

Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren

Versuchsziele

- Herstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren
- Nachweis der Synthesegase mit entsprechenden Indikatoren (Farbstoffe, Löslichkeitsprodukt)
- Nachvollzug des Kontaktverfahrens als Beispiel für ein bedeutendes großtechnisches Verfahren
- Verständnis der Beeinflussbarkeit chemischer Gleichgewichte durch Druck, Temperatur und Konzentration
- Verständnis der Reaktionskinetik (Reaktionsgeschwindigkeit, Katalysatoren, Aktivierungsenergie)

Grundlagen

Die Bedeutung des Kontaktverfahrens

Das Kontaktverfahren ist ein Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure. Das Grundprinzip des Verfahrens wurde bereits 1831 von Peregrine Phillips, einem englischen Essighersteller, patentiert. Es dauerte allerdings über 50 Jahre, bis es großtechnisch umgesetzt wurde und das damals gängige Bleikammerverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure ablöste.

Der Nachteil des Bleikammerverfahrens war, dass man damit nur Schwefelsäure mit einer Konzentration von maximal 78% herstellen konnte. Schwefelsäure mit höherer Konzentration wie auch Oleum (Schwefelsäure mit einem Überschuss an SO_3) mussten daraus durch mehrfache Destillation gewonnen werden.

Im Gegensatz zum Bleikammerverfahren handelt es sich beim Kontaktverfahren um ein heterogenes katalytisches Verfahren, bei dem der Katalysator in einer anderen Phase vorliegt als die Reaktanden. Der Name „Kontaktverfahren“ kommt daher, dass man den meist festen Katalysator bei der heterogenen Katalyse auch als „Kontakt“ bezeichnet.

Da der Bedarf an Schwefelsäure Mitte des 19. Jahrhunderts durch Verwendung des Bleikammerverfahrens gedeckt wurde, gab es zunächst keinen Anreiz, das Verfahren weiter zu entwickeln. Erst mit dem Aufkommen der Farbstoffindustrie wurde Schwefelsäure in größerem Umfang für den Herstellungsprozess benötigt. So wurde es interessant, das Kontaktverfahren großtechnisch umzusetzen.

Die wichtigsten Schritte waren dabei die Entwicklung geeigneter Systeme zur Reinigung des Synthesegases, um eine Vergiftung des Katalysators durch „Kontaktgifte“ wie Arsenverbindungen zu vermeiden, sowie die Entwicklung

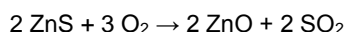


eines kostengünstigen Katalysators. Denn das ursprünglich verwendete Platin war für die Verwendung in großen Industrieanlagen zu teuer. Statt Platin verwendet man heute Vanadiumpentaoxid vermischt mit Kaliumpyrosulfat als Aktivator auf porösem SiO₂.

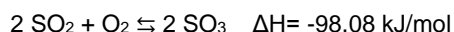
Schwefelsäure ist bis heute eine der wichtigsten Chemikalien für die Industrie und in chemischen Laboratorien. Der Großteil der Weltproduktion wird für die Herstellung von Düngemitteln verwendet. Zum einen lässt sich durch Umsetzung von Ammoniak mit Schwefelsäure Ammoniumsulfat herstellen. Zum anderen kann mit Schwefelsäure das unlösliche Phosphatsalz Ca₃(PO₄)₂ in das lösliche Salz Ca(H₂PO₄)₂ überführt werden. Des Weiteren werden durch Umsetzung mit Schwefelsäure anorganische Säuren aus ihren Salzen hergestellt.

Theoretische Betrachtung des Kontaktverfahrens

Das Kontaktverfahren lässt sich in mehrere Schritte einteilen. Zunächst einmal muss das für die Umsetzung benötigte SO₂-Gas hergestellt werden. Das geschieht entweder durch die Verbrennung von elementarem Schwefel, der in großen Mengen bei der Entschwefelung von Erdöl und Erdgas anfällt, oder durch das Rösten sulfidischer Erze.



Das zuvor gereinigte SO₂/Luft-Gemisch wird in den Kontaktkessel geleitet, wo es am Katalysator zu SO₃ umgesetzt wird.



Für die Steuerung des Reaktionsgleichgewichtes sind Druck und Temperatur von entscheidender Bedeutung. Weil die Aktivierungsenergie bei dieser Reaktion sehr hoch liegt, ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur zu gering. Daher muss die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

Das Prinzip von Le Chatelier besagt, dass sich das Gleichgewicht eines Systems aufgrund eines Zwangs (Druckveränderung, Temperaturveränderung oder Konzentrationsveränderung) so verändert, dass der Zwang vermindert wird. Bei einer exothermen Reaktion wie der Synthese von SO₃ verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht mit steigender Temperatur damit zu den Edukten.

Man muss also eine Temperatur wählen, die einerseits eine ausreichende Reaktionsgeschwindigkeit ermöglicht und bei der andererseits das Reaktionsgleichgewicht nicht zu weit auf Seiten der Edukte liegt. Der Katalysator senkt die Aktivierungsenergie so weit herab, dass die Reaktion bei einer Temperatur von 420 °C – 620 °C durchgeführt wird.

Durch Erhöhung des Druckes auf 5 – 10 bar kann das Gleichgewicht weiter in Richtung der Produkte verschoben werden, da das System dem Zwang der Druckerhöhung durch Verminderung der Teilchenzahl ausweicht. In diesem Fall geschieht das dadurch, dass drei Gasteilchen SO₂ und O₂ zu zwei Gasteilchen SO₃ reagieren.

Um den Reaktionsumsatz weiter zu erhöhen, wird das Reaktionsgemisch in vier nacheinander geschalteten „Horden“ wiederholt über den Katalysator geleitet. Damit bei jedem Katalyseschritt die optimale Temperatur gewährleistet ist, muss die Reaktionswärme durch Wärmetauscher abgeführt werden. Die abgeführte Wärme kann für andere technische Prozesse genutzt werden.

Im sogenannten „Doppelkontaktverfahren“ wird das noch verbleibende SO₂ vor dem Durchgang durch die vierte

„Horde“ vom entstandenen SO₃ abgetrennt. Dies ermöglicht eine Ausbeute von mehr als 99,5 % SO₃.

Im letzten Schritt wird das entstandene SO₃ in konzentrierte Schwefelsäure eingeleitet. Hierbei entsteht das sogenannte Oleum, welches auch Rauchende Schwefelsäure genannt wird. Es handelt sich um eine mit SO₃ übersättigte Schwefelsäure, in der sich sogenannte Dischwefelsäure oder auch höher kondensierte Schwefelsäuren bilden. Durch Verdünnung dieses Gemisches mit Wasser wird die 98 %-ige Schwefelsäure, die man im Handel bekommt, erhalten.


Gefährdungsbeurteilung



Da es sich bei Vanadiumpentaoxid um einen hoch giftigen Stoff handelt, wird in diesem Versuch ein Platinkatalysator verwendet.

Die in diesem Versuch hergestellten Stoffe Schwefeldioxid und SO₂ sind giftige beziehungsweise ätzende Gase. Es ist deshalb vor dem Start des Versuches besonders darauf zu achten, dass die Apparatur dicht ist. Wenn möglich sollte die Wasserstrahlpumpe unter dem Abzug angeschlossen werden, um sicher zu gehen, dass kein SO₂ austreten kann.

Bei der Durchführung des Versuches sollten unbedingt Handschuhe, Schutzbrille und Kittel getragen werden.

Vor dem Befüllen der Waschflaschen mit Schwefelsäure sollten diese von der Magnetwand abmontiert werden, da Schwefelsäure das Metall der Federklemmen angreift.

Bariumchlorid	
 <p>Signalwort: GEFAHR</p>	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H332 Gesundheitsschädlich bei Einatmen.</p> <p>H301 Giftig bei Verschlucken.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P301+P310 BEI VERSCHLUCKEN: Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen.</p>
Fuchsin-Lösung	
 <p>Signalwort: GEFAHR</p>	<p>Gefahrenhinweise</p> <p>H351 Kann vermutlich Krebs erzeugen.</p> <p>Sicherheitshinweise</p> <p>P201 Vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen.</p> <p>P202 Vor Gebrauch alle Sicherheitshinweise lesen und verstehen.</p> <p>P281 Vorgeschriebene persönliche Schutzausrüstung verwenden.</p> <p>P308+P313 BEI Exposition oder falls betroffen: Ärztlichen Rat einholen/ärztliche Hilfe hinzuziehen.</p> <p>P405 Unter Verschluss aufbewahren.</p> <p>P501 Entsorgung des Inhalts / des Behälters gemäß den örtlichen / regionalen / nationalen / internationalen Vorschriften.</p>

Schwefel	
	<p>Gefahrenhinweise H315 Verursacht Hautreizungen.</p> <p>Sicherheitshinweise P302+P352 BEI KONTAKT MIT DER HAUT: Mit viel Wasser und Seife waschen</p>
Signalwort: Achtung	
Schwefeldioxid	
 	<p>Gefahrenhinweise H331 Giftig bei Einatmen. H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H280 Enthält Gas unter Druck; kann bei Erwärmung explodieren.</p> <p>Ergänzende Gefahrenhinweise - EUH-Sätze: EUH071 Wirkt ätzend auf die Atemwege.</p> <p>Sicherheitshinweise P260 Gas/Dampf nicht einatmen. P280 Schutzhandschuhe/ Schutzkleidung/ Augenschutz/ Gesichtsschutz tragen. P304+P340 BEI EINATMEN: An die frische Luft bringen und in einer Position ruhigstellen, die das Atmen erleichtert. P303+P361+P353 BEI KONTAKT MIT DER HAUT (oder dem Haar) Alle beschmutzten, getränkten Kleidungsstücke sofort ausziehen. Haut mit Wasser abwaschen/duschen. P305+P351+P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen. P315 Sofort ärztlichen Rat einholen / ärztliche Hilfe hinzuziehen. P405 Unter Verschluss aufbewahren. P403 An einem gut belüfteten Ort aufbewahren.</p>
Signalwort: Gefahr	
Schwefelsäure	
	<p>Gefahrenhinweise H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H290 Kann gegenüber Metallen korrosiv sein.</p> <p>Sicherheitshinweise P280 Schutzhandschuhe / Schutzkleidung / Augenschutz / Gesichtsschutz tragen. P301+ P330 + P331 BEI VERSCHLU-</p>
Signalwort: Gefahr	

	<p>CKEN: Mund ausspülen. KEIN Erbrechen herbeiführen. P309 BEI Exposition oder Unwohlsein: P310 Sofort GIFTINFORMATIONSZENTRUM oder Arzt anrufen. P305 + P351 + P338 BEI KONTAKT MIT DEN AUGEN: Einige Minuten lang behutsam mit Wasser spülen. Vorhandene Kontaktlinsen nach Möglichkeit entfernen. Weiter spülen.</p>
Schwefeltrioxid	
	<p>Gefahrenhinweise H314 Verursacht schwere Verätzungen der Haut und schwere Augenschäden. H335 Kann die Atemwege reizen.</p>
Signalwort: Gefahr	

Geräte und Chemikalien	
1 Abgaskatalysator.....	666 360
1 Profilrahmen C100, zweizeilig, für CPS..	666 428
6 Magnet-Hafttafel, 300 mm.....	666 466
6 Halter, magnetisch, Gr. 2, 11...14 mm.....	666 4662
3 Halter, magnetisch, Gr. 4, 27...29 mm.....	666 4664
1 Trichter zur Gassammlung	665 001
1 Abdampfschale 80 mm Ø.....	664 442
3 Gaswaschflaschen-Unterteil.....	664 800
3 Glasrohreinsetz mit geradem Stiel	664 805
1 Schliffklemme, NS 29/32 aus	665 392ET10
2 Glasverbinder, 1 x GL 18, 1 x Olive.....	667 313
2 Glasverbinder, 2 x GL 18	667 312
1 Woulff'sche Flasche mit Manometer	665 9351
1 Gummistopfen 1 Loch 7 mm, 25-31 mm.....	667 261
1 Mobile-CASSY 2	524 005
1 Temperaturfühler NiCr-Ni, Typ K.....	529 676
2 Laborboy II (Laborhebestativ)	300 76
1 Stativfuß V-förmig, klein	300 02
1 Stativstange 75 cm, 12 mm Ø	300 43
1 Universalklemme 0...120 mm	301 72
2 Kartuschenbrenner DIN Ausführung	666 714
1 Wasserstrahlpumpe	375 56
1 Vakuum-Gummischlauch, 8 mm Ø	667 186
1 Gummi-Schlauch 6 mm Ø	307 64
1 Schlauchverbinder 6...8 mm Ø.....	665 226
1 Vierfuß.....	608 020
1 Wärmeschutzplatte Ceran®, 155 x 155 ..	666 686
1 Mikro-Doppelspatel Edelstahl.....	666 961
1 Messzylinder 100 ml, Kunststofffuß.....	665 754
1 Spritzflasche PE, 500 ml	661 243
1 Becherglas, Boro 3.3, 150 ml, nF.....	602 023
1 Tropfpipette 150 x 7 mm, Satz 10	665 953
1 Gummikappen, 10 Stück	665 954
1 Elektronische Präzisionswaage.....	OHSPU401
1 Schwefel, kristallin, 250 g.....	674 7510
1 Schwefelsäure, 95-98%, 500 ml.....	674 7860
1 Fuchsin-Lösung, 50 ml.....	672 0820
1 Bariumchlorid, 100 g	670 7200
1 Schliff-Fett, 60 g	661 082

Versuchsaufbau und -vorbereitung

Versuchsvorbereitung

Zur Herstellung der Indikatorlösung wird in einem Becherglas (150 ml) 1 g Bariumchlorid abgewogen und in 100 ml destilliertem Wasser gelöst. Anschließend werden etwa fünf Tropfen Fuchsin-Lösung hinzugegeben und mit dem Spatel gut durchgerührt.

Kristalliner Schwefel und konzentrierte Schwefelsäure werden für den Versuch bereitgestellt.

Der Schlauch mit 6 mm Durchmesser und der Schlauch mit 8 mm Durchmesser werden mit einem Schlauchverbinder aneinander gesteckt. Gegebenenfalls können die Schläuche später auf die benötigte Länge gekürzt werden.

Bevor mit dem Versuchsaufbau begonnen wird, werden die Schiffe der Waschflaschen gefettet, wieder zusammengesetzt und jeweils mit einer Schliffklemme gesichert. Die GL-Kappen mit den Dichtungen werden von den Glasverbindern und dem Trichter zur Gassammlung abgeschraubt und über die Öffnungen der Waschflaschen gesteckt. Hierzu kann ein Spatel zur Hilfe genommen werden.

Versuchsaufbau

Der Aufbau der Apparatur erfolgt von links nach rechts. Der Vierfuß mit Wärmeschutzplatte wird in der linken unteren Ecke der Apparatur platziert (siehe Bild). Der Trichter zur Gassammlung wird mit dem Gaseinleitungsrohr der Waschflasche verschraubt. An die andere Seite der Waschflasche schraubt man einen Glasverbinder mit Olive. Unter Verwendung zweier kleiner und einer großen Federklemme wird dieser Teil der Apparatur so an der Magnetwand platziert, dass sich die Öffnung des Trichters möglichst nah über der Wärmeschutzplatte des Vierfußes befindet. Es sollte allerdings später noch möglich sein, durch Drehen des Trichters die Abdampfschale mit dem Schwefel darunter zu platzieren.

Als nächstes wird der Temperaturfühler durch die Vorbohrung des linken Silikonstopfens des Reaktionsrohres mit dem Abgaskatalysator geschoben. Es wird versucht die Spitze des Temperaturfühlers möglichst weit unter den Rand des Katalysators zu schieben. Der andere Silikonstopfen des Reaktionsrohres wird durch einen Stopfen aus Gummi ersetzt, da SO_3 Kunststoffe angreift und Gummi eine größere Resistenz gegenüber SO_3 aufweist als Silikon. Dieser Stopfen wird nach diesem Versuch nicht wieder verwendet. In diesen Stopfen schiebt man den anderen Glasverbinder mit Olive. Dieser Teil der Apparatur wird mit zwei kleinen Federklemmen an der Magnetwand angebracht und mit dem anderen Teil der Apparatur verbunden. Das Kabel wird hinter die Wand geleitet und an das Mobile-CASSY 2 angeschlossen.

An die dem Tauchrohr abgewandte Seite der beiden übrigen Waschflaschen wird jeweils ein Glasverbinder geschraubt. Die Glasverbinder werden nacheinander jeweils mit einer kleinen Federklemme an der Magnetwand angebracht und mit der Apparatur verschraubt (siehe Bild). Die Waschflaschen werden mit großen Federklemmen an der Magnetwand befestigt.

Ein Stativ wird neben den Profilrahmen gestellt. An dem Stativ wird mit einer großen Universalklemme eine Woulffsche Flasche befestigt. Das Tauchrohr der Woulffschen Flasche wird mit dem Glasverbinder der Apparatur verschraubt. Über das andere Rohr schiebt man den vorbereiteten Schlauch und verbindet die Apparatur mit der Wasserstrahlpumpe.

Zuletzt wird noch der Brenner auf einem Laborhebestativ unter dem Reaktionsrohr mit dem Katalysator platziert. Ein weiteres Laborhebestativ wird so weit hochgedreht, dass man es noch knapp unter den Vierfuß schieben kann, und griffbereit zur Seite gestellt.

Befüllen der Apparatur

In eine Abdampfschale werden ca. zwei Spatelspitzen kristalliner Schwefel gegeben. Die Abdampfschale wird unter dem Trichter platziert, indem man diesen nach vorne dreht.

Die Unterteile der drei Waschflaschen werden nach einander von der Magnetwand abmontiert, mit den entsprechenden Lösungen gefüllt und wieder anmontiert. Hierbei empfiehlt es sich, das Unterteil der Waschflasche mitsamt dem magnetischen Halter abzunehmen.

In die von links aus gesehen erste und zweite Waschflasche gibt man jeweils 50 ml der Indikatorlösung. In die letzte Flasche füllt man vorsichtig 50 ml Schwefelsäure.

Es wird überprüft, ob alle Schraubverschlüsse festgedreht sind.

Versuchsdurchführung

Vor dem Einschalten der Wasserstrahlpumpe ist sicherzustellen, dass alle Tauchrohre von der Wasserstrahlpumpe weg weisen, da sonst die Flüssigkeiten aus den Waschflaschen gesogen werden.

Die Wasserstrahlpumpe wird eingeschaltet und so eingestellt, dass in allen Waschflaschen eine deutliche Bläschenbildung zu sehen ist.

Nun wird der Katalysator erhitzt. Über die Luftzufuhr des Brenners und den Abstand zum Katalysator wird die Temperatur auf ca. 400 °C bis 500 °C reguliert. Wenn die angegebene Temperatur erreicht ist, wird die Reaktion gestartet. Hierzu wird die Abdampfschale mit dem Schwefel mit einem zweiten Brenner erhitzt, bis eine Rauchentwicklung zu sehen ist. Sobald das der Fall ist, löscht man die Flamme des Brenners durch Abdrehen des Gases, tauscht den Brenner gegen das bereitgestellte Laborhebestativ aus und dreht das Laborhebestativ hoch (Siehe Abbildung), bis nur noch eine kleine Öffnung zwischen Wärmeschutzplatte und Trichter die Luftzufuhr ermöglicht.

Sollten nun Dämpfe außerhalb des Trichters aufsteigen, muss die Wasserstrahlpumpe etwas weiter aufgedreht werden.

Nun lässt man die Reaktion laufen und beobachtet, was passiert. Nachdem der Schwefel vollständig verbrannt ist, muss der Katalysator etwa eine halbe Stunde weiter erhitzt werden, da das poröse Material, welches den Katalysator umgibt, SO_2 absorbiert und noch längere Zeit beim Erhitzen SO_3 abgibt.

Beobachtung

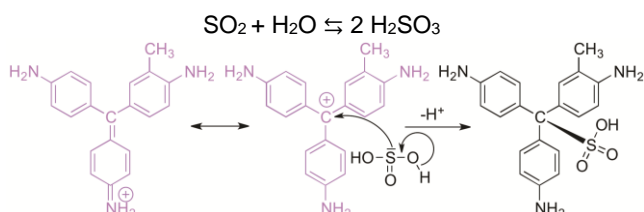
1. Die Indikatorlösung in der Waschflasche vor dem Katalysator entfärbt sich zuerst.
2. Nach einiger Zeit wird die Indikatorlösung in der Waschflasche nach dem Katalysator trüb, während die erste klar bleibt.
3. Im rechten Teil der Apparatur nach dem Durchgang des Gases durch den Katalysator ist ein weißer Nebel zu sehen.
4. Es lässt sich eine Schwärzung des Stopfens rechts vom Katalysator erkennen.
5. Mit der Zeit entfärbt sich auch die zweite Indikatorlösung.

Versuchsergebnis

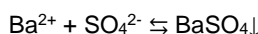
Bei der Verbrennung des Schwefels reagiert zunächst Schwefel mit dem Luftsauerstoff zu SO_2 .



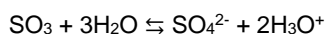
Das SO_2 -Gas wird in die Lösung aus Fuchsin und Bariumchlorid geleitet. Man beobachtet, dass sich die Fuchsinlösung entfärbt. Die Entfärbung ist ein Indikator für das Entstehen von SO_2 . SO_2 bildet in Wasser schweflige Säure, welche dann mit dem Farbstoff Fuchsin zu farbloser Fuchsin-schwefliger Säure reagiert.



Bariumchloridlösung ist ein Indikator für Sulfat, das mit Bariumionen zu unlöslichem Bariumsulfat reagiert.



Die Trübung in der zweiten Waschflasche zeigt an, dass SO_3 entstanden ist, welches sich in Wasser als Sulfationen und H_3O^+ löst.



Die Beobachtung, dass in der ersten Waschflasche keine Trübung zu sehen ist, ist ein Zeichen dafür, dass das Reaktionsgas vor dem Durchgang durch den Katalysator noch kein SO_3 enthält.

Der Nebel im rechten Teil der Apparatur kommt daher, dass SO_3 mit in der Apparatur vorhandenen Wassertropfen Schwefelsäuredämpfe bildet.

Der rechte Stopfen des Katalysatormoduls wird schwarz, weil SO_3 Kunststoffe angreift. Wenn man hier einen Silikonstopfen verwendet hätte, hätte sich dieser aufgelöst. Auch

die Schwarzfärbung ist also ein Nachweis für die Entstehung von SO_3 .

Die Fuchsinlösung in der zweiten Waschflasche entfärbt sich ebenfalls mit der Zeit, da das SO_2 bei der Reaktion nicht vollständig umgesetzt wird und aufgrund dessen weiterhin ein geringer Teil SO_2 im Reaktionsgas vorhanden ist.

Beim Durchgang des Reaktionsgases durch die konzentrierte Schwefelsäure entsteht das schon beschriebene Oleum, in dem SO_3 und Schwefelsäure mit höher kondensierten Schwefelsäuren im Gleichgewicht stehen.



Die Erhöhung der Konzentration der selbst hergestellten rauchenden Schwefelsäure lässt sich gegebenenfalls mittels Titration nachweisen.

Reinigung und Entsorgung

Der Abbau der Apparatur wird damit begonnen, dass zunächst die Lösungen in den Waschflaschen entsorgt werden. Die Indikator-Lösungen mit Fuchsin und Bariumchlorid werden in den Sammelbehälter für schwermetallhaltige Lösungen gegeben.

Die hergestellte hochkonzentrierte Schwefelsäure kann in einer Chemikalienflasche aufbewahrt werden. Sie kann für Versuche mit konzentrierter Schwefelsäure oder zum Reinigen verwendet werden. Wenn man die Schwefelsäure dennoch entsorgen möchte, muss man sie zunächst mit Wasser verdünnen und mit Natronlauge neutralisieren, bevor man sie in den Behälter für anorganische Abfälle geben kann.

Beim weiteren Abbau und beim Spülen der Apparatur sollte vorsichtig vorgegangen werden, da sich in der Apparatur noch Rückstände von Schwefelsäure befinden.