

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

KLASA 75 (1)

IZDAN 1 DECEMBRA 1938.

PATENTNI SPIS BR. 14452

Ing. Dr. Ing. ehr. Pauling Harry, Berlin, Nemačka.

Postupak za spravljanje anhidrida sumporne kiseline.

Prijava od 21 oktobra 1937.

Važi od 1 juna 1938.

Naznačeno pravo prvenstva od 7 oktobra 1937 (Nemačka).

Anhidrid sumporne kiseline (SO_3) se spravlja iz sumporaste kiseline (SO_2) i kiseonika. Pre no što je R. Knietsch uspeo, da sumporastu kiselinu iz gasova od prženja pomoću platinoazbesta pretvori u anhidrid sumporne kiseline, bilo se upućeno na postupak od Cl. Winklera. Winkler je kao što je poznato, za spravljanje sumporne kiseline najpre vitriolni škriľjac (Vitriolstein), a zatim sumpornu kiselinu razlagao pri temperaturi usijanja, pri čemu je njihove pare upućivao preko veoma usijanih, u vatri postojanih masa i izdvojene gasove je po hladenju oslobađao od njihove vodene pare; preostalu stehiometrijski složenu mešavinu iz sumporaste kiseline i kiseonika je Winkler upućivao radi sinteze preko zagrejanog platinoazbesta. Ali je ovaj način rada od strane industrije ponovo napušten iz raznih razloga. Razlaganje se vršilo nepotpuno, i pri uklanjanju vode se dobijala slaba sumporna kiselina, koja je praktično bila neupotrebljiva. Takođe je i sinteza sušenih izdvojenih gasova bila nezadovoljavajuća, jer su se temperature tako visoko pele, da se reakcija između sumporaste kiseline i kiseonika obavljala samo potpuno nedovoljno. Usled toga se uopšte nije pokušalo, da se poboljšava postupak po Winkleru; po pravim putem upućenim radovima od strane Knietsch-a su isključivo gasovi od prženja sumpornih ruda i gasovi od sagorevanja elementarnog sumpora upotrebljavani za spravljanje anhidrida sumporne kiseline.

Medutim se nedavno opet pokušalo, da se sumporna kiselina, za koju nije bilo nikakve upotrebe, prevede u sumporastu

kiselinu i to redukcijom pomoću ugljena ili pomoću sredstava za redukciju, koja sadrže vodonika, gde pripadaju i ugljovodonici, katran, benzol, itd. Kod ovog postupka ostaje izdvojena voda u nerazloženoj kiselini, tako, da dakle sumporna kiselina takode ne može biti potpuno iskorišćena. Osim toga je razvijena sumporasta kiselina bila jako zagađena ugljenom kiselinom, koja je postajala pri redukovanju, čime se veoma štetno utiče proces kontakta. Postupak stoga nije mogao praktično dobiti nikakvog značaja.

Nezgode poznatih postupaka se po pronalasku otklanjaju na taj način, što se kondenzovanje sumporne kiseline i vodene pare, koje se sadrže u vrelin gasovima, koji potiču od termičkog rastavljanja sumporne kiseline, ne vrše kao do sada u jednom stupnju, već u dva stupnja, pri čemu se održavanjem izvesnih određenih temperatura s jedne strane dobija nerazložena sumporna kiselina u praktično najvećoj mogućoj koncentrisanosti od približno preko 98%, odvojeno od ove voda i najzad iz sumporaste kiseline i kiseonika saстојеći se kontakti gas u visokoj koncentrisanosti.

Po pronalasku se vreli izdvojeni gasovi najpre hlade na približno 300°—330°, n. pr. time, što se vode u protivnom strujanju, nasuprot već od sumporne kiseline i vodene pare oslobodenom gasu, zatim se gasovi upućuju u kolonu, koja radi po principu suprotnog strujanja ili u sličan uređaj, kojem se kao povratni tok daje jedan deo vode dobivene u sledećem stupnju. Na osnovu poznatog načina dejstva, pri kon-

centrisanosti sumporne kiseline isparavanjem, upotrebljenog deflegmatora se pri tome postiže sumporna kiselina sa najvećom mogućom koncentrisanošću, koja se skoro nalazi na autektikumu od približno 98,5%. Kiselina se ili neposredno vraća u postupak ili se upotrebljuje za apsorpciju anhidrida sumporne kiseline.

Tretiranjem suprotnom strujanju se gasovi potpuno oslobađaju od sumporne kiseline. Gasovi se zatim u kakvoj drugoj koloni ili t. sl. koja isto tako radi po principu suprotnog strujanja hlade na približno 80 do 100°, pri čemu se kroz dobijeni kondenzat provode vreli gasovi, tako, da on skoro u ključanju i praktično oslobođen od sumporne kiseline napušta uređaj za suprotno strujanje. Može se naravno za izganjanje rastvorene sumporaste kiseline kondenzovana voda izduvavati izvan gasne struje pomoću vodene pare.

Od sumporne kiseline i vodene pare oslobođeni gasovi se na po sebi poznat način suše i dovode kakvom kontaktnom aparatu, u kojem se vrši obrazovanje anhidrida sumporne kiseline.

Usled visoke koncentrisanosti gasova ne samo da nije potrebno prethodno zagrevanje, nego je šta više i štetno. Prethodno zagrevanje dolazi u obzir najviše za vreme započinjanja rada, kad je postignuto trajno stanje rada, tada mora reakciona toplota biti otklanjana veštačkim hlađenjem.

Po pronalasku se spuštanje reakcione temperature vrši na taj način, što se kiseonik po sušenju gasova uvodi u putanju gasa. Kiseonik, koji nije potreban za hemisku reakciju, jer se sumporasta kiselina i kiseonik već nalaze u izdvojenom gasu u stehiometrijskom odnosu, po izvršenom apsorbovanju anhidrida sumporne kiseline se opet prevodi nazad u proces i stalno se upotrebljuju u kružnom toku, tako da se on mora samo jedanput nabavljati.

Upotreba kiseonika ima dalju korigaciju, da pretvaranje sumporaste kiseline i kiseonika ne mora biti potpuno, jer se kiseonik time i nepretvoreni reakcioni učesnici vraćaju u aparat za kontakt. Usled toga se može umesto skupog platinskog i vanadin-kontakta upotrebiti kakav jeftini katalizator n. pr. zaostaci iz procesa dobijanja sumporne kiseline ili limonit, razen ruda) $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ itd., koji n. pr. omogućuju sa-

mo 85—90%-nu reakciju.

Upotreba kiseonika je dalje stoga još od velikog značaja, što su kako ravnoteža, tako i brzina reakcije između sumporaste kiseline i kiseonika direktno proporcionalni sadržini kiseonika. Usled toga mogu tela za kontakt biti znatno manja no pri pretvaranju gasova od prženja.

Dalje postupak omogućuje neposredno proizvodnje 65%-nog oleuma, jer su po pronalasku dobiveni izdvojeni gasovi i pored dovoljnog dodatka kiseonika četiri do pet puta koncentrisaniji od gasova od prženja. 65%-ni oleum bi stoga mogao biti proizvođen samo pomoću destilacije slabog oleuma, n. pr. 20%-nog; ali je za ovo naravno opet potrebno naročito koncentraciono postrojenje.

Najzad postupak pruža još jednu znatnu korist, da se pare sumporne kiseline ne moraju potpuno rastavljati, i stoga se temperatura rastavljanja mora održavati znatno nižom no kod potpunog rastavljanja.

Patentni zahtevi:

1) Postupak za spravljanje anhidrida sumporne kiseline termičkim sastavljanjem jake sumporne kiseline, hlađenjem izdvojenih gasova i katalitičkih ponovnim udruživanjem sumporaste kiseline sa kiseonikom, naznačen time, što se izdvojeni gasovi rektifikujućim kondenzovanjem pri približno 300—330° oslobađaju od svoje sadržine sumporne kiseline, a po tome se pomoću kondenzovanja u povratnom toku pri približno 80—100° oslobađaju od svoje vodene pare i zatim se na po sebi poznat način pomoću supstanci za kontakt provode u anhidrid sumporne kiseline.

2) Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se od sumporne kiseline i vodene pare oslobođenim i na uobičajeni način osušanim izdvojenim gasovima dodaje kiseonik, koji se po izvršenom uklanjanju anhidrida sumporne kiseline pomoću absorbovanja ponovo vraća u proces kontakta.

3) Postupak po zahtevu 1 i 2, naznačen time, što se za reakciju sumporaste kiseline i kiseonika upotrebljuju ne kvantitativno delujuće substance za kontakt kao zaostaci iz procesa dobijanja sumporne kiseline, limonit (Raseneisenerz) ili t. sl.