



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

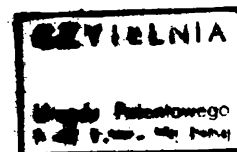
Zgłoszono: 12.01.76 (P. 186498)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.08.77

Opis patentowy opublikowano: 29.11.1980

Int. Cl.² C01B 17/76



Twórcy wynalazku: Mirosław Górski, Czesław Kawalec, Jerzy Kapczyński

Uprawniony z patentu: Zakłady Azotowe „Puławy”, Puławy; Politechnika
Gdańska, Gdańsk (Polska)

Sposób wytwarzania kwasu siarkowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania kwasu siarkowego z siarki. Sposób ten, względnie jego elementy, mogą być stosowane do wytwarzania kwasu siarkowego także z innych surowców.

W znanych konwencjonalnych instalacjach kwasu siarkowego prowadzi się proces pod ciśnieniem fazy gazowej zbliżony do atmosferycznego. Znałe są sposoby produkcji kwasu siarkowego pod ciśnieniem znacznie wyższym od atmosferycznego. Ciśnieniowe instalacje kwasu siarkowego wykazują szereg zalet w stosunku do instalacji bezciśnieniowych, nie eliminują jednak wszystkich wad procesów bezciśnieniowych.

W znanych instalacjach kwasu siarkowego otrzymuje się gaz zawierający dwutlenek siarki, bądź to przez spalanie siarki lub siarkowodoru, albo też przez prażenie rud siarkonośnych. Siarkę wprowadza się do pieca na ogół w postaci cieczy i za pomocą palnika rozpyla wewnątrz pieca. Równocześnie do pieca wprowadza się powietrze, w którym spalają się kropłe siarki powstające z ciekłej siarki po opuszczeniu przez nią palnika.

Czynnikami powodującymi rozrywanie strumienia ciekłej siarki na kropłe są: ciśnienie siarki wyższe od panującego w piecu i odpowiednie ukształtowanie dyszy wylotowej palnika. Kropłe siarki tak rozpylone mają znaczne wymiary (przeciętnie 0,5 do 2 mm) i dlatego też odpowiednio duże muszą być piece, w których spala się siarkę, gdyż czasy spalania, a więc i objętość pieców są odwrotnie pro-

2

porcjonalne do powierzchni zewnętrznej spalanych kropeł siarki.

Ciepło spalania surowca siarkonośnego wykorzystuje się na ogół do wytwarzania pary energetycznej, a ochłodzony do temperatury od 420 do 470°C gaz, o ile nie zawiera zanieczyszczeń, wprowadza się wprost do aparatu kontaktowego. Jeżeli gaz jest zanieczyszczony, wówczas chłodzi się go dalej, zazwyczaj przez bezpośredni kontakt z cieczą myjącą i po usunięciu z niego zanieczyszczeń, podgrzewa się go ponownie do temperatury powyżej 420°C, po czym gaz zostaje wprowadzony do aparatu kontaktowego. W aparacie kontaktowym następuje utlenienie dwutlenku siarki do trójtlenku siarki, tlenem zawartym w gazie w obecności katalizatora, którym jest zazwyczaj katalizator wanadowy. Katalizator jest umieszczony w aparacie kontaktowym na półkach. Reakcja utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki jest egzotermiczna. W wyniku przebiegu reakcji następuje wzrost temperatury gazu. Równowaga reakcji utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki przesuwana się w kierunku rozkładu trójtlenku siarki na dwutlenek siarki i tlen wraz ze wzrostem temperatury. Dlatego dla uzyskania wysokiego stopnia konwersji, konieczny jest odbiór ciepła od reagującego gazu, co w praktyce realizuje się albo przez przepuszczanie gazu po poszczególnych półkach przez wymienniki ciepła, albo przez mieszanie gazu po poszczególnych półkach z zimnym gazem, najczęściej z su-

chym powietrzem. W ten sposób można uzyskać stopień konwersji dwutlenku siarki do trójtlenku siarki w granicach od 97 do 98%.

Dla uzyskania wyższych stopni konwersji stosuje się międzystopniową absorpcję trójtlenku siarki, co pozwala na podwyższenie przereagowania dwutlenku siarki do około 99,2 lub nawet do 99,7%.

Gaz zawierający trójtlenek siarki i resztę nieprzereagowanego dwutlenku siarki ochładza się następnie w wymiennikach ciepła do temperatury około 200°C i wprowadza do absorbera zraszanego oleum lub kwasem siarkowym, które cyrkulują w obiegu własnym absorbera. Absorbowany w cieczy trójtlenek siarki powoduje wzrost stężenia czynnika zraszającego. Związku z tym po opuszczeniu absorbera miesza się zatężony absorbent z wodą lub z kwasem siarkowym o niższym stężeniu, a powstający w ten sposób nadmiar absorbenta wyprowadza się z układu jako końcowy produkt. Zarówno procesy absorpcji trójtlenku siarki, jak i mieszania oleum lub kwasu siarkowego z kwasem siarkowym o innym stężeniu lub z wodą — są egzotermiczne. Zachodzi więc potrzeba ciągłego schładzania absorbenta. Operację tę przeprowadza się w przepływowych wymiennikach ciepła, za pomocą wody chłodzącej a czasem powietrza.

Gaz opuszczający absorbery unosi ze sobą nie tylko niezaabsorbowany trójtlenek siarki, ale także znaczne ilości mgły i kropel kwasu siarkowego porwanych mechanicznie z urządzeń zraszających i z wypełnienia absorberów. Do usunięcia z gazu mgły i porwanych kropel kwasu siarkowego stosuje się łapacze mgły, których sprawność osiąga 99%. Ponieważ stopień absorpcji jest również wysoki, bo na ogół przekracza 99,9%, unoszone z gazem odprowadzonym do atmosfery ilości związków siarki nie są duże, gdy porówna się je na przykład z emisją związków siarki z elektrowni. Podstawowe zanieczyszczenie gazu, odprowadzanego do atmosfery z wytwórni kwasu siarkowego, stanowi dwutlenek siarki, który nie przereagował do trójtlenku siarki.

Dotychczasowe sposoby produkcji kwasu siarkowego charakteryzują się stosunkowo dużymi wymiarami urządzeń, co spowodowane jest zarówno: stosowaniem aparatury z tworzyw nie pozwalających na zbyt intensywną wymianę ciepła i masy, jak również operowaniem dużymi masami rozcieńczonych gazów, gdyż zawierają one zazwyczaj mniej niż 12% objętościowych dwutlenku siarki. Ze względu na niskie ciśnienie procesu, gazy te mają duże objętości. Powoduje to w konsekwencji konieczność stosowania katalizatorów o dużym uziarnieniu oraz prowadzenie spalania siarki i konwersji dwutlenku siarki do trójtlenku siarki z małą intensywnością, ponieważ wzrost prędkości gazu o dużym rozcieńczeniu byłby bardzo kosztowny.

Dla umożliwienia prowadzenia procesu utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki w warunkach zbliżonych do optymalnych stosuje się wielopółkowe aparaty kontaktowe z międzypółkowym chłodzeniem reagującego gazu: w przepływowych wymiennikach ciepła lub przez mieszanie go z zimnym strumieniem gazu, którym najczęściej jest suche powietrze. Wymaga to stosowania skomplikowanych rozwiązań urządzeń chłodzących, umieszczanych

wewnątrz aparatu kontaktowego lub wyprowadzenia gazu po każdej półce na zewnątrz aparatu kontaktowego, w celu schłodzenia gazu w przepływowych wymiennikach ciepła. Powoduje to także konieczność stosowania wielu zależnych od siebie układów regulacji, które muszą być do siebie dostrajane w miarę jak zmniejsza się aktywność katalizatora lub zmienia się obciążenie instalacji. Prowadzenie procesu przy niskich ciśnieniach stawia także pewne ograniczenia w produkcji oleum.

Celem wynalazku jest usunięcie przedstawionych wyżej niedogodności. Cel ten osiągnięto przez zastosowanie gazu zawierającego przed wprowadzeniem do aparatu kontaktowego, co najmniej 14% objętościowych dwutlenku siarki. Zintensyfikowano proces spalania siarki przez dokładne jej rozdrobnienie w palniku za pomocą gazu pierwotnego zawierającego tlen i stanowiącego najwyżej 20% ogólnej ilości gazu wprowadzonego do pieca sprężonego uprzednio do ciśnienia wyższego od 0,5 do 20 kG/cm² od ciśnienia panującego w piecu oraz przez dodatkowe mieszanie gazu w piecu za pomocą gazu wtórnego zawierającego tlen, wprowadzanego w kilku punktach pieca rozmieszczonych na jego pobocznicach w taki sposób, że nie leżą one na jednej prostej równoległej do osi pieca. Co najmniej 30% ciepła spalania siarki odbiera się w piecu za pośrednictwem ekranu z rur kotłowych żebrowanych tworzących osłonę komory spalania, znajdującą się we wnętrzu pieca. Konwersję dwutlenku siarki do trójtlenku siarki prowadzi się w warunkach zbliżonych do optymalnych przez uproszczenie chłodzenia gazu, co uzyskuje się przez jego ochłodzenie po pierwszej półce aparatu kontaktowego w przepływowym wymienniku ciepła oraz przez dalsze chłodzenie reagującego gazu, połączone z równoczesnym rozcieńczaniem za pomocą gazu zimnego zawierającego tlen i posiadającego temperaturę nie wyższą niż 80°C, przy czym gaz ten wtryskiwany jest bezpośrednio do złoża katalizatora umieszczonego na drugiej półce aparatu kontaktowego.

Wprowadzenie zimnego gazu do złoża katalizatora odbywa się w całym przekroju poprzecznym reagującego na drugiej półce strumienia gazu oraz na wielu poziomach. Pozwala to na uzyskanie w aparacie kontaktowym, zawierającym tylko dwie półki żadanego stopnia konwersji wystarczającego do zakończenia pierwszego stopnia konwersji w instalacjach z międzystopniową absorpcją lub zakończenia w ogóle procesu utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki w instalacjach z pojedynczą konwersją. Gaz zimny, używany do chłodzenia i rozcieńczania gazu reagującego na drugiej półce, zawiera co najmniej 20% objętościowych tlenu. Katalizator używany do konwersji posiada najmniejszy wymiar geometryczny ziaren, nie większy niż 3,5 mm.

Natomiast szybkość gazu rozcieńczonego na drugiej półce aparatu kontaktowego liczona na pusty przekrój tego aparatu i temperaturę 273°K wynosi co najmniej 0,5 m/s.

Co najmniej 30% ogólnej ilości wytworzonego trójtlenku siarki absorbuje się z gazu za pomocą oleum, z którego część lub całkowitą ilość rozcieńcza się potem do kwasu siarkowego o dowolnym stężeniu. Podobnie co najmniej 30% ciepła tworze-

nia kwasu siarkowego produkowanego w instalacji odprowadza się z układu za pomocą oleum. Strumienie oleum, kwasu siarkowego o różnych stężeniach, wody lub dowolne ich kombinacje łączy się przed króćcami ssącymi pomp cyrkulacyjnych i miesza się te czynniki ze sobą za pomocą wirników pomp podczas przetłaczania tych cieczy.

Proces absorpcji trójtlenku siarki odbywa się w ten sposób, że gaz zawierający trójtlenek siarki przepływa przez kolumnę absorpcyjną szeregowo natomiast absorbent, którym może być oleum i kwas siarkowy lub tylko kwas siarkowy, dzieli się na taką ilość równoległych strumieni doprowadzonych do poszczególnych segmentów kolumny absorpcyjnej aby temperatura absorbenta na wyjściu z dowolnego segmentu kolumny absorpcyjnej była wyższa najwyżej o 40°C od temperatury absorbenta na wejściu do tego segmentu kolumny absorpcyjnej. W dowolnym segmencie kolumny absorpcyjnej zasilanej gazem, zawierającym więcej niż 30% objętościowo trójtlenku siarki, do absorpcji trójtlenku siarki stosuje się oleum, natomiast w górnych segmentach tej kolumny absorbentem jest kwas siarkowy.

Przykład wykonania wynalazku. Stopioną siarkę o temperaturze od 145 do 155°C podaje się do palnika 1 pompą dozującą (nie pokazaną na fig.) pod ciśnieniem od 3 do 150 kG/cm². Do palnika 1 doprowadza się suchy sprężony gaz pierwotny, zawierający tlen o ciśnieniu wyższym od 0,5 do 20 kG/cm² od ciśnienia panującego w piecu 2. Do podwyższenia ciśnienia gazu pierwotnego doprowadzanego do palnika 1 stosuje się sprężarkę 3. Niezależnie od gazu pierwotnego wprowadzanego do pieca 2 przez palnik 1, wprowadza się do pieca 2 również gaz wtórny zawierający tlen.

Gaz pierwotny służy do bardzo dokładnego rozdrobnienia siarki (osiąga się wymiary kropeł 0,5 do 0,01 mm), dzięki któremu zostaje rozwinięta powierzchnia parowania siarki i szybkie przejście siarki z fazy ciekłej do gazowej. Pomaga temu równoczesne częściowe spalanie par siarki, dostarczające ciepło do odparowania następnych porcji siarki ciekłej. Tlen zawarty w gazie wtórnym służy do spalania reszty par siarki. Stosunek gazu pierwotnego do wtórnego wynosi najwyżej 1:4 a korzystne jest gdy jest on równy 1:20. Ciśnienie gazu wtórnego determinuje ciśnienie panujące w całej instalacji kwasu siarkowego. Korzystne jest, aby ciśnienie to było znacznie wyższe od atmosferycznego i zawierało się w granicach od 2 do 100 kG/cm² nadciśnienia. Szczególnie korzystne jest prowadzić proces pod ciśnieniem od 4 do 6 kG/cm². Stosowanym w procesie gazem zawierającym tlen może być powietrze lub powietrze wzbogacone w tlen aż do zawartości 60% tlenu. Można również stosować tzw. tlen odpadowy, uzyskiwany w instalacjach do produkcji azotu z powietrza lub jakiegokolwiek inny tlen nie zawierający zanieczyszczeń szkodliwych dla procesu wytwarzania kwasu siarkowego a stanowiący produkt uboczny innych procesów.

Gaz wtórny, podgrzany wstępnie do temperatury od 100 do 250°C w wymienniku ciepła 7 wprowa-

dzany jest do pieca 2 w kilku punktach rozmieszczonych na pobocznicach pieca w taki sposób, że nie leżą one na jednej prostej równoległej do osi pieca. Dysze doprowadzające gaz wtórny do pieca 2 zapewniają dobre wymieszanie tego gazu z gazem znajdującym się już w piecu i parami siarki. Tlen potrzebny do spalania siarki doprowadza się w gazie wtórnym stopniowo, zapewniając równocześnie szybkie odprowadzanie wydzielonego ciepła przez ekran z pionowych żebrowanych rur kotłowych 4 tworzących wewnętrzną powierzchnię pieca. Część kotła 4 wbudowana jest w piec 2, reszta stanowi oddzielne urządzenie 4.

Spełnienie warunku skutecznego chłodzenia pieca wymaga, aby stosunek średnicy wewnętrznej pieca do jego wysokości był nie większy niż 1:2 a najkorzystniej jest gdy wynosi 1:3. Rury tworzące w piecu ekran stanowią I część parownika kotła 4. Pozostałe powierzchnie chłodzące, odbierające ciepło od gazu opuszczającego piec 2, wbudowane są w kocioł 4. Składają się na nie: przegrzewacz pary i II część parownika. Gaz opuszczający piec 2 z temperaturą od 800 do 1200°C wprowadzany jest do kotła 4, w którym schładza się do temperatury od 410 do 460°C.

Dla umożliwienia regulacji temperatury gazu opuszczającego kocioł 4, część gazu może ominąć fragment II części parownika. Gaz z kotła 4 doprowadzany jest do aparatu kontaktowego 5, w którym następuje utlenienie dwutlenku siarki do trójtlenku siarki tlenem zawartym w gazie w obecności katalizatora wypełniającego aparat kontaktowy. Jako katalizator stosuje się katalizator wanadowy, przy czym korzystne jest, gdy jego granulacja wynosi około 3 mm lub inny katalizator, w obecności którego następuje przyspieszenie reakcji utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki w temperaturach zapewniających wysoki stopień przereagowania. Przebieg reakcji w aparacie kontaktowym 5 jest regulowany w taki sposób, aby zachodziła ona z największą, możliwą w danych warunkach prędkością. W tym celu wprowadza się gaz na I półkę aparatu kontaktowego 5, po której gaz zostaje ochłodzony w wymienniku ciepła 7 do temperatury optymalnej a następnie prowadzi się konwersję na II półce aparatu kontaktowego 5, połączonej z równoczesnym chłodzeniem gazu reagującego, polegającym na dodawaniu do niego zimnego gazu zawierającego tlen. Gaz chłodzący pobierany jest z tego samego źródła, z którego czerpany jest gaz używany po ogrzaniu w wymienniku ciepła 7 do spalania siarki w piecu 2.

Mieszanie gazu reagującego na II półce z gazem zimnym przeprowadza się przez bezpośredni wtrysk gazu zimnego do złoża katalizatora. Wtrysk gazu zimnego następuje w całym przekroju poprzecznym katalizatora, a jego ilość na poszczególnych wysokościach warstwy katalizatora dostosowywana jest do rzeczywistego przebiegu reakcji w taki sposób, aby w poszczególnych przekrojach osiągać temperatury mieszaniny gazów zapewniające w danych warunkach największe prędkości reakcji. W ten sposób można uzyskać żądany stopień konwersji tylko na 2 półkach. Jeżeli stosuje się międzystop-

dzana jest do układu woda zdemineralizowana, która uzupełnia obieg wodno-parowy. Sprężarka 19 zasysa powietrze z otoczenia przez filtr 23 i/lub gaz wzbogacony w tlen, o ile gaz wzbogacony w tlen jest dostępny i spręża tę mieszaninę gazów do ciśnienia od 2 do 100 kG/cm².

Korzystnie jest, aby gaz zawierający tlen był sprężony do ciśnienia od 4 do 6 kG/cm². Przy sprężaniu gazu do ciśnienia powyżej 10 kG/cm², korzystnie jest ochłodzić go w wymienniku ciepła (nie pokazanym na fig.) gazem opuszczającym II kolumnę absorpcyjną 15. Sprężony gaz zawierający tlen wprowadzany jest do kolumny suszącej 24, spełniającej także funkcję desorbera dwutlenku siarki z kwasu siarkowego, który doprowadzany jest z kolumny absorpcyjnej I 8 i kolumny absorpcyjnej II 15 na szczyt kolumny suszącej 24.

W kolumnie suszącej 24 zachodzi także ochłodzenie suszonego gazu do temperatury około 60°C. Osuszony gaz po opuszczeniu kolumny 24, zaopatrzonej w górnej części w łapacz mgły i kropel kwasu siarkowego, dzieli się na 3 strumienie. Jeden z nich przepływa przez wymiennik ciepła 7, w którym podgrzewa się do około 200°C a następnie jako gaz wtórny wprowadzany jest do pieca 2.

Drugi strumień zostaje sprężony sprężarką 3 do ciśnienia wyższego od 0,5 do 20 kG/cm² od ciśnienia panującego w piecu 2 i jest wprowadzany jako gaz pierwotny do pieca 2 poprzez palnik 1. Pozostała ilość gazu zostaje wprowadzona jako czynnik chłodzący i równocześnie przesuwający korzystnie równowagę reakcji utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki — bezpośrednio do złoża katalizatora umieszczonego na II półce I stopnia aparatu kontaktowego 5. Kwas siarkowy opuszczający kolumnę suszącą 24 z temperaturą około 60°C może być rozcieńczony dożądanego stężenia przez dodanie wody i wymieszanie pompą 25, która przetłacza kwas przez chłodnicę 26 z powrotem do kolumny suszącej 24. Temperatura kwasu zraszającego kolumnę wynosi około 55°C.

Nadmiar kwasu odprowadzany jest z rurociągu po chłodnicy 26 do magazynu jako końcowy produkt.

Do zalet sposobu wytwarzania kwasu siarkowego według wynalazku należy zaliczyć

- spalanie siarki bardzo rozdrobnionej, dzięki zastosowaniu w palniku powietrza pierwotnego o ciśnieniu wyższym niż panujące w piecu, co pozwala zmniejszyć wymiary pieca i uzyskać wysokie stężenie dwutlenku siarki,
- zastosowanie gazu o wysokim stężeniu dwutlenku siarki i prowadzenie procesu przy podwyższonym ciśnieniu, dzięki czemu wymiary aparatury są znacznie mniejsze niż w instalacjach konwencjonalnych,
- zmniejszenie znaczne w stosunku do instalacji konwencjonalnych, zarówno ciężar urządzeń jak i wielkość terenu niezbędnego do wybudowania instalacji,
- możliwość dostarczania nawet bardzo dużych instalacji w stanie sprefabrykowanym, co nie

tylko przyspiesza budowę instalacji, ale zapewnia także lepszą jakość aparatury, gdyż jest ona wykonywana w dobrze wyposażonych warsztatach, a nie w trudnych warunkach polowych,

- 5 — prowadzenie wszystkich operacji jednostkowych zarówno wymiany ciepła jak i wymiany masy, przy wysokich wartościach sił napędowych, dzięki czemu następuje dodatkowe zmniejszenie wielkości aparatury,
- 10 — zapotrzebowanie katalizatora jest znacznie mniejsze niż w procesach konwencjonalnych, na co składają się nie tylko zastosowanie drobniejszego katalizatora, ale także podwyższenie ciśnienia i stężenia dwutlenku siarki oraz prowadzenie konwersji dwutlenku do trójtlenku siarki w warunkach zbliżonych do optymalnych,
- 15 — jako gaz zawierający tlen może być używane powietrze, ale korzystne jest także stosowanie gazu wzbogaconego w tlen, przez wykorzystanie różnych gazów zawierających tlen a uzyskiwanych w innych procesach jako produkty uboczne lub odpadowe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania kwasu siarkowego polegający na prowadzeniu pod dowolnym ciśnieniem procesów: spalania siarki, utleniania dwutlenku siarki do trójtlenku siarki i absorpcji trójtlenku siarki w oleum i w kwasie siarkowym lub tylko w kwasie siarkowym oraz na zastosowaniu gazu ze spalania siarki, zawierającego co najmniej 14% objętościowych dwutlenku siarki, **znamienny tym**, że siarkę spala się w piecu w strumieniach gazu pierwotnego i wtórnego, zawierających przed wprowadzeniem do pieca co najmniej 20% objętościowych tlenu, przy czym siarkę ciekłą doprowadzaną do pieca rozdrabnia się i zaczyna spalać przy użyciu gazu pierwotnego uprzednio dodatkowo sprężonego, pobieranego z kolektora gazu wstępnie sprężonego i zawierającego tlen, a dalsze spalanie siarki następuje po wprowadzeniu do pieca gazu wtórnego i odbywa się z równoczesnym odbiorem części ciepła spalania, po czym tak uzyskany gaz zawierający dwutlenek siarki wprowadza się do aparatu kontaktowego, w którym dwutlenek siarki utlenia się do trójtlenku siarki w obecności katalizatora, a reagujący gaz jest równocześnie ochłodzony przez rozcieńczanie go zimnym gazem zawierającym tlen wprowadzanym wprost do złoża katalizatora, przez które przepływa gaz o coraz niższym stężeniu związków siarki, kolejno trójtlenek siarki absorbuje się za pomocą oleum i/lub kwasu siarkowego w kolumnach absorpcyjnych przez odpowiednie kierowanie strumieniami gazu i absorbenta, a absorbent o żądanym stężeniu uzyskuje się poprzez mieszanie w jednej i/lub kilku operacjach technologicznych strumieni oleum, kwasu siarkowego i wody.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że wprowadzaną do pieca siarkę ciekłą rozdrabnia się w palniku przez skierowanie do niego gazu pier-

7. Sposób według zastrz. 1 albo 6, **znamienny tym**, że do chłodzenia i rozcieńczania gazu reagującego na drugiej półce aparatu kontaktowego stosuje się

13. Sposób według zastrz. 1 albo 12, **znamienny** ³⁵ **tym**, że w dolnym segmencie kolumny absorpcyjnej, zasilanej gazem zawierającym więcej niż 3% objętościowe trójtlenku siarki, stosuje się do absorpcji trójtlenku siarki olej, a w górnych segmentach kolumny stosuje się kwas siarkowy.

