

20 stycznia 1933 r.

URZĄD PATENTOWY

CO16 17/78  
BIBLICRZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ  
OPIS PATENTOWY

Nr 17260.

Kl. 12 i 24.

12 i, 17/78

The Selden Company  
(Pittsburgh, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki).**Sposób wytwarzania kwasu siarkowego.**

Zgłoszono 10 marca 1928 r.

Udzielono 22 października 1932 r.

Pierwszeństwo: 10 marca 1927 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego.

W patencie francuskim Nr 629049 opisany jest sposób utleniania dwutlenku siarki przy zastosowaniu zeolitów, z którymi związek działający katalitycznie związany jest chemicznie w postaci niewymiennej. Przy tym sposobie stosuje się zarówno zeolity nierozcieńczone, jak też zeolity rozcieńczone rozmaitymi obojętnymi substancjami, np. krzemionką lub pumeksem, rozdrobnionymi lub w kawałkach.

Katalizatory stosowane według wynalazku posiadają wszelkie zalety katalizatorów zeolitowych, opisanych w patencie francuskim Nr 629049. Otrzymuje się je, wpro-

wadzając środki rozcieńczające, działające katalitycznie, do zeolitów i innych związków, posiadających zdolność wymiany zasad, które same nie nadają się jako katalizatory przy sposobie kontaktowym wytwarzania kwasu siarkowego. Ponieważ składnik działający katalitycznie może nie być chemicznie związany z zeolitem, możliwym jest w każdym przypadku stosowanie odpowiednich katalizatorów. Działanie katalityczne zeolitu powstaje najprawdopodobniej dzięki jego budowie fizycznej w połączeniu z własnościami chemicznymi, gdyż, niezależnie od tego, czy składnik działający katalitycznie jest chemicznie związany z zeolitem lub też jedynie z nim zmieszany, powstaje masa jednolita. Dla sposobu według wyna-

lazu nadają się więc katalizatory, których nie można połączyć chemicznie z zeolitem, np. sole wanadowe żelaza, srebra i podobne są bardzo skutecznymi katalizatorami, jeżeli stosuje się je, jako środki rozcieńczające zeolity, nie działające katalitycznie. Oprócz soli kwasu wanadowego, znanych jako katalizatory, np. wanadanu żelaza i srebra, mogą do tego celu służyć inne sole kwasu wanadowego, które, jako takie, nie są katalizatorami, działają jednak katalitycznie po połączeniu ich z związkiem, posiadającym zdolność wymiany zasad. Należą tutaj, np., sole miedzi, kobaltu, niklu, uranu, tytanu, manganu, chromu, glinu, berylu, cyrkonu i ceru. Wynalazek umożliwia więc nie tylko stosowanie znanych katalizatorów, lecz również wytwarzanie mas kontaktowych z soli kwasu wanadowego, które, jako takie, nie są katalizatorami. Sole te mogą nie być chemicznie związane z zeolitem, co umożliwia otrzymywanie znacznie większej ilości katalizatorów. Nie jest jeszcze zupełnie zbadane, z jakich powodów z zeolitów, które nie są katalizatorami, otrzymuje się masy kontaktowe o bardzo wielkiej skuteczności. Zdawało się (patent francuski 629049), iż składnik katalitycznie działający musi być chemicznie związany z zeolitem. Prawdopodobne jest jednak, że opisane zeolity nie stają się katalizatorami, jedynie dzięki temu chemicznemu połączeniu, przeciwnie możliwym jest, iż budowa fizykalna zeolitu wpływa w większej mierze na tę własność. Zeolit nie działa prawdopodobnie przytem, jako podłoże obojętne i mikroporowate, lecz również jako związek pobudzający aktywność katalizatora, pomimo, iż nie jest z nim chemicznie związany. Zdaje się, że w wysokim stopniu molekularny zespół zeolitu jest bardzo ważnym czynnikiem, który pobudza aktywność katalizatora, niezależnie od jego własności fizykalnych.

Należy odróżniać katalizatory, działające przy sposobie kontaktowym wytwarzania

kwasu siarkowego, od produktów, które działają wprawdzie w pewnej mierze katalitycznie, nie nadają się jednak, jako katalizatory, do powyższego celu. Np., przy katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki, można wprawdzie stosować pewne zeolity żelaza, przyczem jednak wydajność kwasu siarkowego nie przewyższa 50 — 60%, podczas gdy przy stosowaniu katalizatora według wynalazku powinna ona przewyższać 70 — 75%. Jako środek rozcieńczający, działający katalitycznie, należy rozumieć związek wcielony w zeolit lub z nim zmieszany, który zapewnia odpowiednie wydajności przy sposobie kontaktowym wytwarzania kwasu siarkowego. W wielu wypadkach środki te, jako takie, nie są katalizatorami.

Do celów wynalazku nadają się zeolity lub związki, posiadające zdolność wymiany zasad, które, jako takie, nie są katalizatorami. Oprócz wielokrzemianów, posiadających zdolność wymiany zasad i otrzymywanych przez reakcję dwóch grup składników, można stosować takie wielokrzemiany, które powstają przy reakcji większej ilości niż dwóch grup składników, oraz związki posiadające zdolność wymiany zasad i nie zawierające krzemu.

Związek, posiadający zdolność wymiany zasad i działający katalitycznie, można otrzymać, mieszając większą ilość takich związków, należących do jednej z wyżej wymienionych grup lub do większej ich ilości. Można doń dodać również większą ilość katalizatorów, które zawierają środki rozcieńczające lub nie zawierają tych środków, działają obojętnie lub aktywnie na składniki katalityczne, są stabilizatorami katalizatora albo wzmacniają jego stabilizację.

Produkty tego rodzaju, posiadające zdolność wymiany zasad, otrzymuje się na drodze mokrej lub też zapomocą stapiamnia.

Obok zdolności pochłaniania posiadają one wielką mechaniczną wytrzymałość i bu-

dowę mikroporowatą. W pewnych przypadkach działają one chemicznie, mogą być jednak również uważane, jako środki działające fizykalnie, ponieważ drobne włoskowate pory, posiadające wielką energję powierzchniową, umożliwiają stykanie się gazów, stężonych do bardzo wysokiego stopnia, z katalitycznie działającym składnikiem, który rozdzielony jest równomiernie, przyczem zapobiega się przegrzaniu, a więc i szkodliwym wahaniom równowagi reakcji.

Połączenie środków rozcieńczających ze związkami, posiadającymi zdolność wymiany zasad, może być dokonywane w sposób rozmaity. Do celów wynalazku nadają się następujące zasady postępowania:

I. Środki rozcieńczające, katalitycznie działające, miesza się z jednym płynnym składnikiem związku, posiadającym zdolność wymiany zasad i wytwarzanym na drodze mokrej.

II. Środki rozcieńczające, które, jako takie, nie są katalizatorami, lecz są obojętne, aktywujące, stabilizujące lub wzmacniają stabilizację, nasycą się składnikami, działającymi katalitycznie lub łączy w inny sposób, poczem wciela się je w związek, posiadający zdolność wymiany zasad.

III. Środki rozcieńczające, działające katalitycznie, miesza się z związkiem, posiadającym zdolność wymiany zasad, w postaci żelu, który równocześnie służy jako lepiszcze, stosując ugniatanie i mechaniczne mieszanie. Jednolitość tych katalizatorów jest mniejsza, niż w 1 i 2 przypadku, nie jest ona jednak często konieczną, a nawet bywa niepożądaną.

IV. Składniki, katalitycznie działające, otrzymuje się podczas wytwarzania związku, posiadającego zdolność wymiany zasad, mieszając składniki tego związku z odpowiednimi związkami, dzięki czemu powstają katalitycznie działające cząsteczki środka rozcieńczającego. Stężaniu tych środków przed osadzeniem się związku,

posiadającego zdolność wymiany zasad, zapobiega się, dodając koloidy.

V. Podczas wytwarzania związku, posiadającego zdolność wymiany zasad, przeprowadza się reakcję pewnych jego składników ze składnikiem, działającym katalitycznie, np. sole kwasu wanadowego wprowadza się w związek, posiadający zdolność wymiany zasad, stosując podczas wytwarzania nadmiar soli.

VI. Związki, posiadające zdolność wymiany zasad, rozcieńczone lub nierozcieńczone, naturalne lub sztuczne, nasycą się zwykłymi lub koloidalnymi roztworami związków, działających katalitycznie, poczem otrzymaną masę osusza się.

VII. Związek, posiadający zdolność wymiany zasad, rozcieńczony lub nierozcieńczony, nasycą się większą ilością roztworów, reagujących tak, że strąca się katalitycznie działający środek rozcieńczający.

VIII. Związek, posiadający zdolność wymiany zasad, miesza się z środkiem rozcieńczającym, działającym katalitycznie, który rozpuszcza się w wymienionym związku. Otrzymany produkt osusza się, nie stosując mycia, lub traktuje w inny sposób, umożliwiając osadzanie związku, działającego katalitycznie.

IX. Związek, posiadający zdolność wymiany zasad, naturalny lub sztuczny, rozcieńczony lub nierozcieńczony, nasycą się roztworami związków, działających katalitycznie, osadzanych następnie zapomocą gazów.

Oprócz opisanych sposobów nadają się również inne sposoby, zwłaszcza kombinacje dwóch lub większej ilości opisanych sposobów.

Rozcieńczone związki, posiadające zdolność wymiany zasad, wytworzone według wynalazku, można poddać działaniu roztworów soli, w celu wprowadzenia zasad w postaci wymiennej, t. zn. zasad, które są wprawdzie, jako takie, katalizatorami,

zwykle jednak pobudzają jego aktywność, stabilizując katalizator lub też wzmacniając jego stabilizację. Przy reakcji związku, posiadającego zdolność wymiany zasad, ze związkami, zawierającymi rodniki kwaśne, nie działające katalitycznie, powstają związki podobne do soli.

Dalszy sposób wcielania środków rozcieńczających w związki, posiadające zdolność wymiany zasad, polega na mechanicznym mieszaniu tych produktów i następnym wytwarzaniu, zapomocą odpowiedniego lepiszcza, katalizatora w postaci kawałków. Składnik, działający katalitycznie, nie jest jednak równomiernie rozdzielony, a otrzymane masy kontaktowe nie posiadają skuteczności mas, wytwarzanych sposobem mokrym. Wynalazek dotyczy jednak również tego sposobu oraz opisanych sposobów w połączeniu ze znanymi sposobami stapiania.

Te masy kontaktowe zawierają dwie grupy składników, z których jeden składnik działa katalitycznie i połączony jest fizykalnie ze związkiem, posiadającym zdolność wymiany zasad, który, jako taki, nie jest katalizatorem. Masy te mogą jednak zawierać również inne składniki, np. porowate środki rozcieńczające lub podobne związki chemiczne, zmieszane z masą kontaktową, chemicznie lub fizykalnie, lub też związki, powstające podczas wytwarzania tej masy i działające jako stabilizatory lub łagodzące reakcję. Znanem jest, że, jako stabilizatory, nadają się sole potasowców i wapniowców. Inne związki, zwłaszcza związki metali amfoterycznych i związki, zawierające kwas krzemowy, wzmacniają działanie stabilizujące soli potasowców. Związki takie będą oznaczane, jako związki, wzmacniające stabilizację. W wielu przypadkach związek taki działa w kilku kierunkach, np. zeolit, dzięki korzystnej budowie fizykalnej, umożliwia wymianę zasad, podczas gdy, dzięki zawartości alkali, jest on stabilizatorem, a dzięki zawartości kwasu krzemowego — wzmacnia stabiliza-

cję. Wynalazek dotyczy stosowania wszelkich tych materiałów przy katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki.

Do pierwiastków, nadających się przy wytwarzaniu związków, działających katalitycznie, należą metale piątej i szóstej grupy periodycznego systemu, np. wanad, molibden, wolfram, uran, chrom, mangan, arsen, antymon, tantal, niob i bizmut. Z pierwiastkami temi mogą być połączone inne metale, zwiększające działanie katalizatora, jak mangan, beryl, glin, tytan, żelazo, miedź, cynk, ołów, srebro, cer, nikiel, kobalt, bor i rzadkie ziemie. Najważniejszymi związkami, działającymi katalitycznie, są związki zawierające platynę i wanad, np. platynę, jako taką, jej związki, sole i inne związki wanadu trój-, cztero i pięciowartościowego. Do szczególnie skutecznych soli należą wanadany i wanadyny żelaza, miedzi, srebra, niklu, kobaltu, tytanu, cyrkonu, ceru, glinu, wapnia, kadmu, uranu, chromu, manganu i podobnych. Ciężar i ilość związku, działającego katalitycznie, są w porównaniu z ilością masy kontaktowej bardzo małe i nie przewyższają 5 — 10% całkowitego ciężaru tej masy.

Jako środek rozcieńczający, nadaje się każdy odpowiedni materiał, zwłaszcza materiały, posiadające wielką zdolność pochłaniania i pobudzające aktywność katalizatora, dzięki ich własnościom fizykalnym. Ziarnka tych środków mogą być dowolnej wielkości, najkorzystniej działają one jednak, jeżeli są mniejsze, niż 60 mikronów. Do tego rodzaju materiałów należą odpowiednio przyrządzona krzemionka lub też naturalna ziemia folarska, talk, kamienie, minerały, martwica, tras, lawa pochodzenia wulkanicznego lub wybuchowego, piaskowiec, włókna żużlowe, proszek żużlowy, cement, galareta krzemowa, kwarc filtrowy, proszek z kamienia palonego, proszek z krzemianów naturalnych lub sztucznych, sproszkowane szkło, grafit, sproszkowane materiały bogate w kwarc, mączka pume-

ksowa, proszek metali i stopów metali, sproszkowana nieglazurowana porcelana i podobne materiały.

Z powyższego wynika, iż katalizatory stosowane według wynalazku, których ilość jest bardzo wielka, są nadzwyczaj skuteczne, zwłaszcza, jeżeli składniki katalizatora stosuje się w odpowiednim stosunku. Fizykalna własność mas zależy od sposobu wytwarzania.

Masy kontaktowe, stosowane przy utlenianiu dwutlenku siarki, należy poddać przed utlenianiem działaniu powietrza lub gazów, zawierających dwutlenek siarki, lub też obu tych czynników. Reakcja powoduje pewne zmiany w składzie chemicznym związków, posiadających zdolność wymiany zasad, nie działa jednak na ich budowę fizykalną. Przemiany te są w pewnych przypadkach stosunkowo nieznaczne, w innych jednak są one bardzo ważne dla regulowania działalności katalitycznej mas kontaktowych. Np.,  $SO_3$  przy sposobie kontaktowym reaguje zwykle z związkami, posiadającymi zdolność wymiany zasad, i z alkalkami, tworząc dwusiarczany potasowców lub dwusiarczany, ewentualnie zawartych, wymiennych metali. Związki te są przeważnie stabilizatorami i powstają zwykle podczas reakcji. Jeżeli wymagana jest większa ilość stabilizatorów, wprowadza się je częściowo w postaci soli lub tlenku, podczas gdy reszta tych środków powstaje przy reakcji.

Przykład I. 1. Roztwór 12 części  $V_2O_5$ , 12,4 części 90%  $KOH$  i 200 — 250 części wody miesza się z 80 częściami ziemi okrzemkowej, poczem przy temperaturze 40 — 50°C przeprowadza się reakcję tej mieszaniny z 7,12 częściami chlorku żelazowego, rozpuszczonego w 100 — 150 częściach wody. Po doprowadzeniu całkowitej ilości chlorku żelazowego dodaje się powoli 2N kwas siarkowy tak długo, aż mieszanina reaguje obojętnie na lakmus. Otrzymany produkt, z którego wydzielono ciecz

macierzystą zapomocą filtrowania, myje się 200 częściami wody, poczem dodaje się doń 90,5 części szkła wodnego o 33° Bé, rozcieńczonego 4 — 5 częściami wody, przyczem mieszaninę utrzymuje się w ruchu. 2. Do roztworu 60 części siarczanu glinu, zawierającego 8 drobiny wody, w 200 częściach wody dodaje się dostateczną ilość N/10 ługu potasowego, przyczem wytworzony wodorotlenek glinu rozpuszcza się, tworząc glinian potasowy.

Mieszaninę produktów 1 i 2 ogrzewa się w przybliżeniu do temperatury 60°C, przyczem powstaje żel, którego ilość zwiększa się zapomocą 2N. kwasu siarkowego. Należy przytem uważać, aby produkt reagował słabo alkalicznie na fenoltaleinę. Mieszanina trwa 1 godzinę, przyczem mieszaninę ochładza się zwolna do temperatury pokojowej. Po wyciśnięciu tego żelu i wymyciu go w 200 częściach wody, doprowadzanej małemi dawkami, powstaje żółty produkt, który osusza się przy temperaturze około 800°C i łamie na kawałki.

2 — 4 części objętościowych tej masy kontaktowej wprowadza się do aparatu służącego do wytwarzania kwasu siarkowego sposobem kontaktowym, i przeprowadza się ponad nią w ciągu godziny około 1000 części objętościowych 7 — 9% gazów  $SO_2$  przy temperaturze w przybliżeniu 450 — 500°C. Wydajność wynosi 96 — 98,5% teoretycznej wydajności, przyczem katalizator jest wytrzymały na wysokie temperatury.

Zamiast wanadanu żelaza można stosować, jako środki rozcieńczające, inne podobne sole wanadu, jak np. wanadyny lub sole trój- i pięciowartościowego wanadu, np. sole, zawierające nikiel, kobalt, mangan, uran, miedź, glin, tytan, srebro, bar lub wapń, mianowicie jako takie lub w postaci ich mieszanin. Przy wyżej podanych warunkach i stosowaniu katalizatorów tego rodzaju osiąga się do 98,5% teoretycznej wydajności.

W celu zwiększenia wytrzymałości mas kontaktowych na temperatury do 650°C drogą wymiany zasad wprowadza się innego rodzaju zasady. Np., wylugowuje się katalizatory zeolitowe po osuszeniu i nawodnieniu 5 — 10% roztworami soli miedzi, niklu, wapnia, strontu, srebra lub tytanu, dzięki czemu część potasowców zostaje zastąpiona temi metalami.

Wyżej wymienionemi masami kontaktowymi, w których zeolit tworzy podłoże, można również powlekać kawałki podłoża, np. pirytu, dwutlenku tytanu, ilmenitu, bauksytu, tlenku chromu, dwutlenku manganu, tlenku miedzi, materiałów bogatych w kwas krzemowy, a więc kawałków kwarcu, krzemienia, pumeksu, kwarcowych kamieni filtrowych, sztucznych podłoży, wytworzonych z krzemionki i szkła wodnego lub z krzemionki i glinianu potasowego, zeolitów, krzemionki i alkali, soli alkalicznych i podobnych. Można również stosować metale i ich stopy, np. ziarenka glinu, kawałki wanadu żelazowego, molibdenu żelazowego, krzemu żelazowego, krzemu mangan-żelazowego, tytanu żelazowego, wolframu żelazowego i podobne. Masy kontaktowe tego rodzaju otrzymuje się, wcielając w podłoże roztwór szkła wodnego, ziemi okrzemkowej i wanadanu żelaza, poczem otrzymany produkt miesza się z roztworem glinianu lub też nakrapia takim roztworem.

W niektórych przypadkach korzystne jest wprowadzanie środków rozcieńczających, które wydziela się następnie zapomocą mycia lub prażenia. Np. do katalizatora można dodać podczas wytwarzania 5—10% mączki, skrobi lub cukru, a następnie materiały te wydzielić zapomocą mycia lub prażenia, dzięki czemu powstają dalsze pory, zwiększające skuteczność katalizatora.

Sole wanadu trój- i pięciowartościowego można zastąpić częściowo solami tlenowych kwasów metali piątej i szóstej grupy perjodycznego systemu, np. solami tantalu, wolframu, molibdenu i chromu. Ilość takich so-

li nie powinna jednak przewyższać 10 — 15%.

Przykład II. Metawanadan sodowy otrzymany z roztworu 18.2 części  $V_2O_5$  w dostatecznej ilości  $N$ . wodorotlenku sodowego miesza się mechanicznie z 34 częściami azotanu srebra, rozpuszczonego w 250 częściach wody. Powstaje żółty wanadan srebra, do którego, po osadzeniu i dekantowaniu wodą aż do wydzielenia wytworzonego azotanu sodowego, dodaje się 500 części roztworu potasowego szkła wodnego o 33° Bé, rozcieńczonego 8 — 10 krotną ilością wody. Otrzymany roztwór miesza się mechanicznie z glinianem potasowym, wytworzonym z roztworu 42.5 części tlenku glinowego w 2*N*. wodorotlenku potasowym, przyczem utrzymuje się temperaturę w przybliżeniu 40 — 50°C. Po upływie krótkiego czasu otrzymuje się wielkie ilości zeolitu glinowego, które można zwiększyć zapomocą  $N/2$ . kwasu siarkowego. Należy przytem uważać, ażeby mieszanina ostatecznie reagowała słabo-zasadowo na fenolfaleinę. Drobnio rozdzielony wanadan srebra wyciska się w sposób znany, osusza przy temperaturze 80°C i nawadnia, doprowadzając kroplami 4 — 5 części wody. Otrzymaną masę rozdrabnia się, a kawałki jej poddaje działaniu 5% roztworu chlorku wapniowego lub strontowego, przyczem wapień lub stront zastępują część potasowców, zawartych w zeolicie.

Zamiast 42.5 części tlenku glinowego w postaci roztworu glinianu potasowego, można stosować 28.3 części tlenku glinowego w tej postaci, a 14.2 części tego tlenku w postaci 5% roztworu siarczanu glinowego. Do roztworu wanadanu srebra, ziemi okrzemkowej i szkła wodnego dodaje się najpierw roztwór glinianu potasowego, a następnie przy silnem mieszanii roztwór siarczanu glinowego, dzięki czemu otrzymuje się gęstą masę żelatynową, w której wanadan srebra działa katalitycznie.

Tlenek glinu można częściowo lub w zu-

pełności zastąpić innemi tlenkami metali amfoterycznych, zwłaszcza tlenkiem berylu, kadmu i chromu. Tlenki te doprowadza się częściowo lub całkowicie w postaci metalanów lub soli. Jako katalitycznie działające środki rozcieńczające, nadają się również inne wanadany metali ciężkich oraz sole czterowartościowego wanadu. W ogólności masy kontaktowe tego rodzaju, zawierające 10 — 15% katalitycznie działających środków rozcieńczających, są doskonałemi katalizatorami przy katalitycznem utlenianiu dwutlenku siarki. Jeżeli przy temperaturze 450 — 500°C ponad takimi masami kontaktowymi przeprowadzi się 7% gazy  $\text{SO}_2$ , które nie zawierają pyłu, zawierają jednak trucizny platynowe, po upływie krótkiego czasu rozpocznie się wytwarzanie kwasu siarkowego sposobem kontaktowym, przyczem wydajność dochodzi do 96% wydajności teoretycznej.

Przykład III. Do mieszaniny 15 części  $\text{V}_2\text{O}_5$  i roztworu 15 części 90%-wego wodorotlenku sodowego w 250 częściach wody dodaje się 70 części odpadków cegły o krzemkowej i wytworzoną mieszaninę ogrzewa się do temperatury 50 — 60°C. Otrzymany roztwór miesza się mechanicznie z roztworem 9 części chlorku żelazowego w 150 częściach wody, poczem dodaje się 2N. kwasu siarkowego aż do osiągnięcia reakcji obojętnej na lakmus. Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wydziela się z produktu zapomocą filtrowania wanadan żelaza i myje się.

Otrzymany wanadan rozpuszcza się w 200 częściach szkła wodnego o 33° Bé, rozcieńczonego 400 — 600 częściami wody. 26.4 części siarczanu żelaza, zawierającego 9 drobin wody, rozpuszcza się w 250 częściach wody. Zamiast tego roztworu można stosować roztwór 29.3 części siarczanu manganu, zawierającego 4 drobin wody, lub też równowartościową mieszaninę siarczanu żelaza i manganu. Roztwór ostatni miesza się mechanicznie z roztworem wanada-

nu, przyczem po upływie krótkiego czasu powstaje żółta masa żelatynowa, reagująca alkalicznie na fenoltaleinę. Z masy tej wyciska się w sposób znany ciecz macierzystą i osusza ją przy temperaturze poniżej 100°C. Otrzymany produkt jest zeolitem żelaza, zawierającym środki rozpuszczające, działające katalitycznie, względnie nie posiadające tej własności.

Masę kontaktową połamana w kawałki poddaje się działaniu powietrza, podwyższając powoli temperaturę do 450°C, a następnie działaniu gazów, zawierających 4 — 6% dwutlenku siarki i powietrze. Otrzymuje się katalizator wytrzymały na wysokie temperatury.

Przykład IV. Przeprowadza się reakcję zeolitu, otrzymanego przez zmieszanie 60 — 80 części drobno mielonego kamienia krzemowego, palonego pirytu lub ziemi o krzemkowej z roztworem 90 — 100 części szkła wodnego o 33° Bé, i roztworu glinianu potasowego, który otrzymuje się, mieszając roztwór 55 części siarczanu glinowego, zawierającego 18 drobin wody w 200 częściach wody, z dostateczną ilością  $\text{N}/2$ . wodorotlenku potasowego. Reakcję przyspiesza się, ogrzewając mieszaninę do temperatury 40 — 50°C, przyczem wydajność zwiększa się przy dodawaniu powoli  $\text{N}$ . kwasu siarkowego. Otrzymany rozcieńczony zeolit nie jest katalizatorem dla sposobu kontaktowego wytwarzania kwasu siarkowego. Zamiast dwuskładowego zeolitu glinowego można stosować zeolit trójskładowy, w którym jedna część glinu znajduje się w postaci glinianu alkalicznego, a druga część — w postaci soli glinowej.

Zeolit glinowy typu dwukrzemianu glinowego otrzymuje się również przez reakcję roztworu siarczanu glinowego z roztworem szkła wodnego, zawierającego dostateczną ilość alkaliu, dzięki czemu po dodaniu siarczanu glinowego mieszanina reaguje alkalicznie na fenoltaleinę.

Zamiast tlenku glinowego można stosować

wać inne tlenki metali amfoterycznych w postaci ich soli lub metalanów, jak tlenki berylu, kadmu, cynkonu, cynku i tytanu. Tego rodzaju tlenki nadają się również w związkach z glinem.

Rozcieńczone zeolity łamie się na kawałki, nasycą przy wysokiej temperaturze 12 częściami  $V_2O_5$  w postaci roztworu wanadanu glinowego, a następnie roztworem 7.12 części chlorku żelazowego w 100—150 częściach wody. Po osuszeniu powstaje zeolit, nasycony wanadanem żelaza, który praży się w celu wydzielienia chlorku glinowego, przyczem materiał otrzymuje dodatkowe pory, poczem produkt poddaje się działaniu 7% gazów  $SO_2$ .

W podobny sposób można stosować inne sole kwasu wanadowego, jak np. wanadanu miedzi, manganu, tytanu, kobaltu lub niklu, mianowicie, jako takie lub w związku z wanadanem żelaza, jak też ich mieszaniny.

Część wanadanów można zastąpić odpowiedniami wolframjanami lub molibdenjanami oraz stosować sole czterowartościowego wanadu.

Zamiast wytwarzania soli w sposób opisany, można nasycić zeolit roztworem wanadanu amonu lub potasu, poczem wydzieła się zasadę np. w razie obecności amonu zapomocą prażenia lub reakcji 7% gazami  $SO_2$ . Zeolit zawiera w tym przypadku drobno rozdzielony kwas wanadowy. Przy stosowaniu równowartościowych ilości siarczanu wanadowego otrzymuje się masę kontaktową, nadającą się przy normalnych warunkach, opisanych w poprzednich przykładach.

Przykład V. Wytwarza się zeolit sposobem, opisanym w przykładzie IV, z tą różnicą, że masy żelatynowej nie osusza się, lecz miesza się ją ze solami trój- lub pięciowartościowego wanadu, do których dodaje się, ewentualnie, inne metalany, np. tantaljany, wolframjany, chromjany i molibdenjany. Sole te wgniata się w masę żelatynową. Po następem osuszeniu i dal-

szem przyrządzaniu w sposób opisany powstają katalizatory, nadające się dla sposobu według wynalazku.

Pożądane tlenki otrzymuje się również, wgniatając wanadan potasowy lub glinowy w ilości, odpowiadającej 10 — 15 częściom  $V_2O_5$ . Przy następującej reakcji gazami, zawierającymi trójtlenek siarki, lub przy natryskiwaniu rozcieńczonego kwasu siarkowego osadza się w zeolicie drobno rozdzielony  $V_2O_5$ .

Przykład VI. Z mieszaniny 400 części szkła wodnego o 33° Bé, rozcieńczonego 6 — 8 krotną jego ilością wody, 10% wodnego roztworu 497 części siarczanu żelaza, zawierającego 9 drobów wody, wytwarza się krzemian żelaza, który nie posiada zdolności wymiany zasad. Krzemian ten, wilgotny lub osuszony, miesza się z wanadanem żelaza, doprowadzonym jako taki lub w postaci związków, które umożliwiają wytwarzanie wanadanu w krzemianie. Wanadan żelaza otrzymuje się również, mieszając roztwór 15 części  $V_2O_5$  w 19 częściach 90% wodorotlenku sodowego z 15% roztworem 15 części siarczanu żelazowego, zawierającego 9 drobów wody. Wytworzony produkt doprowadza się do 100 części szkła wodnego o 33° Bé, rozcieńczonego 6 — 7 krotną ilością wody. 55 części siarczanu glinowego, zawierającego 18 drobów wody i rozpuszczonego w 250 częściach wody, miesza się z ługiem potasowym tak długo, aż powstanie jasny roztwór glinianu. Zamiast stosowania całkowitej ilości glinu w postaci roztworu glinianu, można wprowadzać jego część w postaci siarczanu, w którym to przypadku zbędna jest domieszka kwasu, służącego do zobojętniania nadmiaru alkali w zeolicie. Roztwór szkła wodnego i roztworu glinianu miesza się, poczem strąca się zeolit zapomocą *N.* kwasu siarkowego lub, jeżeli część glinu znajduje się w postaci siarczanu, zapomocą tego siarczanu, dzięki czemu powstaje zeolit trójskładowy. Glin można zastąpić częściowo lub całko-



wicie berylem, kadmem lub strontem, które stosuje się, jako takie lub ich mieszaniny.

Otrzymaną masę żelatynową wyciska się w znany sposób, osusza przy temperaturze poniżej  $100^{\circ}\text{C}$ , łamie na kawałki i nawadnia, doprowadzając kroplami 400 — 500 części wody. Po nawodnieniu można zastąpić wymienne alkalja częściowo żelazem, miedzią, niklem, chromem, wapniem lub strontem, w którym to celu wylugowuje się zwilżony zeolit 5% roztworem dotyczącego metalu. Katalitycznie działającym składnikiem tej masy kontaktowej jest wanadan żelaza, którym nasycony jest krzemian żelaza i który może być częściowo lub zupełnie zastąpiony innymi solami trój- lub pięciowartościowego wanadu, np. solami srebra lub miedzi. Krzemian żelaza jest w tym przypadku stabilizatorem lub wzmacnia stabilizację.

Przykład VII. Półpłynną mieszaninę 14 części  $\text{V}_2\text{O}_5$  i 250 części wody zakwasza się 5 częściami stężonego kwasu siarkowego i redukuje się w sposób zwykły przy temperaturze wrzenia zapomocą gazów, zawierających  $\text{SO}_2$ , w celu otrzymania niebieskiego roztworu soli wanadawej. Siarczan ten doprowadza się do roztworu 125 części szkła wodnego o  $33^{\circ}\text{Bé}$  w 200 częściach wody, zmieszanego z 40 częściami ziemi okrzemkowej. Wydziela się przytem krzemian wanadawy. Należy jednak uważać, ażeby mieszanina po dodaniu siarczanu wanadawego reagowała obojętnie na lakmus. Otrzymany produkt przefiltrowany i wymyty miesza się z 100 częściami roztworu szkła wodnego o  $33^{\circ}\text{Bé}$ , rozcieńczonego 4—5 razową ilością wody. Z roztworu 55 — 60 części siarczanu glinu, zawierającego 18 drobów wody, w 200 częściach wody wytwarza się zapomocą  $\text{N}/2$  wodorotlenku potasowego glinian potasowy. Następnie miesza się roztwór szkła wodnego z glinianem potasowym, a do mieszaniny tej dodaje się dostateczną ilość normalnego kwasu siarkowego lub innego, np. kwasu solnego, tak

długo, aż wydzieli się bardzo wielka ilość masy żelatynowej. Ciecz macierzysta powinna przytem reagować silnie alkalicznie na lakmus. Otrzymany produkt przerabia się w sposób znany i łamie na kawałki. Powstaje masa kontaktowa, która zawiera krzemian wanadawy rozcieńczony krzemionką i po ogrzaniu przy  $400^{\circ}\text{C}$  i reakcji z 7 — 9% gazami nadaje się przy temperaturze 430 —  $480^{\circ}\text{C}$  dla sposobu według wynalazku.

Skuteczną masę kontaktową otrzymuje się również, osuszając zeolit i powlekając nim kwarczec lub krzemień zapomocą małej ilości szkła wodnego. Masa ta nie traci własności katalitycznych, zaoszczędza się jednak w znacznym stopniu na materiale.

Przykład VIII. Wytwarza się mieszaninę roztworu 95 części siarczanu glinowego, zawierającego 18 drobów wody, w 300 częściach wody i roztworu 17 części siarczanu żelazowego, zawierającego 9 drobów wody, w 200 częściach wody; do mieszaniny tej dodaje się 8% roztwór metawanadanu sodowego, odpowiadającego 16 częściom  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Otrzymany produkt miesza się tak długo, aż powstanie drobno ziarnisty osad wanadanu żelazo-glinowego. Wanadan ten doprowadza się do mieszaniny 120 części szkła wodnego o  $33^{\circ}\text{Bé}$  rozcieńczonego 5 — 6 razową ilością wody i 60 — 80 części odpadków cegły okrzemkowej, przyczem dodaje się równocześnie dostateczną ilość roztworu wodorotlenku potasowego, dzięki czemu po doprowadzeniu całkowitej ilości roztworu wanadanu mieszanina reaguje silnie alkalicznie na lakmus. Powstaje zeolit, którego składnikiem, działającym katalitycznie, jest środek rozcieńczający. Masę tę wyciska się, myje 400 — 600 częściami wody i osusza przy temperaturze poniżej  $100^{\circ}\text{C}$ . Otrzymany produkt łamie się na kawałki i praży oraz poddaje działaniu 6 — 9% gazów przy temperaturze 430 —  $480^{\circ}\text{C}$ . Zapomocą tej masy osiąga się 98% wydajności teoretycznej.

W podobny sposób można stosować inne sole kwasu wanadowego, albo sole kwasu wolframowego, molibdenowego, np. sole srebra, tytanu, wapnia, miedzi, kobaltu, niklu lub manganu, jako takie lub w mieszaninach. Tego rodzaju masy kontaktowe nawilżone poddaje się działaniu 5% roztworu azotanu srebra lub miedzi, w celu wprowadzenia tych metali w zeolit.

Przykład IX. Zamiast reakcji, opisanej w przykładzie VIII, dodaje się do rozcieńczonego roztworu szkła wodnego roztwór metawanadanu potasowego, zawierającego 16 części  $V_2O_5$ , a następnie roztwór, zawierający 55 części siarczanu glinowego, zawierającego 18 drobiny wody, i 17 części siarczanu żelazowego, zawierającego 9 drobiny wody. Mieszanina powinna przytem reagować silnie alkalicznie na lakmus. Wanadan potasowy przemienia się przeważnie na wanadan żelazowo-glinowy i znajduje się w zeolicie w postaci drobno ziarnistej. Masy kontaktowe tego rodzaju nadają się przy warunkach opisanych w przykładzie VIII, jako katalizatory.

Przykład X. Naturalne lub sztuczne zeolity, otrzymywane w handlu, lub też zeolity, zawierające katalitycznie niedziałające środki rozcieńczające, które jednak wzmacniają stabilizację katalizatora, nasycą się roztworem wanadanu amonu lub amonjowym roztworem wanadanu srebra, a otrzymany produkt praży się. Zeolit tego rodzaju można również nasycić wanadanem wapnia, litu, ceru, rubidu i nakropić rozcieńczonym kwasem siarkowym lub poddać działaniu gazów, zawierających trójtlenek siarki. Powstaje w zeolicie drobno ziarnisty  $V_2O_5$ . Masy te nadają się, jako katalizatory, do kontaktowego wytwarzania kwasu siarkowego. Ilość wcielonych soli waha się w szerokich granicach; jako najbardziej korzystna okazała się jednak ilość  $V_2O_5$ , wynosząca 10 — 15% całkowitego ciężaru masy.

Przykład XI. 10.2 części tlenku glino-

wego rozpuszcza się w roztworze 40 części 100%  $KOH$  w 300 częściach wody. 40—50 części krzemionki nasycą się amonjalkalnym roztworem wanadanu srebra, wytworzonego z 18.2 części  $V_2O_5$  i 34 części azotanu srebra, rozpuszczonego w 20% płynnym amonjaku. Po zupełnem nasyceniu wydzieła się amonjak zapomocą ogrzania. Mieszaninę krzemionki i wanadanu srebra wprowadza się do roztworu glinianu potasowego i dodaje się, stosując mechaniczne mieszanie, roztwór 37 części siarczanu żelazowego, zawierającego 8 drobiny wody, w 250 częściach wody. Powstaje niekrzemowy związek, posiadający zdolność wymiany zasad i zawierający katalitycznie działający środek rozcieńczający oraz krzemionkę. Otrzymany gęsty osad wyciska się, myje zwolna 200 częściami wody i osusza przy temperaturach poniżej  $100^{\circ}C$ , poczem łamie na kawałki i praży. Powstająca masa nadaje się, jako katalizator, przy sposobie według wynalazku.

Zamiast wanadanu srebra można stosować wanadan miedzi, żelaza lub manganu. Wanadan można wytwarzać w kwaśnym składniku reakcji, mianowicie, w roztworze siarczanu żelazowego, dodając odpowiednią ilość soli ciężkiego metalu, jak siarczanu żelaza, miedzi lub srebra, i przeprowadzając reakcję tej mieszaniny z 18.2 części  $V_2O_5$  w postaci metawanadanu potasowego.

Przykład XII. Wytwarza się mieszaninę 95 części roztworu potasowego szkła wodnego o  $33^{\circ}$  Bé, rozcieńczonego 4 — 5 razową ilością wody, i 60 części ziemi okrzemkowej. 55.5 części siarczanu glinowego, zawierającego 8 drobiny wody i rozpuszczonego w 200 częściach wody, poddaje się działaniu dostatecznej ilości wodorotlenku potasowego tak długo, aż całkowita ilość glinu rozpuści się, jako glinian potasowy. 2% roztwór platyny i kwasu chlorowego, zawierający 5 części platyny, poddaje się działaniu 3% roztworu formaldehy-

du w celu wydzielenia platyny w postaci koloidalnej. Następnie miesza się roztwór szkła wodnego i glinianu potasowego z koloidalnym roztworem platyny, a do mieszaniny dodaje się dostateczną ilość normalnego kwasu siarkowego, dzięki czemu zeolit zostaje wydzielony. Otrzymany produkt przefiltrowany i osuszony przy temperaturze poniżej 100° jest zeolitem, zawierającym platynę i krzemionkę. Masa ta połamana na kawałki nadaje się, jako katalizator platynowy, przy sposobie według wynalazku, jeżeli podda się ją przy zwykłych warunkach i przy temperaturze 400—500°C działaniu 7% gazów. W tym przypadku gazy nie powinny zawierać trucizn platynowych.

#### Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania kwasu siarkowego zapomocą katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek, znamieny tem, że dwutlenek siarki i tlen przeprowadza się przy odpowiedniej temperaturze ponad masą kontaktową zawierającą związek posiadający zdolność wymiany zasad, który nie działa katalitycznie, połączony jest jednak fizycznie z katalitycznie działającym środkiem rozcieńczającym, dzięki czemu posiada jednolitą budowę.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że związek posiadający zdolność wymiany zasad składa się z zeolitu.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że masa kontaktowa zawiera stabilizatory lub związki wzmacniające stabiliza-

cję, lub też oba te czynniki związane chemicznie z związkiem posiadającym zdolność wymiany zasad, albo też z nim zmieszane.

4. Sposób według zastrz. 3, znamieny tem, że co najmniej jeden stabilizator powstaje podczas wytwarzania masy kontaktowej, dzięki reakcji kwaśnych gazów na tę masę, która zawiera alkalja.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamieny tem, że co najmniej jeden katalitycznie działający składnik masy jest solą wanadową metali ciężkich, np. wanadanem żelaza, srebra, manganu, tytanu, kobaltu lub niklu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 5, znamieny tem, że związek posiadający zdolność wymiany zasad zawiera co najmniej jeden ciężki metal w postaci wymiennej.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamieny tem, że związek posiadający zdolność wymiany zasad połączony jest z związkami, które można łatwo wydzielić przed stosowaniem masy dla sposobu kontaktowego wytwarzania kwasu siarkowego.

8. Sposób według zastrz. 1 — 7, znamieny tem, że masą kontaktową, zawierającą związek posiadający zdolność wymiany zasad, powleka się kawałki podłoża.

9. Sposób według zastrz. 1 — 8, znamieny tem, że stosuje się masę kontaktową, pozbawioną platyny w przypadku, gdy gazy reakcji zawierają trucizny platynowe.

The Selden Company.  
Zastępca: Inż. H. Sokal,  
rzecznik patentowy.