

15 marca 1932 r.

CO16 17/78

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15434.

Kl. 12 i 24.

12 i, 17/79

Monsanto Chemical Works
(St. Louis, Missouri, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek siarki.

Zgłoszono 14 lutego 1927 r.

Udzielono 18 stycznia 1932 r.

Pierwszeństwo: 15 lutego 1926 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu katalitycznego utleniania dwutlenku siarki. Katalizatorem używanym dotychczas z wielkiem powodzeniem do utleniania dwutlenku siarki, była platyna, która jednakże, dając bardzo dobrą wydajność, posiada liczne wady pod względem chemicznym i handlowym. Jest ona mianowicie tak droga, że większa część kosztów wytwarzania kwasu siarkowego sposobem kontaktowym spowodowana jest niezwykle wysoką ceną platyny, użytej w roli katalizatora. Nadmiar złego, platyna jest nadzwyczaj wrażliwa na, tak zwane, „trucizny” katalizatorów, takie, jak arsen lub chlor. Koniecznem również było dotychczas nasycanie azbestu długowłóknistego

lub t. p. ciała nośnego materiałem, zawierającym platynę, a to w celu bardzo subtelnego rozproszenia katalizatora i zwiększenia przez to jego powierzchni. Załadowywanie platynowanego azbestu do rur konwersyjnych musiało być wykonywane ręcznie, co pochłaniało bardzo wiele czasu i siły roboczej. Pomimo tych trudności, do utleniania dwutlenku siarki używano dotychczas katalizatora platynowego. Oprócz niego jedynym katalizatorem używanym do powyższego celu, z pewnemi widokami powodzenia, był kwas wanadowy, stosowany w stanie wolnym lub jako wanadan, którym nasycano ciało nośne w postaci azbestu lub maki pumeksowej. Kwas wanadowy użyty

oddzielnie lub w połączeniu z innymi związkami katalitycznymi nie mógł jednak rywalizować poważnie z platyną, a to skutkiem swej wrażliwości na zmiany temperatury oraz mniejszej wydajności.

Sposób niniejszy polega na utlenianiu dwutlenku siarki zapomocą katalizatora, otrzymanego ze sztucznego zeolitu, zawierającego pięciowartościowy wanad w ten sposób chemicznie związany, że nie daje się on wymienić na inne zasady. Jeżeli zeolity tego rodzaju potraktować roztworami soli wyszczególnionymi np. w opisanym poniżej przykładzie III, to wówczas nie mogą one wydzielić, drogą wymiany zasady, zawartego w nich wanadu, lecz tworzą ciała drobnoporowate o budowie podobnej do plastra miodu, opalizujące i dostatecznie wytrzymałe mechanicznie. Ciała te mają postać kryształów, rozdrobnionego osadu lub żelu, a to w zależności od sposobu ich przygotowania. Katalizatory stosowane, według wynalazku, nie rozkładają się pod wpływem ciepła i zachowują swą budowę porowatą, bez wyraźnego spiekania się, przez długi okres czasu, pomimo wysokich temperatur, co było poważną wadą wielu katalizatorów w postaci tlenku wanadowego, stosowanych dotychczas. Katalizatory te wytrzymują temperaturę dochodzącą do 560°C oraz pozwalają osiągnąć wielką szybkość reakcji, dając wielką wydajność.

Niewiadomo dokładnie dlaczego katalizatory w postaci zeolitu, zawierającego pięciotlenek wanadu są skuteczniejsze od tlenku wanadu, należy jednak zaznaczyć, że zeolity stosowane obecnie zawierają zazwyczaj dość małą ilość tlenku wanadowego. Zawdzięcza się to prawdopodobnie korzystniejszej budowie fizycznej katalizatorów zeolitowych, oraz temu, iż czynniki katalityczne rozproszane są równomiernie w masie zeolitu w bardzo wielkim rozdrobnieniu.

Zeolity sztuczne, zawierające katalizator w postaci pięciotlenku wanadowego w po-

staci niewymiennej, są ciałami mniej lub więcej zdolnymi do wymiany zasady. Wynalazek nie ogranicza się więc do zeolitów o bardzo dużej zdolności do wymiany zasady, gdyż niekiedy pożądanym jest otrzymanie zeolitu, częściowo lub całkowicie bezwodnego, odznaczającego się stosunkowo niewielką zdolnością do wymiany zasady, a posiadającego natomiast pożądaną budowę drobnoporowatą, stanowiącą tak doniosłą zaletę omawianych katalizatorów zeolitowych.

W pewnych wypadkach można takie zeolity stosować bez żadnego dodatkowego nośnika (podłoża), lecz można je również rozcieńczać obojętnym porowatym materiałem, co nie zmniejsza skuteczności katalizatora. Zeolity można wcielić podczas lub po ich utworzeniu do następujących substancji rozcieńczających: pumeksu, azbestu, martwicy krzemkowej, kwasu krzemowego w postaci piasku, skorup porcelanowych, glinianych, cegły, ziemi krzemkowej, magnEZJI, kwarcu, skał kwarcowych, minerałów odpornych na kwasy oraz stopów metalowych, które należy przedtem uczynić chropowatymi. Można również stosować wszelkie inne rozcieńczające substancje.

Substancje rozcieńczające łączy się z zeolitami jeszcze przed ostatecznym ukształtowaniem się tych ostatnich, dzięki czemu osiąga się jednolitą budowę fizyczną katalizatora o bardzo korzystnych właściwościach. W pewnych razach ilość użytego zeolitu może być niewystarczającą do związania substancji rozcieńczających w ciało o jednolitej budowie, i wówczas stosuje się rozmaite dodatkowe czynniki wiążące, jak np. siarczany kwaśne lub obojętne, fosforany, chlorki i azotany potasowców lub wapniowców. Można również stosować roztwory szkła wodnego w charakterze czynnika wiążącego i to podczas łączenia substancji rozcieńczających z zeolitem, albo też po rozproszaniu zeolitu można go przemyć rozcieńczonymi roztworami szkła wodnego, ce-

lem skrzemienia jego powierzchni, co zwiększa wytrzymałość mechaniczną zeolitu.

Utlenianie dwutlenku siarki w wysokiej temperaturze powoduje oczywiście pewne wtórne przemiany chemiczne w użytych katalizatorach zeolitowych, wobec czego pod słowem „zeolit” należy tu pojmować właściwości katalizatora jeszcze przed użyciem go do utleniania dwutlenku siarki, co zostało zresztą przyjęte w określaniu katalizatorów. Niewiadomo dokładnie jakie są te zmiany wtórne, lecz należy zaznaczyć, iż w wielu wypadkach zdolność katalizatora zeolitowego do wymiany zasady zanika, w większości wypadków jednak jego budowa fizyczna nie zmienia się. Wobec powyższego, wynalazek niniejszy nie ogranicza się do katalizatorów, które podczas całego trwania reakcji katalitycznej zachowują swą zdolność do wymiany zasady lub swe początkowe właściwości chemiczne.

Wynalazek opisany jest szczegółowo w poniższych przykładach, które wskazują jednocześnie typowe sposoby przygotowywania mas kontaktowych, w myśl wynalazku, który jednak nie ogranicza się do mas opisanych w tych przykładach, ani też do sposobów ich otrzymywania, ponieważ można go zrealizować również inaczej.

Przykład I. 2,2 części wanadanu amonowego miesza się z mieszaniną, zawierającą około 0,77 części $NaOH$ i 25 części wody, a otrzymaną mieszaninę gotuje się aż do zniknięcia zapachu amonjaku, poczem zobojętnia się ją rozcieńczonym kwasem solnym aż do chwili zmiany zabarwienia na czerwono-żółte. Do otrzymanego roztworu dodaje się, w celu rozcieńczenia, 65 części wody, a następnie dodaje się, mieszając bez przerwy 9,7 części szkła wodnego 38° Bé oraz taką ilość wody. Mieszając dalej, ogrzewa się stopniowo mieszaninę do 65°C, póki roztwór nie straci zabarwienia, a następnie nie wypadnie stopniowo ziarnisty osad, podobny do żelu. Podczas wypadania osadu, dodaje

się od czasu do czasu małe porcje rozcieńczonego kwasu solnego, fluorowodorowego albo rozcieńczonego kwasu siarczanego, wskutek czego roztwór przybiera przejściowe zabarwienie czerwono-żółte, które potem zanika. Powtarza się to tak długo, dopóki czynnik rozcieńczający badany lakmusem nie wykaże lekkiej reakcji alkalicznej. Otrzymany osad, podobny do żelu, oddziela się od roztworu, a po wysuszeniu w temperaturze niższej od 100°C, rozdrabnia się go, jako masę bezbarwną, na kawałki wielkości grochu. Zeolit ten może być uwodniony zwykłym sposobem i ponownie wysuszony. Otrzymany opalizujący zeolit wanadowy załadowuje się do konwertora, utleniającego dwutlenek siarki, i przepuszcza nad tym zeolitem gazy z prażenia (rud) o temperaturze 430°—450°C. Po upływie krótkiego czasu, dwutlenek siarki utlenia się na trójtlenek siarki z wydajnością równą 97%, przyczem masa kontaktowa jest czynna nawet w temperaturze dochodzącej do 600°C. Zeolit wanadowy powyższego rodzaju można stosować wraz z ciałem nośnym odpornym na kwasy, jak np. sproszkowanym mialko piaskiem, skałami kwarcowymi, sproszkowanym szkłem, mąką pumeksovą, mąką azbestową, włóknami azbestowymi, jakkolwiek martwicą okrzemkową, ziemią foluszową lub kwasem krzemowym. Wielkość cząstek takich substancyj rozcieńczających nie jest ściśle ograniczoną. Zeolit łączy się z takimi ciałami rozcieńczającymi drogą mieszania ich z wilgotnym i serowatym osadem zeolitu wanadowego, poczem otrzymaną mieszaninę prasuje się na tabliczki lub bryłki. Żel lub wysuszony zeolit wanadowy można również sproszkować, a następnie rozpostrzeć go warstwą na gruboziarnistych ciałach nośnych, takich np. jak: skorupy porcelanowe i gliniane, pumeks, ziemia okrzemkowa, kamienie filtrowe, kwarc, minerały odporne na kwas, skały, siarczany alkaliów lub metali ziem alkalicznych, jak np. siarczan magnezowy. W roli czynnika cementującego

zeolit z powyższymi ciałami nośnymi można użyć w razie potrzeby: siarczany kwaśne lub obojętne, fosforany, lub azotany metali, szkło wodne, ługi potasowców lub wapniowców. W roli ciał nośnych w zeolicie i odznaczających się jednocześnie aktywnością katalityczną podczas utleniania dwutlenku siarki, można użyć: dwutlenek tytanu, ilmenit, rudę tytanowo-żelazną, tlenek chromowy, mangan, bauksyt, tlenek miedziowy, tlenek niklowy, tlenek kobaltowy, tlenek barowy, metale i stopy metali, jak chrom, żelazo-chrom, żelazo-wanad, żelazo-krzem manganowy, stopy żelaza z manganem i glinem, żelazo-mangan, żelazo-tytan, żelazo-wolfram, żelazo-nikiel. Substancje rozcieńczające masy kontaktowej traktuje się w taki sam sposób jak katalizatory nierozcieńczone, przyczem w pewnych razach może być pożądaną całkowitą lub częściową odwodnienie zeolitów wanadowych.

Przykład II. 8,1 części sproszkowanego mialka V_2O_5 rozpuszcza się stopniowo w roztworze 5,15 części KOH w 300 częściach wody. Jeżeli V_2O_5 nie może rozpuścić się całkowicie, to przez roztwór należy przepuścić małą ilość chloru, poczem dodaje się doń rozcieńczonego kwasu solnego aż do chwili zobojętnienia roztworu, badanego lakmusem. Otrzymany roztwór czerwono-żółty rozcieńcza się następnie 1200 częściami wody i dodaje 140 części krzemianu potasowego zawierającego 20,95% i SiO_2 i 9,5% K_2O , poczem do roztworu dodaje się, mieszając 60 części martwicy okrzemkowej i 10 części włókien azbestowych. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się stopniowo, mieszając energicznie, do $60^\circ - 70^\circ C$, poczem dodaje się do niej stopniowo małe porcje rozcieńczonego kwasu solnego, aż do chwili, gdy czynnik rozcieńczający staje się słabo alkaliczny. Dokładną mieszaninę zeolitu i ciała nośnego ścisła się celem usunięcia nadmiaru cieczy, a następnie suszy do stanu słabo wilgotnego i kształtuje w bryłki, które ogrzewa się początkowo do $300^\circ - 400^\circ C$, zapo-

mocą strumienia powietrza, a następnie wystawia na działanie rozcieńczonych gazów z prażenia o temperaturze $400^\circ - 450^\circ C$, poczem masa kontaktowa jest gotowa. 200 litrów takiej masy kontaktowej można obciążyć $150 - 200 m^3$ 7% gazu z prażenia na godzinę w temperaturze $450^\circ C$, otrzymując wydajność SO_3 , przewyższającą 97%. Serowaty wielokrzemian wanadowy można również zcementować z ziarnistymi lub chropowatymi ciałami nośnymi w sposób wskazany w przykładzie I, albo też rozproszony i suchy wielokrzemian potasowy można sproszkować i zcementować z ziarnistymi ciałami nośnymi zapomocą kleiw, opisanych w tymże przykładzie I. Krzemiany wanadowe można również mniej lub więcej dokładnie odwodnić.

Przykład III. Mieszaninę, składającą się z 3,65 części V_2O_5 , 9,66 części krzemionki mialko sproszkowanej, 3,21 części TiO_2 , 1,85 części 90% KOH , 10 części K_2CO_3 i 33,8 części boraksu stapia się w czerwonym żarze, póki nie ukończy się wywiązywanie CO_2 i póki stop nie przyjmie wyglądu jednolitego. Stop ten wlewa się następnie do wody i ługuje wodą bieżącą, aż do chwili, gdy woda użyta do ługowania nie wykazuje więcej kwasu bornego i zawiera jedynie ślady wanadu. Woda ta usuwa z rzeczono stopu kwas borny niezwiązany chemicznie. Otrzymane ciało ma postać małych twardych bryłek, które traktuje się przedwstępnie rozrzedzonym SO_2 , otrzymując masę kontaktową gotową do użytku, dającą doskonałą wydajność SO_3 z 7%-owych gazów z prażenia. Drogą wprowadzenia do zeolitu innych pierwiastków katalitycznych przez wymianę zasady można również otrzymać inne skuteczne masy kontaktowe.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego utleniania dwutlenku siarki, znamienny tem, że gazy, zawierające dwutlenek siarki i tlen, przepu-

szcza się w wysokiej temperaturze ponad katalizatorami, otrzymanymi z zeolitów, będących produktami reakcji między dwoma składnikami i zawierającymi, jako jedyny pierwiastek katalityczny, pięciowartościowy wanad w postaci niewymiennej.

2. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tem, że przynajmniej część zeolitów rozcieńczona jest substancją rozcieńczającą, wskutek czego posiada jednolitą budowę fizyczną, przyczem wielkość cząstek substancyj rozcieńczających nie jest specjalnie ograniczona.

3. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że zeolity są rozcieńczone drobno-porowatymi substancjami rozcieńczającymi, dzięki czemu posiadają jednolitą budowę fizyczną, przyczem wielkość cząstek substancyj rozcieńczających nie jest specjalnie ograniczona.

4. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że masę kontaktową poddaje się przedwstępnemu traktowaniu dwutlenkiem siarki i powietrzem.

5. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamienny tem, że masę kontaktową traktuje się krzemianem rozpuszczalnym w celu skrzemienia jej powierzchni.

6. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tem, że utlenianie katalityczne przeprowadza się w temperaturach wyższych, w których zwykłe wanadowe katalizatory, nie zeolitowe, nie zawierające platyny, ulegają szybkiemu zniszczeniu, i które to temperatury nie przewyższają jednak znacznie 600°C.

Monsanto Chemical Works.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.