

# KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Klasa 12 (4)

Izdan 1 januara 1934

## PATENTNI SPIS BR. 10544

**Dr. Rostin Heliodor, inženjer, Berlin — Halensee, Nemačka.**

Postupak za izdvajanje vodonik-sulfida ili sumpor-dioksida iz gasova ili para.

Prijava od 28 maja 1932.

Važi od 1 aprila 1933.

Traženo pravo prvenstva od 29 maja 1931 (Nemačka).

Često je pokušavano da se pomoću poznate reakcije  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$  gasovi, koji sadrže vodonik-sulfida ili sumpor-dioksida oslobode sumpora, gradeći sumpor dodavanjem od oba gasa jedan ili drugi. Zbog poznatih razloga ova je reakcija neupotrebljiva ili samo vrlo malo upotrebljiva.

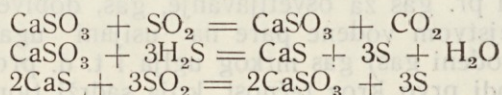
S druge strane za oslobađanje gasova od sumpora upotrebljavan je kreč, jedan postupak, koji je u većini slučajeva suviše skup, jer se nagrađena kalcium-sumporna jedinjenja ne mogu lako regenerirati tako, da ponovo mogu primati sumpor.

Postupak, koji je predmet ovog pronalaska, istina upotrebljava takođe vodonik-sulfid i  $\text{SO}_2$ , ali ne u smislu gore pomenute reakcije, koja može da se odigrava samo nuzgredno i u maloj meri.  $\text{SO}_2$  služi u ovom postupku zato, da jedinjenja, koja postaju dejstvom  $\text{H}_2\text{S}$  sa izdvajanjem sumpora ponovo prevodi u takva jedinjenja, koja reaguju sa  $\text{H}_2\text{S}$  tako kao i pre.

$\text{SO}_2$  odnosno  $\text{H}_2\text{SO}_3$  grade sulfite. Onda sa  $\text{H}_2\text{S}$  iz sulfita spravlja se pri izdvajanju sumpora jedno jedinjenje — jedan sulfid — koje može pri tretiranju sa  $\text{SO}_2$  ponovo da gradi sulfid. Pošto  $\text{SO}_2$  odnosno  $\text{H}_2\text{SO}_3$  grade sa vodom pri podesnim uslovima i  $\text{H}_2\text{SO}_4$  to se mogu u maloj meri graditi sulfiti. Ali ovi se redukuju sa  $\text{H}_2\text{S}$ .

Za ovu se reakciju upotrebljavaju metali ili njihova podesna jedinjenja, na pr. metali alkalne ili zemno-alkalne grupe,

naročito kalcium odnosno njegova jedinjenja, na pr. karbonat, sulfid i sulfid.



Postupak se izvodi na taj način, što se jedan rezervoar napuni sa jednim od pomenutih jedinjenja i što se preko toga provodi odgovarajući gas.

Na pr. napuni se rezervoar sa  $\text{CaSO}_3$  preko ovog se onda provodi  $\text{H}_2\text{S}$  odnosno jedan gas, koji sadrži  $\text{H}_2\text{S}$ . U ovom se slučaju odigrava druga od gore pomenutih reakcija, izdvaja se sumpor i sulfid se pretvara u sulfid. Elementarni sumpor odstranjuje se spiranjem sa vodom ili parom, našta se preko nagrađenog sulfida  $\text{SO}_2$  provodi, sada postaje iz sulfida ponovo sulfid a elementarni sumpor može se opet isplakanjem odstraniti.

Obrnuto može se u rezervoar staviti prvo sulfid, u kom se slučaju upotrebljava prvo  $\text{SO}_2$ .

Kod ovde izloženog načina rada dejstvo postupka je potpuno, vodonik sulfid i sumpor dioksid nikad se ne pojavljuju na izlazu iz rezervoara, a prevođenje kalciumovih jedinjenja od sulfida do sulfida i obrnuto ide glatko i pri ponavljanju.

Mogu se i oba gasa pomešana u odgovarajućoj srazmeri provoditi istovremeno, jer se izmena kalciumovih jedinjenja vrši na isti način. Čak i kod gasova, koji sadrže samo malo  $\text{H}_2\text{S}$  ili  $\text{SO}_2$  odigravaju se reakcije kvantitativno.

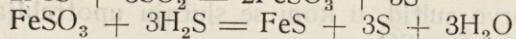
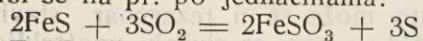
### Primer 1:

Gas, koji se dobija dejstvom vodene pare na usijani ugalj (vodeni gas) a koji sadrži 0.5 zapreminskih procenata  $H_2S$  provodi se, shodno jednačini  $2 H_2S + SO_2 = 2 H_2O + 3S$ , pomešan sa  $SO_2$  preko kalcium karbonata. Pri zlazu iz rezervoara nije se mogao dokazati nijedan od gasova, koji sadrže sumpora, dok se sumpor mogao sprati. Samo se po sebi razume, da se treba starati da bude prisutna vlaga naročito kod  $2 CaS + 3 SO_2 = 2 Ca SO_3 + 3S$  reakcije. Kakve se intermedierne reakcije odigravaju pri ovom, nije od važnosti za primenu postupka. Glavno je to, da se kalciumova jedinjenja uvek ponovo upotrebljavaju i da se sumpor izdvaja.

Ako se radi na taj način, da se u gasnoj smeši, koja se tretira, nalaze kako vodonik sulfid tako i  $SO_2$  onda je neizbežno postajanje tionskih kiselina. U ovom se slučaju rastvara jedan deo sulfita u sumporastoj kiselini i odlazi pri spiranju. Štetne strane ovih procesa odstranjuju se na taj način, što se gas, koji sadrži  $H_2S$ , na pr. gas za osvetljavanje, gas, dobiven dejstvom vodene pare na usijani ugalj (vodeni gas) gas mrkog uglja i t. d. provodi prvo kroz tečnost, koja sadrži tionske kiseline, tom se prilikom redukuju kiseline pri izdvajanju sumpora i taloži rastvorna kalciumova jedinjenja. Tek pošto je gas, koji sadrži vodonik sulfida, izašao iz tečnosti, kojom je vršeno spiranje, dodaje mu se  $SO_2$ .

Ako se naprotiv radi na taj način, da se naizmenično provode kroz rezervoar sa sulfitom ili sulfidom gas, koji sadrži vodonik sulfida odnosno vodonik sulfid i gas, koji sadrži sumpor dioksida, odnosno sumpor-dioksid, onda se naravno konačno izbegavaju prede pomenute štetne strane.

Drugi oblik izvođenja ovog postupka vrši se na pr. po jednačinama:



U ovom se slučaju spravi jedan rastvor  $FeSO_3$  i kroz ovaj se rastvor provode gasovi, koji sadrže  $H_2S$ . Nastaje druga od gore navedenih reakcija, talože se  $FeS$  i  $S$ , a gas je potpuno prečišćen.

Ako je rastvor upotrebljavan jedno izvesno vreme i pokazuje znake iscrpljenosti, provodi se kroz njega  $SO_2$  s tim ishodom, što nastaje prva od gornjih reakcija, pri čemu prelazi sulfid u sulfit, koji se ponovo rastvara, dok se sumpor izdvaja i mora da se jednim podesnim uređajem odstrani. Ako se kroz rastvor sprovode istovremeno  $H_2S$  i  $SO_2$  ili gasovi,

koji sadrže ova sumporna jedinjenja, onda se odigravaju obe reakcije istovremeno i to trajno, bez prekida proizvoljno dugo.

### Primer 2:

Spravljen je jedan rastvor u odnosu od 10 g  $FeSO_3$  na 100 g  $H_2SO_3$  i pusti da rominja u jednom stubu napunjenom sa koksom u komadu. U donji deo stuba uveden je gas za osvetljenje, koji je sadržavao 0.5 zapreminskih procenata  $H_2S$ . Na ovaj je način gas za osvetljenje po principu suprotnih struja ispiran sa rastvorom i izlazi iz gornjeg kraja stuba. Pre no što je gas sproveden u stub, data mu je odgovarajuća količina  $SO_2$  tako da je gas, koji je trebalo tretirati sadržavao kako  $H_2S$  tako i  $SO_2$ . Gas, koji je odlazio bio je potpuno prečišćen i ni jedan od gasova, koji sadrže sumpora, nije se pojavljivao na izlazu iz stuba. Elementarni sumpor odstranjivao se na donjem kraju stuba. Rastvor nije bio nikad iscrpljen, tako da se mogao uvek ponovo upotrebiti. Reakcija se uvek odigrava na najpotpuniji način.

Shodno ovom postupku radi se dakle o građenju sumpora iz  $H_2S$  ili iz  $SO_2$  ili odstranjivanju sumpora iz gasova, koji sadrže  $H_2S$  ili  $SO_2$ . U svakom od ovih slučajeva provode se kroz rezervoar naizmenično jedan ili drugi gas ili se provode oba gasa zajedno, kao što je opisano. Način rada određuje se prema mesnim prilikama ili potrebi.

Po ovom postupku tretiraju se pored ostalih gasovi ugljeva, bituminoznih mineralija, gasovi dobiveni iz ulja, pare poroklom iz pomenutih izvora, gasovi iz dimnjaka kao i gasovi, koji preostaju kao otpatci u raznim industrijama.

Ako treba nekom gasu ili pari dodati  $SO_2$  onda se može  $SO_2$  spravljeti najbolje sagorevanjem pri ovom postupku dobivenog sumpora. Ovde treba  $H_2S$  dodavati, može se isti spravljeti na poznat način. U nekim slučajevima stoje na raspoloženju oba gasa, gas koji sadrži  $H_2S$  tako i gas, koji sadrži  $SO_2$  na pr. gas za osvetljenje i gas iz dimnjaka.

Tretiranje gasova po ovom postupku može se izvoditi na običnoj i povećanoj temperaturi i pri običnom ili povećanom pritisku.

### Patentni zahtevi:

1. Postupak za odstranjivanje vodonik-sulfida ( $H_2S$ ) ili sumpor-dioksida iz gasova ili para, odnosno za razlaganje ovih sumpornih jedinjenja uz dobivanje sum-

pora, naznačen time, što se vodonik-sulfid ili sumpor-dioksid odnosno gasovi, koji sadrže lova sumporna jedinjenja, provode zajedno ili naizmenično preko metala ili metalnih jedinjenja gradeći sulfide ili sulfite isključujući po mogućnosti sulfite u tio-jedinjenja.

2. Postupak po zahtevu 1, naznačen ti-

me, što se za reakciju sa  $H_2S$  odnosno  $SO_2$  upotrebljavaju metali odnosno jedinjenja metala iz alkalne ili zemno-alkalne grupe naročito kalcium ili njegova jedinjenja.

3. Postupak po zahtevu 1, naznačen time, što se upotrebljavaju smeše metala odnosno njihovih jedinjenja.

## PATENTNI SPIS BR. 10573

Deutsche Aktiengesellschaft für Chemische Industrie, Olfenhausen - Holten, Nemačka.

Metode za izvođenje gasnih reakcija.

Podneta 10. novembra 1932.

Van od 1 aprila 1933.

Tržišno pravo priznato od 1. januara 1933 (Nemačka).

U toku razvoja gasnih reakcija na visokim temperaturama stvaraju se problemi na visokim temperaturama nalaze se posebno velike tehničke teškoće, koje se ostivaju u glavnom na tome, što teško polazi za rukom da se temperatura održi na željenoj visini u reakcionom prostoru, t. j. drugim rečima da se gasu preda za reakciju potrebna toplota odnosno da se od gasa oduzme toplota koja se javlja pri reakciji. Da bi se ove teškoće potpuno razumele potrebno je više činjenica uzeti u obzir. Prvo obično se gasne reakcije odigravaju jednosmisljeno saom u relativno ograničenom temperaturnom intervalu, tako da je radi postizavanja povoljnog prinosa potrebno da se temperatura može dobro da reguliše. Drugu bitnu ulogu igra za napravu upotrebljeni materijal, pošto poznate materijale kao bakar, gvožđe, legure etc. na visokim temperaturama reaguju sa gasovi na i pri tome razaraju se u velikoj meri, dok se istovremeno željene gasne reakcije vode u poprečnom pravcu. Moglo bi se na to pomisljati da se upotrebi za reakciju keramički kameni materijal. Ali se pokazalo da upotreba keramičkog kamenog materijala normalne kakvoće u jednom prema dosadašnjem stanju tehnike pomenutom rasporedu ne vodi željenom uspehu, pošto je potrebno, da bi se izbeglo jedno nagomilavanje toplote reakcijom u velikoj meri raspodeliti da bi stvorio jedan povoljan odnos između zapremine i površine izvođenja ovakvog deljenja se pomenutim keramičkim materijalom nailazi

na posebne teškoće. Delje je u mnogim slučajevima potrebno izvoditi reakcije na pritiscima koji su različiti od atmosferskog pritiska. U pitanje dolaze pritisci koji su znatno manji od normalnog pritiska na primer pritisci od 1/20 do 2/10 atmosfere, kao i pritisci koji su veći od atmosferskog pritiska. Prema dosadašnjem stanju tehnike nije se moglo raditi, bez prigovora, pri pritiscima sa indirektnim loženjem na visokim temperaturama na pr. takvim koje su iznad  $1000^\circ$ . Zato je potrebno upotrebiti materijale koji ni pri visokim temperaturama ne propuštaju gasove, t. j. materijale sa jednom znatno manjom zapreminom pora nego što ih ima normalni građevinski materijal za zidanje kokasnih peći, visokih peći, peći za usijavanje ili ložišta za parne kotlove.

Nadeno je da se pomenuti problem može rešiti bez prigovora, kada se tako radi, da se reakcioni prostor podeli u jednu množinu pojedinih cevi iz keramičke mase koja ne propušta gasove. Jedna naročita tehnička teškoća sastoji se u tome pri ovakvom rasporedu što je potrebno množinu cevi spojiti u jedan sabirni prostor da bi se omogućio dovod gasa, koji treba dovesti da reakcije pošto je praktički nemoguće cevi spojiti u spojnica. Nemogućnost jednog takvog rasporeda koji bi izlazio iz analogije sa poznatim izmjenjivačima toplote u obliku cevi, potiče od potrebe da se za cevi upotrebi keramički materijal i iz potrebe da treba upotrebiti visoke temperature i pritiske različite od atmosferskog pritiska. Ovi spojevi su kfu-

