

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y PATENTU TYMCZASOWEGO

71721

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12i, 17/76

Zgłoszono: 22.10.1970 (P. 144020)

Pierwszeństwo: _____

· MKP · C01b 17/76

Zgłoszenie ogłoszono: 05.04.1973

Opis patentowy opublikowano: 12.10.1974

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórcy wynalazku: Jerzy Kapczyński, Jan Gąsiorek, Krzysztof Generalczyk
Uprawniony z patentu tymczasowego: Instytut Chemii Nieorganicznej,
Gliwice (Polska)

Sposób otrzymywania kwasu siarkowego na drodze utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania kwasu siarkowego na drodze utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki w obecności pary wodnej i wykrapłania produktów reakcji.

Znany jest kontaktowy sposób produkcji kwasu siarkowego polegający na katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki tlenem z powietrza. Wytworzony trójtlenek siarki jest następnie absorbowany w stężonym roztworze kwasu siarkowego, we wieżach z wypełnieniem. W czasie absorpcji tworzy się kwas siarkowy dzięki reakcji trójtlenku siarki z wodą. Usuwanie trójtlenku siarki z gazowej mieszaniny reakcyjnej na drodze absorpcji prowadzone jest po przejściu jej przez aparat kontaktowy. Istnieją także sposoby, w których trójtlenek siarki usuwany jest na drodze absorpcji w roztworze kwasu siarkowego również po pośrednich etapach utleniania w aparacie kontaktowym. Ma to na celu podwyższenie ogólnego stopnia przemiany dwutlenku siarki na trójtlenek siarki.

Wadą powyższych sposobów jest konieczność dokładnego osuszania przerabianych gazów względnie powietrza używanego w procesie. Obecność wilgoci w gazach reakcyjnych zawierających trójtlenek siarki prowadzi przy obniżeniu temperatury gazów, na przykład podczas absorpcji trójtlenku siarki, do wytworzenia mgły kwasu siarkowego nie absorbowanej w roztworze kwasu siarkowego.

Znane są również sposoby wytwarzania kwasu siarkowego polegające na katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki tlenem z powietrza w obecności pary wodnej na przykład sposób wytwarzania kwasu siarkowego z siarkowodoru, lub sposób opisany w opisie patentowym polskim nr 20808, w którym wykorzystuje się egzotermiczny efekt tworzenia się par kwasu siarkowego dla podgrzania gazu zawierającego dwutlenek siarki. Wspomniany opis dotyczy produkcji kwasu siarkowego z ubogich w SO_2 gazów odlotowych z różnych przemysłów, których przerób do trójtlenku siarki metodą kontaktową jest uwarunkowany doprowadzaniem ciepła z zewnątrz.

W znanych sposobach wytwarzania kwasu siarkowego polegających na katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki w obecności pary wodnej usuwanie trójtlenku siarki z gazu reakcyjnego przeprowadza się na drodze kondensacji przeponowej lub bezprzeponowej w wieżach wypełnionych zraszanych kwasem siarkowym.

Wadą opisanych sposobów jest trudność wykorzystania ciepła wydzielanego wskutek chłodzenia gorącego gazu i ciepła wykroplenia kwasu siarkowego, odprowadzanego do wody o temperaturze zbyt niskiej dla utylizacji ciepła.

Znany jest sposób produkcji kwasu siarkowego omówiony w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3475119, według którego niesuszona mieszanina zawierająca dwutlenek siarki i tlen poddawana jest utlenianiu w obecności katalizatora w aparacie kontaktowym. Według omawianego opisu usuwanie trójtlenku siarki z gazu reakcyjnego przeprowadza się na drodze kondensacji w przeponowych wymiennikach ciepła. Usuwanie to wymaga obecności wody w gazie reakcyjnym i prowadzi się je po pośrednich etapach utleniania, na przykład po pierwszej półce aparatu kontaktowego, oraz po zakończeniu procesu utleniania, stosując różne warunki kondensacji po tychże etapach i po zakończeniu procesu utleniania. Kondensacja po pośrednich etapach utleniania polega na chłodzeniu gazu reakcyjnego zawierającego wodę poniżej stechiometrycznej ilości. Warunki kondensacji dobrane są tak, aby podczas wykrapiania kwasu siarkowego nie następowało tworzenie się mgły kwasowej. Po ostatnim etapie utleniania prowadzi się proces kondensacji co najmniej w dwóch szeregowo połączonych wymiennikach ciepła. Parametry pracy wszystkich wymienników ciepła są takie same, za wyjątkiem ostatniego, gdzie przed ostatnim wymiennikiem do gazu reakcyjnego dodaje się brakującą ilość wody dla wykroplenia reszty trójtlenku siarki, a temperatura kondensacji w nim panująca wynosi powyżej 100°C . Ciepło wydzielane w wymiennikach ciepła wykorzystywane jest do produkcji wysokotemperaturowej i wysokociśnieniowej pary.

Wadą opisanego sposobu jest konieczność zabezpieczenia warunków kondensacji kwasu siarkowego bez tworzenia się mgły kwasowej, co wymaga ograniczenia szybkości skraplania, a więc stosowania wymienników ciepła o stosunkowo dużej powierzchni wymiany ciepła. Dalszą wadą jest silna korozja materiału wymienników ciepła wskutek prowadzenia kondensacji w temperaturach powyżej 200°C z wyjątkiem, ostatniego wymiennika. Podane wyżej warunki kondensacji, a w szczególności wysoka temperatura i niedomiar wody, sprawiają, że w pośrednich etapach kondensacji usuwa się z gazu zaledwie 30–50% zawartego w nim trójtlenku siarki. Poza tym sposób ten nie pozwala na przeróbkę gazów zawierających stechiometryczną ilość wody względnie też przekraczającą stosunek stechiometryczny, na przykład gazów o stosunku przynajmniej 1 mol H_2O na 1 mol SO_3 otrzymywanych przy spalaniu siarkowodoru.

Celem wynalazku jest opracowanie takiego sposobu otrzymywania kwasu siarkowego, któryby zapewniał szybsze prowadzenie kondensacji par kwasu siarkowego, przy wysokim stopniu usunięcia trójtlenku siarki z mieszaniny poreakcyjnej z zastosowaniem zmniejszonej powierzchni wymienników ciepła.

Sposób według wynalazku eliminuje wady wyżej opisanych sposobów produkcji kwasu siarkowego. Polega on również na usuwaniu trójtlenku siarki z gazu reakcyjnego na drodze kondensacji jak podano w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3475119, z tą różnicą, że usuwanie trójtlenku siarki zarówno po pośrednich etapach jak i po ostatnim etapie utleniania dwutlenku siarki prowadzi się przez szybkie schładzanie gazu do temperatury poniżej 200°C , w obecności wody, znajdującej się w gazie w ilości co najmniej stechiometrycznej w stosunku do zawartego w gazie trójtlenku siarki. Proces utleniania dwutlenku siarki przebiega w kilku etapach na półkach aparatu kontaktowego.

Stopień przemiany dwutlenku w trójtlenek siarki może być zwiększony przez usunięcie z gazu reakcyjnego po pośrednich etapach utleniania produktu tej reakcji jakim jest trójtlenek siarki. W tym celu gaz reakcyjny kierowany jest po jednym lub kilku etapach utleniania do przeponowego wymiennika ciepła tak zwanego kondensatora, w którym następuje usunięcie trójtlenku siarki na drodze kondensacji, przy czym przed wlotem gazu do kondensatora winna być dozowana woda w takiej ilości, aby stosunek molowy H_2O i SO_3 wynosił od 1 : 1 do 2 : 1.

Jak wspomniano wyżej gaz schładzany jest szybko w kondensatorze do temperatury poniżej 200°C . Szybkie schładzanie gazu osiąga się przez zastosowanie czynnika chłodzącego o niskiej temperaturze, najlepiej poniżej 170°C . W tych warunkach na chłodzonych ściankach kondensatora następuje wykroplenie stężonego kwasu siarkowego w stopniu wynoszącym powyżej 90%. Gaz pozbawiony większej części trójtlenku siarki kierowany jest do aparatu kontaktowego. Usuwanie trójtlenku siarki z gazu na drodze kondensacji przy podanych wyżej warunkach może być prowadzone wielokrotnie po poszczególnych etapach utleniania lub jednorazowo po zakończeniu procesu utleniania w aparacie kontaktowym.

W sposobie według wynalazku, wskutek zastosowania warunków szybkiej kondensacji część kwasu siarkowego może utworzyć mgłę kwasu siarkowego. Mgła oraz ewentualnie nie usunięty w ostatnim kondensatorze trójtlenek siarki wydzielone są z gazu w znany sposób przed wypuszczeniem go do atmosfery. Czynnikiem chłodzącym może być woda podawana do kondensatora po odpowiednim przygotowaniu pod zwiększonym ciśnieniem, najlepiej poniżej 8 at. Ciepło wydzielone w kondensatorze jest w takim przypadku wykorzystane do podgrzania i odparowania wody. Otrzymuje się parę, która może być wykorzystana w samej instalacji kwasu siarkowego np. do stapiania siarki, ogrzewania rurociągów itd. a jej nadwyżka wykorzystana do innych celów.

Sposób według wynalazku wykazuje szereg zalet w porównaniu z innymi znanymi sposobami, usunięcie

znacznej części trójtlenku siarki, zwykle ponad 90%, z gazu reakcyjnego po pośrednich etapach utleniania sprawia, że stopień przemiany dwutlenku siarki w trójtlenek jest wysoki, przy równoczesnym wykorzystaniu ciepła gazu i ciepła przemian fizykochemicznych wydzielonego podczas usuwania trójtlenku siarki na drodze kondensacji.

Prowadzenie kondensacji przez szybkie schładzanie gazu reakcyjnego do temperatury poniżej 200°C, dzięki użyciu czynnika chłodzącego o stosunkowo niskiej temperaturze, poniżej 170°C, pozwala na zastosowanie małych, a więc tanich wymienników ciepła.

Usuwanie trójtlenku siarki z gazu reakcyjnego po ostatnim etapie utleniania prowadzi się tylko w jednym wymienniku ciepła, w odróżnieniu od sposobu według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki, w którym stosuje się kilka, co najmniej dwa wymienniki ciepła. Dalszą korzyścią wynikającą z prowadzenia kondensacji przy niskiej temperaturze czynnika chłodzącego jest możliwość użycia do budowy kondensatora łatwiej dostępnych, tańszych materiałów, dostatecznie odpornych na działanie stężonego kwasu siarkowego.

Sposób według wynalazku umożliwia przerób gazów niesuszonych, zawierających dwutlenek siarki i tlen otrzymanych z dowolnych surowców siarkonośnych. Sposób według wynalazku przedstawiony jest w przykładach.

P r z y k ł a d I. Do przeponowego kondensatora płaszczowo-rurowego skierowane 12 Nm³/godzinę gazu reakcyjnego zawierającego 1,3 mola H₂O na 1 mol, SO₃. Temperatura gazu na wejściu do kondensatora wynosiła 311°C, na wyjściu 148°C. W przeciwnym kierunku do przepływu gazu płynęła woda o temperaturze początkowej 122°C końcowej 169°C. Stopień kondensacji wyniósł 96,5%, a stężenie wykroplonego kwasu 95,8% wagowych H₂SO₄. Jednostkowa wydajność procesu wynosiła 12,4 kg H₂SO₄/m² godzinę.

P r z y k ł a d II. Do przeponowego kondensatora płaszczowo-rurowego skierowano 26 Nm³/godzinę gazu reakcyjnego zawierającego 1,1 mola H₂O na 1 mol SO₃. Temperatura gazu na wejściu do kondensatora wynosiła 299°C, na wyjściu 156°C. W przeciwnym kierunku do przepływu gazu przepływała woda o temperaturze początkowej 126°C, końcowej 167°C. Stopień kondensacji wyniósł 90,3% – stężenie wykroplonego kwasu 98,3% wag. H₂SO₄. Jednostkowa wydajność procesu wynosiła 22,1 kg H₂SO₄/m² godzinę.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwasu siarkowego na drodze utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki w obecności pary wodnej i następnego wykraplania produktów reakcji, przy czym utlenianie prowadzi się w kilku stopniach z ewentualnie międzystopniowym wykraplaniem kwasu siarkowego, znamienny tym, że wykraplanie kwasu siarkowego prowadzi się z gazu reakcyjnego o składzie tak dobranym, że na 1 mol SO₃ przypada 1–2 moli H₂O, przy czym gaz ten chłodzi się do temperatury poniżej 200°C, czynnikiem chłodzącym o temperaturze poniżej 170°C.