasti katalyyttiä, nestemäistä rikkidioksidia syötetään suoraan kontaktitorniin 7 nuolen 7' osoittamalla tavalla. Vaihtoehtoisesti voidaan kuitenkin käyttää jäähdytyslaitetta ko. kerroksessa epäsuoraan jäähdytykseen.

Eksotermisen reaktion tuloksena kontaktitornissa 7 rikkidioksidista ja rikkiatrioksidista koostuvan kaasumaisen seoksen, joka poistuu tornista putken 8 kautta, lämpötila on n. 650°C . Kuten nuoli 10 osoittaa, osa tämän kaasun lämpöenergialla otetaan talteen korkeapainehöyryn muodossa kaasun kulkiessa kattilan 9 läpi. Kaasu, jonka lämpötila nyt on n. 400°C , johdetaan valinnaisesti putkien 11, 13 kautta toisen kontaktitornin 12 läpi ennen kuin se johdetaan takaisin lämmönvaihtimen 4 läpi n. 50°C :n lämpötilassa absorptiotorniin 15,

jossa se reagoi rikkihappoliuoksen kanssa, joka kiertää tornin läpi putkien 16, 17 kautta ja johon rikkihappoliuokseen lisätään myös vettä nuolen 22 osoittamassa kohdassa määrä, joka vastaa rikkiatrioksidin määrää. Kaasu, joka ei absorboitu absorptiotornissa 15, kierrätetään takaisin lämmönvaihtimeen 4 putken 21 kautta. Ennen kuin kuuma rikkihappo, joka poistuu absorptiotornista 15 yhdessä liuoksessa olevan rikkidioksidin kanssa, johdetaan lämmönvaihtimeen 18 putken 16 kautta jäähdytettäväksi vedellä, sanotusta virrasta otetaan osavirta, joka johdetaan strippaustorniin 20 putken 19 kautta. Tällä tavoin tuotetaan lämmönvaihtimessa 18 kuumaa vettä, jonka energiasisältö vastaa n. 0,4 tonnia höyryä tonnia kohti tuotettua rikkihappoa, joka vesi otetaan ulos nuolen 18' osoittamassa kohdassa. Rikkidioksidi ajetaan pois rikkihaposta, joka johdetaan strippaustorniin 20 putken 19 kautta, siihen syötetyn hapen avulla, jolloin pois stripattu rikkidioksidi ja happi syötetään lämmönvaihtimeen 4 putken 5 kautta. Rikkidioksidista vapautettu rikkihappo poistetaan strippaustornista 20 lopputuotteena esitetyllä tavalla.

Esimerkki 1

Suoritettiin joukko kokeita katalyyttien suorituskyvyn tutkimiseksi, kun niitä käytettiin puhtaan rikkidioksidikaasun hapettamiseen puhtaalla hapella rikkiatrioksidiksi. Kaasumääriä säädettiin virtausmittarilla kullekin komponentille erikseen, minkä jälkeen kaasut sekoitettiin ennen kuumennusta. Sen jälkeen esikuumennettu kaasuseos syötettiin 300-400 mm korkeaan katalyyttimassan kerrokseen, jonka kauppanimi oli BASF 04-10 ja joka oli 6 mm:n tankojen muodossa, jotka painoivat yhteensä 100-150 g ja sisälsivät 6 paino-% V_2O_5 . Kerroksen lämpötilaa seurattiin jatkuvasti. Syöttö- ja poistolämpötilat stabiileissa käyttöolosuhteissa esitetään alla olevassa taulukossa yhdessä muiden kokeissa saatujen tulosten kanssa.

Koe n:o	SO ₂ %	O ₂ %	Taulukko			
			SO ₂ /O ₂ suhde	Toiminta- aika, h	Syöttö- lämpö- tila °C	Poisto- lämpö- tila °C
1	94	6	16	10	450	580
2	93	7	13	10	450	610
3	92	8	11	40	430	640
4	90	10	9	30	430	660
5	85	15	6	0,2	430	x)

x) Katalyytti tuhoutui.

Kaikissa kokeissa paitsi kokeessa n:o 5 saatiin lähes 100 %:n happisaanto. Kuten lämpötiloista voidaan nähdä, kokeet 3 ja 4 ovat parhaat. Kokeissa n:o 1 ja 2 kaasuseosta oli esikuumennettava korkeampaan lämpötilaan stabiilin hapetuksen saamiseksi. Kokeessa n:o 5, jossa SO₂/O₂-suhde on vain 5, katalyytti tuhoutui johtuen suuresta lämpötilan noususta, mutta tämä ongelma olisi voitu ratkaista, jos keksinnön mukaisesti osa syötetystä rikkidioksidista olisi ollut nestemäisessä tilassa ja olisi näin ollen jäähtyttänyt kerrosta.

Muita katalyyttejä, kuten Degussa'n 1 %:sta Pt/silikonin ja Haldor-Topsøe VK 38 A, 4 x 7 mm:n renkaita, 7 % V₂O₅ testattiin myös samanlaisin positiivisin tuloksin.

Esimerkki 2

Kuvassa esitetyn kaltaisessa laitoksessa, jonka kapasiteetti oli 10 tonnia H₂SO₄ tunnissa, n. 6,5 tonnia nestemäistä rikkidioksidia höyrystettiin joka tunti lisäämällä noin yksi tonni matalapainehöyryä tunnissa. Happea 1,6 tonnin määrä tunnissa lisättiin rikkidioksidiin ja sen jälkeen, kun kaasumainen seos oli esikuumennettu, se johdettiin kontaktitorniin, jossa muodostui rikkitrioksidia. Rikkidioksidin lisäsyöttö kontaktitorniin aikaansaatii kierrättämällä absorptiotornin läpäissyttä kaasua. Prosessin aikana kehittynyt lämpö otettiin talteen osittain höyryn muodossa, 0,4 tonnia höyryä (40 atm) tonnia kohti H₂SO₄ ja osittain esikuumentamalla

sisääntulevia kaasuseoksia. Muodostunut rikkitrioksidi absorboitiin rikkihappoon ja kuumeni vapautuneen absorptiolämmön vaikutuksesta. Rikkipostasta, johon rikkitrioksidi oli absorboitu, kymmenen tonnia poistettiin joka tunti samalla kun osavirta jäähdytettiin vedellä lämmönvaihtimessa ja laimennettiin niin, että se voi jälleen absorboida rikkitrioksidia. Tällä tavoin lämmönvaihdin tuottaa kuumaa vettä määrän, joka vastaa noin 0,4 tonnia höyryä (40 atm) tonnia kohti H_2SO_4 suunnilleen 85°C :n lämpötilassa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä rikkihapon valmistamiseksi rikkidioksidia sisältävästä kaasusta, erityisesti uunikaasusta, joka on saatu metallurgisista prosesseista, hapettamalla se rikki-trioksidiksi katalyytin läsnäollessa ja konvertoimalla rikki-trioksidi rikkihapoksi, t u n n e t t u siitä, että rikkidioksidi erotetaan prosessikaasusta ja hapetetaan rikki-trioksidiksi hapella, jota syötetään rikkidioksidiin stökiometrisesti alimäärin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että moolisuhde SO_2/O_2 on välillä n. 9-11.
3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapettamatonta rikkidioksidia kierrätetään.
4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkidioksidi erotetaan prosessikaasusta käyttäen prosessia, jolla tuotetaan nestemäistä rikkidioksidia.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin osa rikkidioksidista syötetään suoraan katalyyttiin nestetilassa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av svavelsyra från svaveldioxidhaltiga gaser, speciellt ugnsgas erhållen från metallurgiska processer, genom att oxidera den till svaveltrioxid i närvaro av en katalysator och konvertera svaveltrioxiden till svavelsyra, k ä n n e t e c k n a t av att svavedioxid- en separeras från processgasen och oxideras till svaveltrioxid med syre, som i stökiometriskt underskott matas i svaveldioxiden.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att molförhållandet SO_2/O_2 är mellan ca 9-11.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t av att icke-oxiderad svaveldioxid recirkuleras.
4. Förfarande enligt något av kraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t av att svaveldioxiden separeras från processgasen med användande av en process med vilken produceras flytande svaveldioxid.
5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t av att åtminstone en del av svaveldioxiden inmatas direkt i katalysatorn i vätskerummet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—

67833

