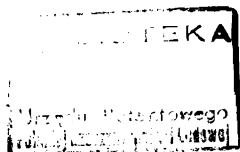


Warszawa, 20 kwietnia 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



W016 17/56



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 24611.

Kl. 12-i, 21.

120, 17/56

Richard Staufer
(Wiedeń, Austria).

Sposób otrzymywania ciekłego dwutlenku siarki zawierającego najwyżej około 22% wody.

Zgłoszono 16 maja 1935 r.
Udzielono 27 lutego 1937 r.
Pierwszeństwo: 16 maja 1934 r. (Austria).

Dwutlenek siarki otrzymywano zwykle w ten sposób, że odpędzano go z wodnego roztworu pod bardzo nieznacznym ciśnieniem, suszono chlorkiem wapnia, zagęszczano w sprężarce i następnie skraplano w chłodnicy.

Przyczyną, wskutek której sposób używany jeszcze w zeszłym stuleciu jest i obecnie stosowany, jest brak niezbędnego doświadczenia w budowie pomp i aparatów, które muszą być wykonane z kwasoodpornych stali chromo-niklowych i innych stopów odkrytych dopiero w ostatnich latach. Poza tym wiadomości dotyczące stałych fizycznych mieszanin dwutlenku siarki z wodą były również niedo-

stateczne, a więc nie było zasadniczych podstaw do przeprowadzania procesu destylacji. Sposób według wynalazku polega na tym, że poddany destylacji wodny roztwór dwutlenku siarki podczas procesu destylacji jest utrzymywany pod ciśnieniem, przy czym gazy odpędzane z niego zostają bezpośrednio skroplone bez dalszego zagęszczania za pomocą maszyn lub poddane rektyfikacji frakcjonowanej.

Należy zaznaczyć, że według znanego sposobu do skroplenia 100 kg gazowego SO_2 zużywa się 1029 litrów wody chłodzącej (od 10 do 20°C), 4 koniogodziny do napędzania sprężarki oraz chlorek wapnia potrzebny do suszenia.

Według sposobu niniejszego postęp polega na tym, że jakkolwiek zużycie wody chłodzącej pozostaje to samo, zupełnie odpada zapotrzebowanie siły, ponieważ stosowanie sprężarki staje się zbędne, natomiast najwyżej zużywa się tylko niewielką ilość pary. Aparatura stosowana do tego celu musi wytrzymywać ciśnienie na ogół nie wiele wyższe niż 5 atm.

Roztwory dwutlenku siarki otrzymuje się w znany sposób z gazów prażelnych zawierających 6 — 7% objętościowych SO_2 przez wymywanie ich wodą; zawartość SO_2 w tych roztworach wynosi 1%. Gazy otrzymane przez spalanie siarki i zawierające około 20% objętościowych SO_2 dają już roztwory zawierające 2,5 — 3% SO_2 . Obecnie bezpośrednio ze sprężonych gazów prażelnych przez wymywanie pod ciśnieniem otrzymuje się roztwory SO_2 zawierające 3% SO_2 lub więcej. Gaz zanieczyszczony parą wodną, otrzymywany przy wygotowywaniu jego roztworów, po absorpcji w zimnej wodzie daje roztwory o zawartości 10%, najwyżej zaś 15% SO_2 .

Do otrzymywania ciekłego dwutlenku siarki nie stosowano dotychczas silniejszych roztworów, ponieważ takie roztwory można otrzymywać tylko pod zwiększonym ciśnieniem.

Badania wykazały, że roztwory dwutlenku siarki pod ciśnieniem około 1,7 atmosfer bezwzględnych i w temperaturze 12°C można doprowadzić do stężenia około 29%. Większych ilości SO_2 nie można już rozpuścić, gdyż następnie SO_2 skrapla się w postaci cieczy oleistej, która w wodnym roztworze dwutlenku siarki tworzy małe kropelki opadające na dno wskutek większego ciężaru właściwego. Ciecz ta różni się zasadniczo od roztworu wodnego dwutlenku siarki, gdyż jest właściwie skroplonym dwutlenkiem siarki zanieczyszczonym wodą. Podczas dalszego biegu procesu osadza się tej cieczy co raz więcej, natomiast ilość roztworu wodnego zmniejsza

się i w końcu znika, gdy skład otrzymanego produktu wynosi około 80% SO_2 i 20% H_2O , po czym pozostaje już tylko jedna faza w postaci ciekłego dwutlenku siarki. Woda i dwutlenek siarki są to dwie cieczce, które się wzajemnie ze sobą mieszają w ograniczonej mierze, przy czym ze wzrostem temperatury wzajemna rozpuszczalność nie ulega wyraźnemu zwiększeniu, tak iż granice wzajemnego mieszania się wydają się być niezależne od temperatury, a tym samym od ciśnienia. Jak wiadomo, wodna faza znajdująca się w równowadze z ubogim w wodę ciekłym dwutlenkiem siarki zamarza nieco poniżej 12°C ($11,3^\circ\text{C}$). Przypuszczano, że faza ta posiada skład chemiczny wyrażający się w liczbach całkowitych. W rzeczywistości odpowiada ona ośmiowodzianowi $\text{SO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, a więc roztworowi o zawartości 30,8% SO_2 wykazując oczekiwaną analogię do chloru. W literaturze opisano krystaliczne wodziany z zawartością 6, 7, 9, 11 i 15 H_2O na 1 SO_2 .

Przy badaniu składu drugiej fazy okazało się, że ciekły dwutlenek siarki nasycony wodą odpowiada prawie ściśle jednowodzianowi $\text{SO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o teoretycznej zawartości 78% SO_2 .

W związku z powyższym można powiedzieć, że mieszaniny dwutlenku siarki z wodą niezależnie od temperatury, poczynając od czystego dwutlenku siarki aż do jednowodzianu (około 80%), mają charakter ciekłego dwutlenku siarki i składają się z jednej fazy. Poczynając od jednowodzianu aż do ośmiowodzianu (około 30% SO_2) mieszanina składa się z dwóch faz tworzących oddzielne warstwy cieczy wzajemnie nierozpuszczalnych. Poczynając od ośmiowodzianu aż do zawartości 0% SO_2 mieszanina jest ponownie jednofazowa (roztwory od 15 do 30% SO_2 otrzymuje się tylko przez nasycanie pod ciśnieniem).

Mieszaniny SO_2 z wodą w 100°C posiadają następującą prężność pary:

%SO ₂	atm	%SO ₂	atm	%SO ₂	atm
0	1	8	5,0	22	15,2
1	2	9	5,6	24	17,0
2	2,5	10	6,4	26	19,0
3	2,8	12	7,6	28	21,4
4	3,3	14	9,0	29	22,9
5	3,6	16	10,4	82	22,8
6	4,0	18	12,0	90	25
7	4,5	20	13,6	100	27,8

W temperaturach nieznacznie wyższych od 100°C można wyznaczyć prawie bez błędów ciśnienia słabszych roztworów w ten sposób, że do danych ciśnień dodaje się prężność pary wodnej odpowiadającą danej temperaturze.

Na przykład 2%-owy roztwór w temperaturze 120°C posiada prężność pary 4,5 atm. Taki roztwór podgrzany i wprowadzony do kolumny destylacyjnej daje powyżej deflegmatora bezpośrednio gaz o ciśnieniu 4,5 atm, który po ochłodzeniu wodą daje ciekły SO₂.

Oczwiste wykryto, że zarówno ze względów gospodarki cieplnej (ciepło parowania dwutlenku siarki wyrasta znacznie wraz ze wzrostem zawartości wody), jak i wskutek zamrażania ośmowodzianu przy chłodzeniu poniżej 12°C oraz zakłóceń w biegu aparatury powodowanych pokrywaniem się ludem węzłownic chłodzących, zaworów i t. d., jest rzeczą ważną, aby zawartość wody w destylacie nie przekraczała znacznie ilości odpowiadającej składowi jednowodzianu, a więc, aby nawet przy przerobieniu bardzo rozcieńczonych roztworów kwasu siarkowego skład pierwszego destylatu mieścił się w granicach fazy ubogiej w wodę (100% — 78% SO₂). Do celów kontroli jest jednak rzeczą pożądaną przekroczenie granic tych na krótki czas, ponieważ pojawienie się wodnej warstwy na ubogim w wodę skroplonym dwutlenku siarki łatwo można zauważyć i wywnioskować stąd, ja-

ka jest największa sprawność destylacyjna aparatu lub w jakim stopniu aparat został wyzyskany.

Zależność prężności pary jednowodzianu (78% SO₂) od temperatury przedstawia się w następujący sposób:

Temperatura	Ciśnienie (atm)	Temperatura	Ciśnienie (atm)
10	1,65	60	8,7
20	2,6	70	11,3
30	3,7	80	14,8
40	5,0	90	18,5
50	6,6	100	22,8

Ciśnienie pary produktów, których skład mieści się pomiędzy SO₂ i H₂O i czystym SO₂, można określić przez zwykłą interpolację pomiędzy ciśnieniem jednowodzianu i ciśnieniem czystego SO₂ proporcjonalnie do zawartości wody.

Ciecze zwykle skraplają się przy ciśnieniu poniżej 1 atmosfery, praktycznie zaś biorąc, przeważnie znacznie niżej ciśnienia atmosferycznego, natomiast w przypadku ciekłego dwutlenku siarki nie zawierającego wody ciśnienie skraplania wynosi co najmniej 1,7 atmosfer (78% SO₂, 12°C).

W porównaniu ze zwykłą destylacją znaczna różnica wyraża się również i w tym, że w przebiegu destylacji omawianej wysokość temperatury chłodzenia ma znaczenie zasadnicze.

Skoro np. do aparatu destylacyjnego dopłynęłaby bezpośrednio większa ilość 10%-owego roztworu SO₂ w temperaturze 100°C, to jest o prężności pary 6,4 atm, wówczas w aparacie, w którym panowało ciśnienie pary skroplonego jednowodzianu w temperaturze 20°C (prężność pary 2,6 atm), nastąpiłoby nagłe zmniejszenie ciśnienia o 3,8 atm i tak silne wywłazywanie się gazu z cieczy, że regulowana destylacja byłaby w ogóle niemożliwa.

Regulowana destylacja jest możliwa

wówczas, gdy do kotła destylacyjnego w zwykłej temperaturze wprowadza się 10%-owy roztwór, a następnie temperaturę podnosi się stopniowo uzyskując w końcu ciśnienie 2,6 atm, przy czym gaz z roztworu ulatnia się stopniowo i stopniowo skrapla się wskutek chłodzenia. Również możliwa jest destylacja, gdy do aparatu wprowadza się 10%-owy roztwór o temperaturze 100°C i ciśnieniu 6,4 atm. Skropliny w tym przypadku utrzymuje się początkowo w temperaturze 47°C (6,4 atm), po czym chłodzi się je dalej powoli tak, iż z roztworu wskutek stopniowego zmniejszania się ciśnienia oddestylowuje SO_2 i skrapla się w deflegmatorze.

W obu tych przypadkach prężność pary, dzięki temperaturze chłodzenia i składowi destylatu, znajduje się w bezpośredniej równowadze z roztworem poddawanym destylacji, wskutek czego destylacja wówczas może postępować naprzód tylko w przypadku, gdy bądź wzrasta temperatura roztworu, bądź obniża się temperatura skroplin.

Techniczne otrzymywanie ciekłego dwutlenku siarki przez destylację w ten sposób, by temperatura cieczy wzrastała dopiero w aparacie destylacyjnym wskutek ogrzewania, jest niemożliwe, gdyż wskutek dużego ciepła właściwego wodnych roztworów i małej zawartości SO_2 należałoby dostarczyć znaczne ilości ciepła.

Skoro jednak roztwór SO_2 osiągnął już temperaturę odpowiednią do destylacji, np. 100°C, przez wyzyskanie taniego źródła ciepła, zwłaszcza wymienników ciepła lub podobnych urządzeń, wówczas destylacja skroplonego SO_2 przez stopniowe obniżanie temperatury skraplania jest technicznie możliwa. W tym przypadku obniża się również temperatura roztworu, który poddaje się destylacji. Z przytoczonych tabel, teoretycznie biorąc, wynika, że SO_2 z roztworu wodnego można oddestylować tylko do zawartości około 1% SO_2 w 100°C

(w kotle 2 atm, skropliny 1,7 atm), podczas gdy w praktyce tego wyniku nie można osiągnąć wskutek następującego ochłodzenia cieczy. Prócz tego, przy tym sposobie pracy zawartość kotła należy zawsze przerabiać do końca, to znaczy pracować w sposób przerywany. Jednakże ta odmiana wykonywania nadaje się bardzo dobrze do uruchomienia aparatu destylacyjnego pracującego według sposobu niniejszego.

Do aparatu destylacyjnego można wprowadzać bezpośrednio roztwory o znacznie większej prężności pary niż prężność skroplin, skoro ilość stale doprowadzanego roztworu dobiera się w taki sposób, żeby odpędzany z niego gaz odpowiadał tej ilości gazu, jaka się stale skrapla w skraplaczu. W praktyce uskutecznia się to najlepiej przez doprowadzanie roztworu za pomocą rozpylaczy z regulowanym zaworem iglicowym, np. ze stali chromo-niklowej lub podobnej stali kwasoodpornej. Ciecz w chwili wlotu rozpręża się tracąc cały nadmiar gazu aż do prężności skroplin i odpowiedniej zawartości SO_2 . Jednocześnie roztwór traci część swej zawartości ciepła. Następnie ciecz chłodzi się w wymienniku ciepła, po czym można jej użyć do ponownej absorpcji dwutlenku siarki lub też w drugim zespole destylacyjnym ponownie w ten sam sposób ją oddestylować, lecz przy niższym ciśnieniu. Następnie proces ten może być przeprowadzony po uzupełnieniu straty ciepła powstałej w pierwszym aparacie, a więc po ogrzaniu go do temperatury początkowej lub też powyżej początkowej, w celu umożliwienia całkowitego oddzielenia dwutlenku siarki. Teoretycznie biorąc, w ten sposób można otrzymywać roztwory całkowicie wolne od SO_2 o temperaturze co najmniej 115°C (ciśnienie 1,7 atm) i jednocześnie wytwarzać 78 — 100%-owy ciekły SO_2 .

W praktyce jednak używanie do destylacji roztworów o zawartości poniżej 1% SO_2 jest zbyt kosztowne z powodu niezbęd-

nej w tym przypadku wysokiej temperatury przy destylacji, znacznego zużycia ciepła w deflegmatorze i związanych z tym strat ciepła.

W tym przypadku roztwór należy w znany sposób wygotować i z ulatniającego się gazu wytworzyć 10 — 15%-owy roztwór, który należy ponownie przerobić według opisanego sposobu, albo też w wymienniku ciepła wyzyskuje się zawartość cieplną uchodzących roztworów, po czym roztwory te wzbogaca się ponownie w SO_2 przez absorpcję i skierowuje z powrotem do procesu.

Przez silną deflegmację z jednej strony i przez zastosowanie środka suszącego z drugiej strony albo przez zastosowanie obu tych środków można z bardzo rozcieńczonych roztworów otrzymywać bezpośrednio 100%-owy ciekły dwutlenek siarki, jest jednak korzystniej używać wysokoprocentowych roztworów wodnych o zawartości powyżej 10% SO_2 lub też jeszcze lepiej — roztworów jednowodzianu, gdyż z tego dwutlenku siarki, nieco zanieczyszczonego wodą, przez zwykłą rektyfikację można otrzymywać bezpośrednio 100%-owy ciekły SO_2 bez potrzeby używania sprężarki, a nawet bez potrzeby stosowania środka suszącego.

W przypadku, gdy produkt ostateczny nie powinien zawierać powyżej 0,1% wody, temperatura rektyfikacji nie powinna być bardzo wysoka, a to z powodu cząsteczkowej prężności pary wodnej, natomiast chłodzenie musi być odpowiednio lepsze. W każdym razie również i tutaj można stosować środek suszący.

Jeśli do skraplania rektyfikowanego dwutlenku siarki i jednowodzianu, jak również i do deflegmacji stosuje się świeżą wodę chłodzącą, wówczas ogrzewanie można prowadzić do temperatur wyższych, niż w znanym sposobie ze sprężaniem, pomimo to jednak zużycie wody chłodzącej nie jest większe.

Przerób roztworów stosunkowo wysokoprocentowych odbywa się w dwóch lub kilku okresach, przy czym już przy rozprężaniu pracuje się w temperaturze poniżej 100°C , aby uniknąć dużych ciśnień.

Nowy ten sposób jest szczególnie korzystny wówczas, gdy cel, do jakiego ma być użyty otrzymany produkt, pozwala na stosowanie materiału nie całkowicie odwodnionego, a więc, gdy np. dwutlenek siarki ma być użyty do otrzymywania siarczynów w roztworach wodnych. W takich przypadkach można go stosować z dobrym wynikiem bezpośrednio po odprowadzeniu ze skraplacza, np. jako jednowodzian o stałym składzie chemicznym.

Opisany sposób można również korzystać do odzyskiwania nadmiaru kwasu siarkawego z jego wodnych roztworów zawierających i inne składniki, ponieważ otrzymuje się go od razu znów w cennej postaci ciekłego dwutlenku siarki.

W niektórych przypadkach z procesem destylacji można łączyć jednocześnie proces chemiczny, np. przy wytrącaniu siarczynów z roztworów soli w nadmiarze kwasu siarkawego.

Przykład. 1 m^3 12%-owego roztworu SO_2 , otrzymanego przez absorpcję gazowego SO_2 w wieży zraszającej wyłożonej ołowiem, pompuje się za pomocą kwasoodpornej pompy nurnikowej do podgrzewacza przeciwprądowego, w którym roztwór zostaje podgrzany do 100°C roztworem powracającym z drugiej kolumny destylacyjnej. Następnie podgrzany roztwór doprowadza się za pomocą rozpylacza do pierwszej kolumny destylacyjnej. Wskutek nagłego rozprężenia następuje wydzielenie z cieczy dużej ilości gazu, przy czym gaz wznosi się do góry przez talerze kolumny, mgła zaś cieczy osiada nie mogąc się przez nie przedostać w górę.

Roztwór w rozpylaczu rozpręża się od ciśnienia 7,6 atm do 2,5 atm i opuszcza aparat destylacyjny jako 3%-owy roztwór o

temperaturze 90°C, po czym ponownie zostaje podgrzany w podgrzewaczu przeciwpładowym oraz dodatkowo za pomocą pary do 120°C; w tej temperaturze i pod ciśnieniem 4,8 atm roztwór dopływa do drugiego aparatu destylacyjnego, który z kolei opuszcza jako 1%-owy roztwór o temperaturze 114°C. Roztwór oziębiony w podgrzewaczu przeciwpładowym nową napływającą cieczą dopływa ponownie do pochłaniacza SO_2 , w którym jego zawartość SO_2 wzrasta ponownie do 12%.

W ten sposób z pierwszego aparatu destylacyjnego otrzymano 100 kg skroplonego SO_2 o zawartości 90% SO_2 , a z drugiego — 26 kg o składzie 77,6% SO_2 i 22,4% H_2O . Pierwsze skropliny oziębiono do 15°C, drugie — do 32°C. Łącznie oba destylaty dały 126 kg surowego 88%-owego SO_2 , który podgrzano następnie do 30°C za pomocą roztworów przepływających i oziębiono za pomocą świeżej wody chłodzącej do 10°C. Otrzymano 105,1 kg ciekłego dwutlenku siarki o zawartości wody zaledwie 0,4%, co oznacza 95%-ową wydajność, przy czym pozostało 21,9 kg jednowodzianu, który skierowano z powrotem do procesu. Gdyby zawartość 0,4% wody była zbyt duża, wówczas gaz przy rektyfikacji przepuszcza się przez chlorek wapnia, po czym można go skroplić w stanie całkowicie bezwodnym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania ciekłego dwutlenku siarki zawierającego najwyżej około 22% wody przez destylację wodnych roztworów dwutlenku siarki pod zwiększo-

nym ciśnieniem, znamieny tym, że poddawany destylacji wyjściowy roztwór podczas procesu destylacji utrzymuje się pod ciśnieniem, a odpędzane zeń gazy skrapla się bez dalszego zagęszczania lub też podaje rektyfikacji frakcjonowanej, przy czym pierwszy destylat wykazujący zawartość dwutlenku siarki w granicach od około 78% do około 100% jest oziębiany nie niżej temperatury około 12°C, jeśli zawartość SO_2 zbliża się do wartości określonej w powyższych granicach.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że destylację przeprowadza się przez stopniowe obniżanie temperatury destylatu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że poddawany destylacji roztwór o prężności pary wyższej od prężności pary destylatu wprowadza się stale do aparatu destylacyjnego za pomocą rozpylacza w takiej ilości, żeby uchodząca zeń ilość gazu odpowiadała ilości gazu skraplanej w skraplaczu.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że dwutlenek siarki odpędza się całkowicie lub częściowo w zależności od tego, czy ciecz wypływająca w ostatniej fazie posiada temperaturę co najmniej 115°C, czy też niższą.

5. Sposób według zastrz. 2 — 4, znamieny tym, że do roztworu poddawanego destylacji doprowadza się ciepło tylko w takiej ilości, jaka jest konieczna do utrzymania początkowej temperatury roztworu.

Richard Stauffer.

Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.