

Warszawa, 22 sierpnia 1936 r.

URZĄD PATENTOWY



C 016 17/78

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 23249.

Kl. 12 i, 24.

126 17/78

Imperial Chemical Industries Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania kwasu siarkowego.

Zgłoszono 12 grudnia 1934 r.

Udzielono 22 maja 1936 r.

Pierwszeństwo: 13 grudnia 1933 r. (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy wytwarzania kwasu siarkowego sposobem kontaktowym.

W procesie tym, prowadzonym w sposób zwykły, gazy, wchodzące do komory kontaktowej, stanowią mieszaninę azotu, tlenu i dwutlenku siarki, w której ilość dwutlenku siarki wynosi naogół od 5 do 7% objętościowych. Gazy te podgrzewa się w celu podtrzymania żądanej temperatury reakcyjnej, a szybkość ich przepływu reguluje się tak, żeby osiągnąć możliwie wysoki procent przemiany dwutlenku siarki. Gazy odlotowe z komory kontaktowej

wprowadza się do dużej ilości 98%-owego kwasu siarkowego, który należy utrzymywać w ciągłym krążeniu, aby zapobiec niepożądanemu wzrostowi temperatury. Stałe stężenie kwasu należy utrzymywać przez dodawanie wody. A zatem ciepło, wywiązane w reakcji katalitycznej, zostaje stracone; prócz tego zużywa się dużo energii na wywoływanie krążenia kwasu i zapobieganie obniżeniu się jego chłonności.

Okazało się obecnie, że jeśli zastosuje się gazy o większym stężeniu dwutlenku siarki i mniejszej zawartości gazów obojętnych niż stosowano dotychczas, to można

osiągnąć lepsze wyniki, mianowicie przez zwiększenie szybkości przepływu gazów przez komorę kontaktową, aby nie osiągać największej ilościowo możliwej przemiany dwutlenku siarki. Okazało się również, że jest rzeczą możliwą bezpośrednio skraplanie trójtlenku siarki z parą wodną na oleum lub kwas siarkowy o żądanem stężeniu.

A zatem, zgodnie z wynalazkiem niniejszym, w celu wytwarzania SO_3 , mieszaninę gazową, zawierającą co najmniej 10% dwutlenku siarki i zwykle co najmniej stechiometryczną ilość tlenu, prowadzi się ponad ogrzaną masą kontaktową z taką szybkością, żeby znaczna ilość dwutlenku siarki pozostawała w gazach odlotowych, przyczem szybkość wytwarzania dwutlenku siarki przez jednostkę objętości katalizatora znacznie wzrasta. Stopień przemiany dwutlenku siarki nie powinien przekraczać 80%, aby gazy odlotowe zawsze zawierały około 2% dwutlenku siarki.

Dopuszczalne granice składu początkowej mieszaniny gazów są następujące:

dwutlenku siarki	10 — 95 %
tlenu	5 — 90 %
gazów obojętnych, np. azotu,	0 — 85 %,

lecz najlepiej jest, gdy mieszanina gazowa zawiera nie więcej, niż 70% gazów obojętnych.

Po skropleniu lub pochłonięciu trójtlenku siarki pozostały dwutlenek siarki można odzyskać ze skatalizowanego gazu i użyć do przygotowania dalszych ilości mieszaniny gazów.

Trójtlenek siarki najlepiej jest skraplać razem z parą wodną, przyczem bezpośrednio powstaje kwas siarkowy lub oleum. Para wodna może przepływać przez komorę kontaktową z domieszką gazów, zawierających dwutlenek siarki, lub dla odmianny może być dodawana do gazów po ich przejściu przez komorę kontaktową. Parę

wodną można również wytwarzać całkowicie lub w części, wprowadzając wodę albo rozcieńczony kwas siarkowy w bezpośrednie zetknięcie z gorącymi gazami odlotowymi. Zmieniając ilość dodawanej pary wodnej, można otrzymywać kwas siarkowy o żądanym stężeniu bez znacniejszego wytwarzania dymu i można nawet otrzymywać oleum, skraplając i oziębiając stężony kwas oraz pochłaniając w nim nadmiar trójtlenku siarki.

Jeśli parę prowadzi się przez komorę kontaktową wraz z gazami, to jej ilość można regulować, dobierając odpowiednio temperaturę nasycania gazów wlotowych. Energję cieplną, uwolnioną podczas skraplania, można zużytkować w jakikolwiek odpowiedni sposób, np. wytwarzając parę wodną w kotle, ogrzewanym ciepłem odlotowym.

Aparat może być zbudowany całkowicie lub częściowo z materiałów kwasoodpornych, takich jak stop stalowy, zawierający 18% chromu i 8% niklu. Ta ostrożność jest szczególnie korzystna w stosunku do części aparatu, w której uskutecznia się skraplanie.

Komora kontaktowa jest zbudowana w taki sposób, iż ciepło reakcji zostaje zużytkowane na ogrzanie gazów wlotowych do niezbędnej temperatury reakcyjnej, przytem jednocześnie miarkuje się temperaturę maksymalną, osiągniętą w komorze kontaktowej. Do uskuteczniania przemiany stosuje się jakikolwiek odpowiedni katalizator, byleby tylko niewrażliwy na działanie pary wodnej, w razie jej obecności w komorze kontaktowej.

Proces według niniejszego wynalazku przy użyciu danej objętości katalizatora umożliwia znacznie szybszą produkcję trójtlenku siarki, niż przy zastosowaniu dawniej znanych procesów, a tem samem osiąga się znaczne zmniejszenie kosztów produkcji. Prócz tego podgrzewanie zewnętrzne gazów przed ich wejściem do ko-

mory kontaktowej można znacznie osłabić, a nawet całkowicie pominąć, o ile gazy zawierają dostatecznie mało gazów obojętnych. Inną zaletę sposobu według wynalazku stanowi, że szybkość wytwarzania kwasu siarkowego przy danej wielkości komory kontaktowej można zmieniać w szerokich granicach przez proste regulowanie szybkości przepływu gazów, przy czym temperatura masy kontaktowej utrzymuje się w odpowiednich granicach bez specjalnego regulowania jej lub doprowadzania ciepła.

Mieszanie gazów można otrzymać, ekstrahując dwutlenek siarki z gazu, wykazującego słabe stężenie dwutlenku siarki, a więc takiego, jak gaz ze spalania pirytów, oraz mieszając ten dwutlenek siarki z powietrzem albo tlenem lub powietrzem, wzbogaconem w tlen. Aby otrzymać żadaną mieszaninę gazów, dwutlenek siarki można odciągnąć z części rozcieńczonych gazów i dodać do odpowiedniej objętości nieobrobionych gazów rozcieńczonych z dodatkiem lub bez dodatku tlenu albo powietrza. Odpowiednią mieszaninę gazów można również otrzymać przez mieszanie tlenu z siarką, bądźto w postaci pierwiastków, bądź też w postaci związanej, jak w pirytach, lecz naogół stosuje się znane metody otrzymywania potrzebnych mieszanin ze względu na koszty wytwarzania ich.

Ekstrakcję dwutlenku siarki z rozcieńczonych gazów można skutecznie w odpowiedni sposób, np. stosując stałe środki chłonne, takie jak węgiel aktywny, a także przez skraplanie lub pochłanianie w odpowiednich rozpuszczalnikach. Odpowiednimi rozpuszczalnikami są anilina i jej homologi: *N*-alkylowane pochodne aniliny oraz jej homologi, które tworzą luźne związki z dwutlenkiem siarki; wodne roztwory wodorotlenków potasowców ewentualnie siarczany potasowców, zawierające chlorek glinu, oraz wodne roztwory, zawierające sole słabych kwasów nieto-

nych, np. cytrynowego, albo orto-fosforany jedno lub dwuwodorowe.

Przy użyciu wodnych roztworów, z których dwutlenek siarki odpędza się przez ogrzewanie, otrzymany gaz jest obciążony parą wodną. Parę taką korzystnie jest zatrzymać całkowicie lub częściowo w mieszaninie gazowej, która ma podlegać katalizie, jeżeli trójtlenek siarki ma być skraplany w obecności pary.

Przykład I. Gazy, otrzymane przez spalenie pirytów i zawierające 7% dwutlenku siarki, w celu wyciągnięcia dwutlenku siarki przemity roztworem, zawierającym cytrynian sodu i fosforan jednoamnowy. Dwutlenek siarki, odzyskany z cieczy chłonnej, wysuszono i bez żadnego dodatkowego oczyszczania zmieszano z powietrzem w celu wytworzenia mieszaniny dwutlenku siarki z powietrzem, zawierającej od 20 do 25% dwutlenku siarki. Tę mieszaninę gazową bez żadnego podgrzewania z zewnątrz przepuszczono z szybkością 1700 litrów/godz na gram platyny (ilość gazu mierzono w temperaturze 20°C) przez komorę kontaktową, zawierającą azbest platynowany.

Komora kontaktowa zbudowana była tak, że wzrost temperatury, powodowany reakcją egzotermiczną, był miarkowany zimnemi gazami wlotowymi. Przemiana następowała łagodnie w temperaturze około 500°C. Trójtlenek siarki w gazach odlotowych z komory kontaktowej został pochłonięty 98%-owym kwasem siarkowym w zwykły sposób. Szybkość wytwarzania kwasu siarkowego wynosiła 1100 g na godzinę na gram platyny. Gazy odlotowe, zawierające około 7% trójtlenku siarki, zawracano do urządzenia stężającego.

Przykład II. Gazy, otrzymane przez prażenie pirytów i zawierające 7% dwutlenku siarki, potraktowano, jak w przykładzie I, w celu odciągnięcia dwutlenku siarki. Dwutlenek siarki, otrzymany z roztworu chłonnego, wprowadzono następnie

bez oziębiania w dokładne zetknięcie z wodą w temperaturze około 80°C. Temperatura była dobrana tak, że dwutlenek siarki porywał ze sobą ilość pary wodnej, która (wraz z parą wodną w dodanem później powietrzu) była niezbędna do wytworzenia żadanego stężenia kwasu (98% w danym przykładzie). Następnie gaz zmieszano z powietrzem w celu wytworzenia mieszaniny, zawierającej 21,6% dwutlenku siarki, którą następnie bez podgrzewania z zewnątrz przepuszczono przez komorę kontaktową, zawierającą azbest platynowany, z szybkością 1240 litrów/godz na gram platyny.

Komora kontaktowa była wykonana w ten sposób, iż wzrost temperatury, powodowany reakcją egzotermiczną, był miarowany zimnemi gazami wlotowymi. Temperatura, wywiązana w komorze kontaktowej, wynosiła około 500°C. Gorące gazy, opuszczające komorę, ochładzano w wymienniku ciepła; kwas siarkowy skraplano bezpośrednio bez wytwarzania dymu z szybkością 800 g na godzinę. Gazy odlotowe, zawierające około 7% dwutlenku siarki, zwracano do urządzenia stężającego.

Odpowiednią postacią wymiennika ciepła do chłodzenia gazów, opuszczających komorę kontaktową, jest kocioł, przyczem jego części, wystawione na działanie kwaśnych dymów i cieczy, należy wykonać z odpowiednio odpornego materiału, np. ze stopu stalowego, zawierającego 18% chromu, 8% niklu i 74% żelaza. Ciepło, odzyskane w wymienniku ciepła, można użytkować do regeneracji cieczy chłonnej w urządzeniu stężającym. Gorące gazy, opuszczające komorę kontaktową, można również przepuszczać przez węzownicę lub wymiennik ciepła, umieszczony w naczyniu regeneracyjnem do roztworu chłonnego.

Jest rzeczą wskazaną prowadzić gorące gazy odlotowe wdół przez rury skraplacza, aby w ten sposób osłabić korozję.

Kwas o stężeniu poniżej 94% wykazuje skłonność do nagryzania stopu chromo-niklowego i, w przypadku prowadzenia gazów w górę, kwas, skroplony w pobliżu wierzchołka rur, mógłby wykazywać stężenie poniżej 94%. Przy prowadzeniu gazów nadół kwas o stężeniu mniejszem od 94% skropli się w pobliżu dolnego końca rur i zmiesza się natychmiast ze spływającym kwasem mocniejszym, skroplonym wyżej w rurach.

Korzyści, osiąmane przez zastosowanie procesu według wynalazku, w porównaniu ze znanymi procesami polegają na tem, że do osiągnięcia danej wydajności kwasu może być użyte urządzenie o wiele prostsze i mniejsze; zwykle kosztowne i żmudne procesy oczyszczania można zastąpić procesem stężania, przyczem suszenie gazów jest niepotrzebne, a szybkość produkcji gazów na jednostkę objętości katalizatora można znacznie zwiększyć. Poza tem szybkość produkcji kwasu, jak i stężenie kwasu, wytworzonego w danej komorze kontaktowej, można regulować w pewnych granicach bez straty dwutlenku siarki. Prócz tego kwas wytwarza się bez powstawania dymu i bez stosowania dużej ilości 98%-owego kwasu siarkowego oraz bez dużego nakładu energii na jego krążenie. Zewnętrzne przegrzewanie gazów wlotowych można pominąć; ciepło reakcji można korzystnie odzyskać; wreszcie z równie dobrym wynikiem można stosować katalizatory tańsze od platyny, np. pięciotlenek wanadu.

W znanych procesach większa część katalizatora bierze udział w zmniejszaniu stężenia dwutlenku siarki do tak małej wartości, iż gazy wylotowe można wypuszczać ekonomicznie nazewnątrz, nie powodując szkód. Zgodnie z wynalazkiem niniejszym podczas jednego przejścia użytkuje się ograniczony stopień przemiany, pozostały zaś dwutlenek siarki odciąga się z gazów wylotowych i ponownie wprowadza w obieg krążenia przez komorę kon-

taktową, osiągając przytem korzyści następujące:

1. szybkość wytwarzania SO_3 na jednostkę objętości katalizatora zostaje znacznie zwiększona;
2. niepotrzebne jest ściśle regulowanie temperatury, gdyż zawartość dwutlenku siarki w gazach odlotowych nie wymaga kontroli w wąskich granicach;
3. nie wytwarza się szkodliwych gazów odlotowych i cała ilość dwutlenku siarki ulega przemianie na kwas siarkowy.

Przy użyciu gazu, bogatego w dwutlenek siarki, lecz stosunkowo uboższego w gazy obojętne, szybkość wytwarzania SO_3 na jednostkę objętości katalizatora zostaje jeszcze bardziej zwiększona, prócz tego stopień ogrzewania zewnętrznego można zmniejszyć, a nawet pominąć je całkowicie.

Typowe urządzenie do wykonania wynalazku niniejszego przedstawiono schematycznie na rysunku, na którym napisy stanowią dostateczne wyjaśnienie.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu siarkowego, znamienny tem, że mieszaninę gazową, zawierającą co najmniej 10% dwutlenku siarki i co najmniej 5% tlenu, przepuszcza się ponad ogrzaną masą kontaktową z taką szybkością, żeby znaczna ilość procentowa, mianowicie co najmniej 2% dwutlenku siarki pozostała w gazach odlotowych, dzięki czemu szybkość wytwarzania trójtlenku siarki zapomocą jednostki objętości katalizatora jest znacznie zwiększona.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się początkową mieszaninę gazową, zawierającą gazy obojętne, np. azot, w ilości, dochodzącej do 70%.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że trójtlenek siarki i dwutlenek siarki ze skatalizowanego gazu poddaje się skraplaniu lub pochłanianiu, przyczem odzyskany dwutlenek siarki stosuje się do

wytwarzania dalszych ilości mieszaniny gazowej.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że mieszaninę gazową otrzymuje się, stężając gazy, zawierające rozcieńczony dwutlenek siarki, np. gazy z wyprażonego pirytu, przyczem skatalizowany gaz, z którego usunięto trójtlenek siarki, zawraca się do urządzenia stężającego, w celu odzyskania zawartego w nim dwutlenku siarki.

5. Sposób według zastrz. 4, znamienny tem, że gaz, zawierający rozcieńczony dwutlenek siarki, stęży się przez przemycie go wodnym roztworem, zawierającym sól słabego kwasu nietłotnego, np. cytrynowego, albo ortofosforany jedno- lub dwuwodorowe, otrzymany zaś dwutlenek siarki miesza się z powietrzem albo z powietrzem wzbogaconem w tlen, albo z odpowiednią ilością początkowego słabego gazu w celu otrzymania żądanej mieszaniny gazowej.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że ponad masą kontaktową przepuszcza się mieszaninę gazową, składającą się z 20 — 25% dwutlenku siarki i 80 — 75% powietrza.

7. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamienny tem, że trójtlenek siarki w skatalizowanym gazie skrapla się w obecności pary, tak, żeby otrzymać bezpośrednio olej albo kwas siarkowy o żądanem stężeniu.

8. Sposób według zastrz. 7, znamienny tem, że ilość pary wodnej, potrzebną do wytworzenia oleum albo kwasu siarkowego o żądanej mocy, dodaje się do mieszaniny gazów przed jej przejściem ponad masą kontaktową, przyczem ilość pary wodnej reguluje się (najlepiej), miarkując temperaturę nasycania mieszaniny gazowej.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że stosuje się początkową mieszaninę gazową, zawierającą dwutlenek siarki, pochodzący z wodnego roztworu, z którego został odpędzony przez ogrzewanie.

10. Sposób według zastrz. 7 — 9, znamienny tem, że skraplanie trójtlenku siarki uskutecznia się w kotle wielorurkowym, przyczem gorący gaz prowadzi się (najlepiej) wdół przez rury skraplacza.

11. Sposób według zastrz. 4 oraz 8, 9 i 10, znamienny tem, że ciepło skraplania trójtlenku siarki zużytkowuje się na

regenerację pochłoniętego dwutlenku siarki w urządzeniu stężającym.

Imperial Chemical
Industries Limited.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

