

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 75 (1).

IZDAN 1 MARTA 1936.

PATENTNI SPIS BR. 12184

Imperial Chemical Industries Limited, London, Engleska.

Poboljšanja u postupku za proizvodnju sumporne kiseline.

Prijava od 12 decembra 1934.

Važi od 1 maja 1935.

Traženo pravo prvenstva od 13 decembra 1933 (Engleska).

Ovaj izum odnosi se na proizvodnju sumporne kiseline kontaknim postupkom.

Kod ovog postupka kao obično gasovi, koji ulaze u konvertor sastoje se od mešavine dioksida azota, kiseonika i sumpora u kojoj je količina sumpordioksida obično između 5 i 7% po zapremini. Ovi gasovi prethodno se zagrevaju, da bi se održala temperatura poželjna za reakciju, a pritica ovih gasova kontroliše se kako bi se postigao što veći postotak preobraćanja sumpor dioksida. Gasovi, koji izlaze iz konvertora puštaju se u veliku zapreminu 98 postotne sumporne kiseline, koja mora biti u stalnom kretanju da bi se sprečilo nepotrebno povišavanje temperature. Kiselina se mora takođe održavati pri istoj koncentraciji dodavanjem vode. Usled toga se gubi toplota, koja se razvija pri katalitičkoj reakciji i još se troši naknadna energija za održavanje tečnosti u kretanju kako se ne bi umanjila moć apsorpcije.

Mi smo sad našli da ako se upotrebe gasovi sa više sumpordioksida a manje inertnog gasa nego što sadrže gasovi, koji se obično upotrebljavaju, poboljšani rezultati mogu se dobiti povećanjem cirkulacije kroz konvertor tako da se ne dobije maksimalno preobraćanje sumpor dioksida. Mi smo takođe našli da je moguće kondenzovati sumpor trioksid zajedno sa vodenom parom direktno u supornu kiselinu ma koje željene jačine.

Prema sadanjem izumu, dakle, sumpor trioksid se dobija propuštanjem gasne mešavine sa najmanje 10% sumpordioksida i

obično bar stehiometričke količine kiseonika preko ugrejane kontaktne mase takvom brzinom da bitan postotak sumpor dioksida ostane u izlaznim gasovima, čime se proizvodnja sumpor trioksida na jedinicu zapremine katalizatora znatno povećava. Step preobraćanja sumpor dioksida ne treba da pređe 80% tako da će izlazni gasovi sadržati uvek bar 2% sumpor dioksida.

Dozvoljene granice sastava početne gasne mešavine su:

sumpor dioksid	10—95%
kiseonik	5—90
inertni gasovi, na pr. azot	0—85

ali bolje je kad gasna mešavina ne sadrži više od 70% inertnih gasova.

Posle kondenzacije ili apsorpcije sumpor trioksida preostali sumpor dioksid može se izvući iz katalizovanog gasa i upotrebiti za pripremu narednih količina gasne mešavine.

Najbolje je kad se sumpor trioksid kondenzuje zajedno sa vodenom parom, čime sumporna kiselina direktno nastaje. Voden para može prolaziti kroz konvertor pomešana sa sumpor dioksidom, koji sadrži gasove, ili pak može se dodati gasovima posle njihovog prolaza kroz konvertor. Para, ili jedan deo pare, može takođe nastati dovođenjem vode ili razblažene sumporne kiseline u direktan kontakt sa vrelim izlaznim gasovima. Variranjem količine dodate vodene pare sumporna kiselina ma koje koncentracije može se dobiti bez mnogo pušenja, a moguće je čak napraviti sumpornu kiselinu

kondenzovanjem i hlađenjem koncentrisane kiseline i apsorbovanjem previšenog sumpornog trioksida u njoj.

Kad se vodena para propušta kroz konvertor sa gasovima, količina vodene pare može se kontrolisati podešavanjem temperature saturacije ulaznih gasova. Termička energija, koja se oslobađa za vreme kondenzacije može se iskoristiti lako na razne načine, na pr. za proizvodnju vodene pare u rezervnom parnom kotlu.

Aparat može se konstruisati ceo ili delimično od materijala otpornog prema kiselinama, kao što je legirani čelik sa 18 % hroma i 8% nikla. Ova predupredna mera biće najkorisnija za onaj deo aparata u kome se zbiva kondenzacija.

Konvertor je konstruisan tako da se toplota od reakcije upotrebljava unutra za zagrevanje ulaznih gasova do temperature potrebne za reakciju, umeravajući tim u isto vreme maksimalnu temperaturu u konvertoru. Svaki pogodni katalizator može se upotrebiti za preobraćanje, vodeći pri tom računa da se katalizatori koji su neosetljivi prema vodenoj pari upotrebljavaju kad je vodena para prisutna u konvertoru.

Postupak po sadašnjem izumu omogućuje znatno veću proizvodnju sumportrioksida za dati volumen katalizatora nego što je to moguće sa ranijim poznatim postupcima, a tako isto i znatnu uštedu u ceni instalacije. Uz to, prethodno spoljašnje zagrevanje gasova pre nego što uđu u konvertor, može se smanjiti ili čak potpuno izostaviti kad gasovi sadrže dovoljno nizak postotak inertnih gasova. Još jedna prednost postupka po ovom izumu je da se proizvodnja sumporne kiseline sa datom veličinom konvertora može menjati u širokim granicama jednostavnim regulisanjem priticanja gasa, dok temperatura kontaktne mase ostaje u povoljnim granicama bez naročite kontrole ili primene toplote.

Gasna mešavina može se dobiti uzimanjem sumpor dioksida iz gasa sa malim sadržajem sumpor dioksida, kao što su gasovi od prženja pirita, i mešanjem ovog sumpor dioksida sa vazduhom ili kiseonikom, ili vazduhom obogaćenim kiseonikom. Da bi se dobila gasna mešavina, sumpor dioksid može se dobiti iz jednog dela slabih gasova i dodati ga pogodnom volumenu neupotrebljenih slabih gasova sa ili bez dodatka nove količine vazduha ili kiseonika. Pogodna gasna mešavina može se takođe dobiti kombinacijom kiseonika sa sumporom, bilo u elementarnom obliku ili u jedinjenju, kao u piritu, ali uopšte s obzirom na koštanje ovaj postupak je manje poželjan od ostalih postupaka za dobivanje potrebne mešavine.

Uzimanje sumpor dioksida iz slabih gasova može se izvesti na koji pogodan način, na pr. upotrebom čvrstih apsorbujućih materija kao što je drveni čumur, pretvaranjem u tečnost, apsorpcijom u pogodnim rastvornim materijama. Primeri pogodnih rastvornih materija su anilin i njegovi homolozi, N-alkil derivati anilina i njegovi homolozi, koji sačinjavaju nestabilna jedinjenja sa sumpor dioksidom; vodeni rastvori hidrosida alkalijskih i/ili sulfita alkalijskih koji sadrže aluminium hlorid, kao i vodeni rastvori, koji sadrže soli slabih neisparljivih kiselina, na pr. limunska kiselina ili mono — ili dihidrogen ortofosfati.

Kad se vodeni rastvori upotrebljavaju, iz kojih se sumpor dioksid izgoni grejanjem, gas, koji se ovako dobije biće napunjen vodenom parom. Takva vodena para, ili deo takve vodene pare, može se korisno zadržati u gasnoj mešavini, koja se ima izložiti dejstvu katalizatora, a u slučaju kad se sumpor trioksid ima kondenzovati u prisustvu vodene pare.

Primer 1.

Gasovi dobiveni prženjem pirita i koji sadrže 7 % sumpor trioksida uzeti su u rad u svhu oduzimanja sumpor dioksida pranjem sa rastvorom, koji sadrži natrium citrat i mono-amonijum fosfat. Sumpor dioksid povraćen iz apsorbujućeg rastvora, bez naknadnog čišćenja, bio je tad sušen i mešan sa vazduhom da bi dao mešavinu sumpor dioksida i vazduha, koja sadrži od 20—25 % sumpor dioksida. Ova gasna mešavina bez ikakvog spoljašnjeg prethodnog zagrevanja propuštena je kroz konvertor, koji sadrži platinirani azbest, i to 1700 litara na sat na gram platine (gas meren na 20°C).

Konvertor je bio konstruisan tako da se povišavanje temperature usled eksotermičke reakcije umeri mlakim ulaznim gasovima. Preobraćanje je teklo glatko na temperaturi približno 500°C Sumpor trioksid u izlaznim gasovima iz konvertora bio je apsorbovan u 98 postotnoj sumpornoj kiselini kao obično, i proizvodnja sumporne kiseline je bila 1100 grama na sat na gram platine. Izlazni gasovi sadržavajući oko 7 % sumpor dioksida, vraćeni su u instalaciju za koncentrisanje.

Primer 2.

Gasovi, dobiveni prženjem pirita, koji sadrže 7 % sumpor dioksida uzeti su u rad za dobijanje sumpor dioksida kao što je o-

pisano u primeru 1. Sumpor dioksid vraćen iz apsorbujućeg rastvora doveden je bez hlađenja u prisnu vezu sa vodom na temperaturi oko 80°C, tako da je sumpor dioksid na toj temperaturi nosio sa sobom količinu pare, koja je (skupa sa vodenom parom u vazduhu kasnije dodanom) potrebna za željenu koncentraciju kiseline (98% u ovom primeru). Gas je onda mešan sa vazduhom da bi dao mešavinu koja sadrži 21,6% sumpor dioksida, a ova, bez spoljašnjeg prethodnog grejanja, puštena je kroz konvertor, koji sadrži platinizirani azbest, i to brzinom 1240 litara na sat na gram platine.

Konvertor je konstruisao tako da se povišica temperature usled egzotermičke reakcije umerava hladnim ulaznim gasovima. Temperatura razvijena u konvertoru iznosila je oko 500°C.

Vreli gasovi, koji izlaze iz konvertora hlađeni su, a sumporna kiselina direktno se kondenzovala po 800 grama na sat bez ikakvog pušenja. Izlazni gasovi, koji su sadržavali oko 7% sumpor dioksida, vraćeni su u instalaciju za koncentrisanje.

Pogodan oblik uređaja za hlađenje vrelih gasova, koji dolaze iz konvertora je kakav parni kotao sa delovima, izloženim kiselim parama i tečnosti od pogodnog otpornog materijala, na pr. od legure čelika sa 18% hroma i 8% nikla, ostalo od gvožđa. Toplota, koju vrelli gasovi predaju kotlu može se iskoristiti za regenerisanje apsorbujućeg rastvora u instalaciji za koncentrisanje. Takođe je moguće proouštati vrelli gasove, koji izlaze iz konvertora kroz spiralnu cev smeštenu u regenerativnom sudu za apsorbujući rastvor.

Bolje je ako se vrelli izlazni gasovi propuštaju nadole kroz kondenzatorske cevi tako da se smanji korozija. Kiselina jačine manje od 94% hoće da korodira čak i pomenutog hrom-nikel leguru, i ako se gasovi puštaju nagore postoji mogućnost da kiselina kondenzovana blizu vrha cevi bude manje jačine od 94%. Propuštanjem, pak, gasova naniže kiselina slabija od 94% kondenzovaće se blizu dna cevi i odmah će se izmešati sa pridolazećom jačom kiselinom odozgo, koja se kondenzovala više gore u cevima.

Prednosti, koje pruža postupak po ovom izumu prema poznatim postupcima jesu, što instalacija za datu proizvodnju kiseline može biti mnogo jednostavnija i manja; obično prečišćavanje koje je skupo i komplikovano može se zameniti prostim koncentrisanjem; sušenje gasova nije potrebno, a proizvodnja kiseline na jedinicu zapremine katalizatora može se veoma povećati. Elastičnost se postiže kako u pogledu brzine

proizvodnje kiseline, tako i u pogledu koncentracije kiseline proizvedene datim konvertorom, bez gubitka sumpor dioksida. Šta više kiselina se proizvodi bez pušenja i bez potrebe velikog volumena 98 postotne sumporne kiseline i trošenja energije za njenu cirkulaciju. Prethodno spoljašnje zagrevanje ulaznih gasova može se izostaviti, toplota od reakcije može se iskoristiti, a jeftiniji katalizatori nego što je platina, na pr. vanadium pentoksid, mogu se upotrebiti sa podjednako dobrim rezultatima.

Kod poznatih postupaka veći deo katalizatora zauzet je svodenjem koncentracije sumpor dioksida do tako niske cifre da se izlazni gasovi mogu ekonomično i bez nezgode odbaciti. Po našem izumu mi radimo sa ograničenim stupnjem preobraćanja pri propuštanju gasova, mi oduzimamo preostali sumpor dioksid iz izlazanih gasova i vraćamo ga u konvertor, čime se postižu sledeće prednosti:

1) Proizvodnja SO_3 na jedinicu zapremine katalizatora veoma se povećava.

2) Stroga kontrola temperature nije potrebna jer količina sumpor dioksida u izlaznom gasu ne treba se kontrolisati tako tačno.

3) Nema odvratnog izlaznog gas i sav sumpor dioksid se preobraća u sumpornu kiselinu.

Upotrebom gasa sa dosta sumpor dioksida i srazmerno malo inertnih gasova proizvodnja SO_3 na jedinicu zapremine katalizatora još više se povećava, a uz to prethodno spoljašnje zagrevanje može se umanjiti ili čak izostaviti.

Tipične instalacije za izvođenje pronalaska objašnjena je šematski u priloženom crtežu.

Slabi SO_2 gas ulazi u aparat za koncentraciju 1 i koncentrisan odlazi u aparat za zasićavanje vodenom parom 2. Odavde, zajedno sa vazduhom, ulazi u konvertor 3 i katalizovan u kondenzator za kiselinu 4. Gotova jaka kiselina odlazi na stovarište, dok preostali SO_2 gas vraća se natrag u aparat za koncentraciju 1.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za proizvodnju sumportrioksida, naznačen time, što se gasna mešavina, koja sadrži najmanje 10% sumpor dioksida i najmanje 5% kiseonika, pušta preko zagrejane kontaktne mase takvom brzinom da bitan postotak sumpor dioksida ostane u izlaznim gasovima čime se proizvodnja sum-

portrioksida na jedinicu volumena katalizatora veoma povećava.

2) Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što početna gasna mešavina ne sadrži više od 70% inertnih gasova, na pr. azota.

3) Ciklički postupak za proizvodnju sumporne kiseline kontaktnim postupkom, naznačen time, što se priprema gasna mešavina, koja sadrži najmanje 10% sumpor dioksida i po mogućstvu ne više od 70% inertnih gasova, na pr. azota i što se gasna mešavina pušta preko zagrejjane kontaktne mase takvom brzinom, da bitan postotak sumpor dioksida oztane u izlaznim gasovima, što se zatim kondenzuje ili apsorbuje sumpor trioksid i sumpor dioksid iz katalizovanog gasa pa se vraćeni sumpor dioksid upotrebljava za pripremu narednih količina pomenute gasne mešavine.

4) Postupak prema zahtevu 3, naznačen time, što se gasna mešavina dobija koncentrisanjem slabog sumpor dioksida koji sadrži gasove, na pr. gasovi od prženja pirita i što se katalizovani gas iz koga je sumpor trioksid uklonjen vraća u instalaciju za koncentraciju da bi se povratio sumpor dioksid koji on sadrži.

5) Postupak prema zahtevu 4, naznačen time, što se slab gas koji se sadrži sumpor dioksid koncentriše pranjem sa vodenim rastvorom koji sadrži so slabe neisparljive kiseline, na pr. limunske kiseline ili mono — ili dihidrogen ortofosfata, a ovako dobiveni sumpor dioksid meša se sa vazduhom, ili sa vazduhom obogaćenim kiseonikom, ili sa pogodnim volumenom početnog slabog gasa da bi se dobila željena gasna mešavina.

6) Postupak po zahtevu 4 ili 5, naznačen time, što je sadržaj sumpor dioksida

katalizovanog gasa iz koga je sumpor trioksid uklonjen približno isti kao sadržaj početnog slabog gasa.

7) Postupak prema zahtevima 1, 2, 3, 4, 5 ili 6, naznačen time, što se gasna mešavina, koja se ima pustiti preko kontaktne mase, sastoji od 20—25% sumpor dioksida i 80—75% vazduha.

8) Postupak prema ma kojem od zahteva 1 do 7, naznačen time, što se sumpor trioksid u katalizovanom gasu kondenzuje u prisustvu vodene pare, tako da se direktno dobije sumporna kiselina koje bilo željene jačine.

9) Postupak prema zahtevu 8, naznačen time, što se potrebna količina vodene pare za dobijanje sumporne kiseline željene jačine dodaje gasnoj mešavini pre puštanja preko kontaktne mase, a količina vodene pare najbolje se kontroliše podešavanjem temperature saturacije gasne mešavine.

10) Postupak prema zahtevu 9, naznačen time, što se sumpor dioksid u početnoj gasnoj mešavini dobija iz vodenog rastvora iz koga se isteruje zagrevanjem i ovako dobiveni gas zasićuje se vodenom parom, a takva vodena para ili deo nje ostaje u gasnoj mešavini koja se izlaže katalizi.

11) Postupak prema zahtevima 8, 9 ili 10, naznačen time, što se kondenzacija sumpor trioksida obavlja u parnom kotlu sa više cevi za iskorišćavanje previše toplote, a najbolje je kad vreo gas prolazi nadole kroz kondenzatorske cevi.

12) Postupak prema zahtevima 4, 8, 9 ili 10, naznačen time, što se toplota kondenzacije sumpor trioksida iskorišćuju za regenerisanje apsorbovanog dioksida u instalaciji za koncentraciju.



