

Warszawa, 7 lutego 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



CO 16 17/78

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 20872.

Kl. 12 i, 24

120, 17/78

The Selden Company
(Pittsburgh, Pennsylvania, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek siarki.

Zgłoszono 27 lutego 1928 r.

Udzielono 12 grudnia 1934 r.

Pierwszeństwo: 3 sierpnia 1927 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Przedmiotem wynalazku jest sposób katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek siarki przy kontaktowym sposobie fabrykacji kwasu siarkowego.

W myśl wynalazku, dwutlenek siarki utlenia się przy wysokiej temperaturze w obecności katalizatorów, posiadających zdolność wymiany zasad i niezawierających krzemu. Związki te mogą występować w stanie rozcieńczonym lub nierozcieńczonym.

Związki te powstają przy reakcji alkalicznych roztworów amfoterycznych wodorotlenków metali na roztwory niealkaliczne innych związków metali, które umożliwiają wytrącanie wodorotlenków, przy czym liczbę składników dobiera się tak, że-

by mieszaniny reagowały na lakmus wyraźnie alkalicznie. Przy utlenianiu kwasu siarkawego sposobem kontaktowym działa skutecznie jeden z tych metali lub ich większa liczba. Katalizatory tego rodzaju wytwarzają się przez reakcję np. jednego „metalanu” z jedną solą metalu, przy czym jeden z tych składników lub oba składniki są katalitycznie czynne, można jednak również stosować większą liczbę „metalanów” lub większą liczbę rozmaitych soli metali. Jako „metalan” należy uważać sól, w której, jako pierwiastek kwasotwórczy, występuje pierwiastek, który naogół ma cechy metalu, odpowiednio do innych soli, jak siarczan, azotan i podobne. W niektórych

przypadkach jeden i ten sam metal może istnieć w postaci metalanu oraz soli metalu. Przy stosowaniu niektórych metali amfoterycznych mogą być użyte metalany i sole, w których metal występuje w tej samej wartościowości. Niektóre metale charakteryzuje różnowartościowość w metalanach i solach, przez nie wytwarzanych, przyczem w solach metal cechuje inny, zwykle niższy stopień utleniania.

Związki, stosowane według wynalazku niniejszego, powstają, przy reakcji jednego metalanu z jedną solą, lub co najmniej jednego metalanu z większą liczbą soli, lub też naodwrot. Posiadają one budowę porowatą, często nawet mikroporowatą, a czasami opalizują. Jeżeli materiały te zawierają składniki o odpowiednio dobranych własnościach katalitycznych, to powstają katalizatory o bardzo znacznej mocy działania, prawdopodobnie dzięki nadzwyczaj wielkiej energii powierzchniowej, wynikającej z budowy mikroporowatej, jak też dzięki obecności wartościowości nienasyconych i budowie niesymetrycznej cząsteczek. Możliwe jest wprawdzie, że własności katalityczne tych związków zależą częściowo lub całkowicie od innych przyczyn, bliżej nieznanych. Zespoły cząsteczek są prawdopodobnie bardzo wielkie i mają charakter w wielkim stopniu zespolony. Ich budowy chemicznej nie udało się dotychczas dokładnie określić, nie jest również rzeczą pewną, czy w niektórych lub we wszystkich przypadkach powstają związki chemicznie. Możliwe jest również, że tworzą się mieszaniny cząsteczek. Materiały te są pod względem fizycznym oraz mikroskopowym jednolite i zachowują się w rozmaity sposób tak, jak gdyby to były związki poszczególne; prawdopodobne jest więc, że są to w rzeczywistości w wielu przypadkach związki chemiczne o bardzo wielkim ciężarze cząsteczkowym.

Związki, stosowane zgodnie z wynalazkiem odróżniają się pod względem che-

micznym wyraźnie od związków krzemowych, posiadających zdolność wymiany zasad, jak np. zeolitów i związków pokrewnych lub też ich pochodnych. Cząsteczki związków tych nie zawierają wcale krzemu i odróżniają się pod względem chemicznym zupełnie od zeolitów, mimo iż posiadają wspólne z nimi cechy fizyczne, jak budowę wysoce porowatą i zdolność wymiany swych katjonów alkalicznych na inne katjony. Obecność krzemu przy tworzeniu się cząsteczek o tak cennych własnościach fizycznych była uważana dotychczas za bardzo ważną. Zdaje się jednak, że krzem jest tylko jednym z wielu pierwiastków, wytwarzających związki o takich własnościach fizycznych. Znaczna liczba związków, stosowanych według wynalazku, posiada również wytrzymałość i odporność, odpowiadającą wytrzymałości i odporności zeolitów, zawierających krzem, a więc własności, nadzwyczaj ważne przy kontaktowym sposobie wytwarzania kwasu siarkowego.

Pewna liczba pierwiastków nadaje się do wytwarzania metalanów alkalicznych, co najmniej w ich wyższych stopniach utleniania, mogą więc być one stosowane każdy z osobna lub w mieszaninach, jako składniki metalanów, służące do wytwarzania związków, posiadających zdolność wymiany zasad. Składniki te zależą od rodzaju soli stosowanych oraz od wymaganej własności katalitycznej. Do tych pierwiastków należą pomiędzy innymi glin, chrom, cynk, uran, wanad, beryl, cyna, pallad, platyna, tytan, cynkon, wolfram, ołów, tantal, bor, molibden. Pierwiastki te mogą znajdować się przytem w postaci tlenków lub wodorotlenków, związanych z alkaljami, dzięki czemu powstają metalany, lub też częściowo lub całkowicie w postaci związków zespolonych, zawierających, np. amon, cyjan lub podobny składnik.

Jako sole nadają się sole, rozpuszczalne w wodzie, obojętne lub kwaśne pierwiastków następujących: miedzi, srebra,

złota, berylu, cynku, kadmu, glinu, ziem rzadkich, tytanu, cyrkonu, cyny, ołowiu, toru, chromu, wanadu, manganu, żelaza, niklu, kobaltu, platyny, palladu, przyczem pierwiastki te można stosować każdy osobno lub w mieszaninach. Sposób według wynalazku nie wymaga również stosowania pewnej oznaczonej liczby związków pojedynczych, wskutek tego, iż powstają mieszaniny różnych związków, dzięki wielkości i zespolonemu charakterowi cząsteczek.

Wszelkie związki, stosowane zgodnie z wynalazkiem, posiadają mniejszą lub większą zdolność wymiany zasad, jeżeli zostają wytworzone w roztworach, reagujących na fenoltaleinę wyraźnie obojętnie lub alkalicznie. Podczas gdy, w ogólności, osiąga się większą zdolność wymiany zasad, jeżeli materiały te otrzymuje się w mieszaninach, reagujących wyraźnie obojętnie lub alkalicznie na fenoltaleinę, można sporządzać związki o podobnej budowie fizycznej, nadające się do użycia według wynalazku, zmieniając cokolwiek stosunek składników tak, żeby mieszanina po ukończeniu reakcji posiadała pewien pośredni stopień zasadowości lub kwasowości pomiędzy zabarwieniem fenoltaleiny na czerwono, a lakmusa na niebiesko.

Produkty reakcji między metalanami a solami, w postaci niezdolnej do wymiany, nie ograniczają możliwości wytwarzania katalizatorów, odpowiadających wynalazkowi. Przeciwnie, wymiana częściowa lub zupełna katjonu alkalicznego przez wymianę zasad na inne atomy lub rodniki (grupy atomów) umożliwia wytwarzanie dalszych ilości takich materiałów. Liczba takich katjonów, które można wprowadzać w ten sposób, jest bardzo wielka, a należą do nich np. następujące pierwiastki i rodniki: amon, miedź, srebro, złoto, beryl, magnez, cez, cynk, stront, kadm, bar, mangan, żelazo, kobalt, platyna, nikiel, pallad. Katjony te mogą być wprowadzane poje-

dyńczo lub w mieszaninach, mianowicie, jednocześnie lub jeden po drugim. Dzięki temu, katalizatory mogą być dostosowywane dowolnie do wymaganej skuteczności, wobec czego zaletą sposobu według wynalazku jest wytwarzanie katalizatorów o bardzo subtelnie stopniowanej skali aktywności. Katjony, wprowadzone przez wymianę zasad, mogą być same czynne katalitycznie lub też pobudzać do czynności składniki katalityczne, zawarte w związkach w postaci niewymiennej. Również te katjony można wprowadzać, jako jony zwykłe lub zespolone. W każdym przypadku jednak, dzięki korzystnej budowie fizycznej związków, posiadających zdolność wymiany zasad, zwiększa się zdolność katalityczna produktu.

Produkty według wynalazku otrzymuje się w dalszym ciągu przez reakcję związków, posiadających zdolność wymiany zasad i zawierających katjony, wprowadzane przez wymianę zasad, lub niezawierających takich katjonów, ze związkami, zawierającymi anjony, które reagują z związkami wyżej wymienionymi, tworząc produkty, podobne do soli. W masach kontaktowych, zawierających takie związki, podobne do soli, czynnik, działający katalitycznie, może być zawarty tylko w związku, posiadającym zdolność wymiany zasad, lub też tylko w anionie związku, podobnego do soli, albo też częściowo w jednym a częściowo w drugim produkcie. Do wytwarzania związków, podobnych do soli, nadają się rodniki kwasowe następujących pierwiastków (zarówno w postaci zwykłych kwasów, jak też w postaci polikwasów lub zespolonych anjonów): wanadu, wolframu, uranu, chromu, molibdenu, manganu, tantalu, tytanu, bizmutu, siarki, chloru, platyny, boru. Można również stosować jony zespolone, np. jony żelazocyjanku lub żelazicyjanku, rodanu, cyjanków metali lub podobne, o ile wytwarzają one z związka-

mi, posiadającymi zdolność wymiany zasad, związki, podobne do soli. Powyższe rodniki kwasowe można wprowadzać pojedynczo lub też w większej liczbie, mianowicie, jednocześnie, lub jeden po drugim. Ilość stosowanego rodnika jest zmienna, dzięki czemu wytwarzają się związki zarówno o właściwościach soli kwaśnych, jak też o właściwościach soli obojętnych lub zasadowych.

Liczba pierwiastków, katalitycznie czynnych lub też tylko pobudzających aktywność, jest bardzo wielka; okazało się jednak, że najskuteczniej działają katalizatory, zawierające wanad, mianowicie, zarówno sam, jako taki, jak też w połączeniu z innymi pierwiastkami, działającymi katalitycznie.

Znaczną liczbę katalizatorów według wynalazku można stosować w postaci nierozcieńczonej, najlepsze wyniki osiąga się jednak przy rozcieńczeniu mas kontaktowych związkami, nieczynnymi w mniejszym lub większym stopniu, lub też związkami, które posiadają w niewielkim stopniu własności katalityczne lub aktywujące. Do produktów tych przed ich wytwarzaniem lub po ich wytworzeniu można wcielić środki rozcieńczające, najlepiej w taki sposób, aby zachować jednolitość fizyczną. Nie jest to jednak niezbędne. Katalizatory rozcieńczone lub nierozcieńczone, posiadające zdolność wymiany zasad, można nałożyć na podłoża rozdrobnione lub powlec i nasycić podłoża takimi katalizatorami, przyczem przeprowadza się to przed wytwarzaniem katalizatora lub też po jego wytworzeniu. Zespolenie ze środkiem rozcieńczającym musi się oczywiście dokonać przed jego osadzeniem się, jeżeli produkt ma być możliwie jednolity. Prawie wszystkie te produkty znajdują się najpierw w stanie żelów i w tej właśnie chwili można doprowadzić środek rozcieńczający lub podłoże. Po wydzieleniu ich jednak, szczególnie po osuszeniu, środki rozcieńczające

można wprowadzić tylko przez mieszanie fizyczne, co jest jednak mniej pożądane.

Jako środki rozcieńczające, nadają się materiały, zawierające krzem, jak wszelkiego rodzaju krzemkówki, odpadki cegły okrzemkowej, proszek pumeksowy, kwarczec sproszkowany, piasek i inne minerały, szczególnie minerały bogate w krzem. Stosowane mogą być również pumeks i inne minerały w postaci kawałków, ziarna metaliczne i podobne.

Dla zwiększenia porowatości produktów do szkieletu ciała, posiadającego zdolność wymiany zasad, wciela się materiały, które można następnie wydzielić przez wyługowanie, ulotnienie lub spalanie, dzięki czemu materiały te pozostawiają pory i przyczyniają się do powstawania bardzo korzystnej budowy fizycznej. Materiały te mogą być organiczne lub nieorganiczne i wprowadzone albo same, albo w związku chemicznym z częścią składników stałych. Pewne składniki można wprowadzać w postaci związków zespolonych, które następnie rozkładają się, pozostawiając pory dodatkowe. Do takich związków należą np. pewne połączenia amonowe, rozkładane przez ogrzewanie produktu ostatecznego.

Przy reakcji pomiędzy poszczególnymi roztworami składników powstają niepożądane sole rozpuszczalne, które wymywa się ze związku, posiadającego zdolność wymiany zasad, po wytrąceniu go, poczem zostaje on osuszony. Przebieg ten można przeprowadzać również odwrotnie. Okazało się, że wyniki najlepsze osiąga się przy osuszaniu w temperaturach 100°C i poniżej.

Jak powyżej wymieniono, wynalazek polega w zasadzie na reakcji oddzielnie wytworzonych związków metalanowych i soli. Sposób ten jest najczęściej stosowany. Związki, posiadające zdolność wymiany zasad, można jednak wytwarzać w warunkach odmiennych. Na przykład, roztwór metalanu metalu amfoterycznego zobojęt-

nia się ostrożnie kwasem, aż roztwór, pierwotnie silnie alkaliczny, przemieni się w roztwór słabo alkaliczny w stosunku do fenoltaleiny, lub też w ostateczności granicznej przybierze słabą kwasowość z niewielką alkalicznością względem lakmusu. Metale amfoteryczne mogą znajdować się przytem również w postaci zespolonych związków metalanowych.

W podobny sposób można przeprowadzać reakcję kwaśnych lub obojętnych roztworów soli metali amfoterycznych i alkaliów aż do osiągnięcia reakcji obojętnej lub alkalicznej względem fenoltaleiny lub też nawet reakcji kwaśnej. Związki, posiadające zdolność wymiany zasad, które powstają przez zobojętnianie roztworów metalanów lub soli, nie okazują naogół tak wielkiej zdolności wymiany zasad, jak związki, powstające przez działanie metalanów gotowych na sole metali. Budowa fizyczna jest jednak widocznie podobna, a wydatna zdolność wymiany zasad nie jest częstokroć istotna, jak np. przy kontaktowym sposobie wytwarzania kwasu siarkowego.

Produkty takie powstają również przy reakcji soli alkalicznych kwasów tlenowych metali piątej i szóstej grupy układu periodycznego, jak np. wanadu, molibdenu, tantalu, wolframu i podobnych, na obojętne i kwaśne sole metali, szczególnie metali amfoterycznych. Wymagany jest przytem nadmiar alkaliów. Sole kwasów metali piątej i szóstej grupy mogą być stosowane same lub też w związku z innymi metalanami.

Inny sposób otrzymywania związków, posiadających zdolność wymiany zasad, polega na stapianiu tlenków lub wodorotlenków metalanów lub soli metali z alkalijskimi, np. z węglanem sodu lub potasu lub też z rozmaitymi wodorotlenkami. Produkty, w ten sposób otrzymane, odznaczają się korzystną budową fizyczną, aczkolwiek niekiedy nie posiadają wysokiej zdol-

ności wymiany zasad. Do wytwarzania katalizatorów tego rodzaju można stosować metale piątej i szóstej grupy.

Wielka liczba tych produktów posiada wprawdzie dostateczną wytrzymałość mechaniczną; nie wystarcza ona jednak w niektórych przypadkach, np. przy silnem rozcieńczaniu. Dla zwiększenia tej wytrzymałości materjały myje się rozcieńczonym roztworem szkła wodnego, wskutek czego wytwarza się nakrziemienie powierzchniowe. Korzystne jest również zastosowanie do tego celu roztworów związków potasowców oraz wapniowców.

W niektórych przypadkach korzystne jest żarzyć masy kontaktowe i poddać je uprzedniemu działaniu kwaśnych gazów, np. dwutlenku siarki lub tlenu, przed stosowaniem ich do utleniania katalitycznego dwutlenku siarki. Nie jest to jednak niezbędne.

Liczba pierwiastków katalitycznie czynnych, które można wprowadzić do związków niezawierających krzemu, posiadających zdolność wymiany zasad i stosowanych zgodnie z wynalazkiem, jest bardzo wielka. Należą tu nie tylko wanady w rozmaitych stopniach jego utleniania i inne pokrewne mu pierwiastki, działające katalitycznie, lecz także platyna i platynowce. Wobec tego wynalazek dotyczy nie tylko katalizatorów, niezawierających platyny, gdyż wielka porowatość, moc mechaniczna, rozdział atomowy drobin na całym szkielecie działają korzystnie na skuteczność platyny i platynowców. Zaletę mas kontaktowych, niezawierających platyny, a szczególnie mas wanadowych, stanowi w porównaniu z katalizatorami platynowymi to, iż są one znacznie mniej wrażliwe na związki trujące, jak związki arsenu i związki kwaśne, zawierające chlor, np. kwas solny. Produkty te nadają się więc do utleniania dwutlenku siarki nawet w tym przypadku, gdy zawierają w wielkiej liczbie składniki, wydzielające związki, trujące platynę.

Zbędne jest przytem oczyszczanie chemiczne, należy tylko usunąć pył porwany mechanicznie, zanieczyszczający katalizator. Dzięki temu, zbędne jest również stosowanie urządzeń oczyszczających, koniecznych przy użyciu katalizatorów platynowych.

Inną zaletą tych produktów, zwłaszcza zawierających wanad, jest ich odporność na działanie ciepła w wysokiej temperaturze, dzięki czemu odpada konieczność dokładnej kontroli temperatury i nie powstają straty z powodu przegrzania. Sposób można więc przeprowadzać przy mniejszej ostrożności oraz przy kontroli mniej dokładnej, sposób jest więc prosty i tani.

Masy kontaktowe, według wynalazku, można wytwarzać w postaci ziarenek, dzięki czemu można niemi łatwo wypełnić aparat kontaktowy, przyczem nie zbijają się one i nie stawiają oporu gazom przepływającym. Usuwanie i odnawianie katalizatorów może być dokonywane w większych odstępach czasu, a po usunięciu wystarczy katalizator przepuścić przez sita dla oddzielenia cząsteczek rozdrobnionych. Przy stosowaniu azbestu platynowanego i mas podobnych konieczne jest wydzielenie platyny i sporządzenie z niej świeżej masy, czego następstwem jest strata substancji czynnej.

Wyżej wymienione środki rozcieńczające są po większej części katalitycznie czynne, jakkolwiek w niektórych przypadkach korzystne jest doprowadzanie do środków rozcieńczających składników, działających katalitycznie.

Wynalazek nie dotyczy jednak sposobów, przy których stosuje się związki, posiadające zdolność wymiany zasad i niezawierające krzemu, w połączeniu ze środkami rozcieńczającymi i katalitycznie czynnymi.

Produkty według wynalazku zawierają bardzo często nieczynne zasady, dające się wymienić katalitycznie, które jednak działają jako stabilizatory i stopniują działa-

nie składników, katalitycznie czynnych. Do tych stabilizatorów należą potasowce, wapniowce i inne zasady silne, które mogą być obecne w postaci soli lub innych związków. Wielka liczba składników amfoterycznych takich produktów, które nie nadają się, jako katalizatory, stosowane w handlu, posiadają jednak pewne zdolności katalityczne, powoduje wzmożenie działania stabilizującego silnych zasad i stopniują je. Będą one oznaczane poniżej, jako „związki wzmacniające równowagę”. Środki rozcieńczające mogą zawierać wielką liczbę takich związków, np. tlenków lub innych związków niektórych metali ciężkich i podobnych.

Przykład 1. Roztwór 40 części V_2O_5 w 500 częściach wody zakwasza się małą ilością stężonego kwasu siarkowego, a po ogrzaniu prawie do wrzenia, przepuszcza się gazy, zawierające SO_2 , tak długo, aż w roztworze powstanie niebieski siarczan wanadu. Dla zupełnego rozpuszczenia pożądana jest czasem domieszka małej ilości wody.

Niebieski roztwór dzieli się na dwie części z których jedną odstawia się, a drugą zadaje w temperaturze 50 — 60°C 5N. roztworem wodorotlenku potasowego, aż do otrzymania jasnego kawowo-brunatnego roztworu wanadynianu potasowego.

Z tego roztworu i 70 części małych kawałków cegły okrzemkowej lub 40 części kwarcu wytwarza się mieszaninę mechanicznie jednolitą. Jako środki rozcieńczające nadają się również krzemiany obojętne, piasek, kamienie mielone, lawa pochodzenia wulkanicznego lub wybuchowego lub materiały podobne. Do mieszaniny dodaje się następnie drugą część roztworu siarczanu wanadu, przyczem należy uważać, ażeby po dodaniu całkowitej ilości tego roztworu produkt reagował jeszcze alkalicznie lub obojętnie na fenoltaleinę. Produkt reakcji, z którego wydzielono filtrowaniem ciecz macierzystą, osuszony

przy temperaturze 60 — 70°C i połamany na kawałki, jest związkiem, posiadającym zdolność wymiany zasad, zawierającym potas i wanad czterowartościowy, którego jedna część działa, jako reszta kwasowa, a druga, jako zasada, w części cząsteczki, niezdolnej do wymiany.

Otrzymany produkt, wyprażony w temperaturze 400 — 500°C na powietrzu i w gazach SO_2 , rozcieńczonych powietrzem, nadaje się do utleniania katalitycznego dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, przez przeprowadzanie ponad masą kontaktową 6 — 8% gazów SO_2 przy temperaturze 420 — 500°C.

Przykład 2. Związki, otrzymane sposobem, opisanym w przykładzie 1, nakłada się na materiały naturalne lub sztuczne, np. kawałki kwarcu, piaskowca, pumeksu, krzemianów naturalnych lub sztucznych, zeolitów rozcieńczonych lub nierozcieńczonych, metali, np. ziarn glinu lub stopy metali, jak wanad żelazawy, chrom żelazawy, krzem żelazawy. Podłożom tym nadaje się przedtem powierzchnię szorstką.

Rozdzielanie dokonywa się po otrzymaniu związku, posiadającego zdolność wymiany zasad, lub też związek ten wytwarza się na podłożu.

Podłoża mogą otrzymywać kształt rozmaity, przyczem stosuje się lepiszcza, jak szkło wodne, alkalia lub sole alkaliczne, poczem podłoża praży się w temperaturze 400 — 500°C, a w razie konieczności poddaje działaniu kwasów nieorganicznych, np. kwasu siarkowego, azotowego lub chłorowego.

Do powlekania podłoży można stosować związki nierozcieńczone, posiadające zdolność wymiany zasad i zawierające wanad, przy wytwarzaniu których nie stosuje się środków rozcieńczających, wymienionych w przykładzie 1. Silne przyleganie tego związku do podłoża osiąga się zapomocą lepiszczy, np. alkalicznych lub obojętnych soli potasowców, azotanów, zwią-

ków szkła wodnego, węglanów, wodorotlenków i podobnych.

Ilość rozcieńczonego lub nierozcieńczonego związku wynosi 1 kg na 10 litrów kawałków podłoża.

Zamiast wprowadzania środków rozcieńczających podczas wytwarzania związku, posiadającego zdolność wymiany zasad, (przykład 1), roztwór takiego związku nierozcieńczonego, otrzymanego ze składników, t. j. z wanadynianu potasowego i z siarczanu wanadu, miesza się mechanicznie ze środkami rozcieńczającymi lub też związek, osuszony i sproszkowany, miesza się z temi środkami. Stosuje się przytem np. 50 części ziarenek cegły o krzemkowej. Otrzymany produkt jest skutecznym katalizatorem przy utlenianiu SO_2 na SO_3 , przyczem 6 — 8% gazy SO_2 przeprowadza się ponad masą kontaktową w temperaturze 430 — 550°C.

Przykład 3. Przeprowadza się reakcję 12 części V_2O_5 z dostateczną ilością 2N. roztworu wodorotlenku potasowego, dzięki czemu nietylko całkowita ilość V_2O_5 przemienia się na wanadynian potasowy, lecz pozostaje jeszcze 14 części 100% KOH. Tym roztworem nasycza się mieszaninę 120 części rozdrobnionego kwarcu i 20 części krzemkówki.

Następnie wytwarza się z 10 części kwasu wanadynowego siarczan wanadowy, przyczem nadmiar kwasu siarkowego zobojętnia się 2N. roztworem wodorotlenku potasowego.

Oba roztwory miesza się ze sobą dokładnie i osusza w temperaturze poniżej 100°C.

Otrzymany produkt jest związkiem, posiadającym zdolność wymiany zasad, i zawiera V_2O_5 i V_2O_4 . Po rozdrobnieniu i prażeniu w 3 — 6% gazach SO_2 w temperaturze 450 — 500°C, produkt nadaje się, jako katalizator.

Przykład 4. Roztwór 18 części V_2O_5 w 300 częściach wody, słabo zakwaszonej

stężonym kwasem siarkowym, redukuje się znanymi środkami, np. dwutlenkiem siarki, na niebieski siarczan wanadowy, a po gotowaniu dodaje się 150 części wody.

Przez reakcję pomiędzy 10 częściami tlenku glinu i 5*N.* roztworem wodorotlenku potasowego wytwarza się glinian potasowy.

$\frac{1}{3}$ roztworu siarczanu wanadu, z którego otrzymano zapomocą 10*N.* roztworu wodorotlenku potasowego kawowo-brunatny wanadynian potasowy, miesza się z roztworem glinianu sodowego i do mieszaniny dodaje się 100 części ziemi krzemkowej albo też naturalnych lub sztucznych wielokrzemianów glinowych, posiadających zdolność wymiany zasad. Następnie doprowadza się roztwór glinianu potasowego i pozostałe $\frac{2}{3}$ roztworu siarczanu wanadowego, stosując silne mieszanie mechaniczne, przyczem należy uważać, ażeby produkt ostateczny reagował mocno alkalicznie na lakmus.

Otrzymany produkt, wyciśnięty i osuszony w temperaturze poniżej 100°C, łamie się na kawałki i nakrapia w razie konieczności około 10% kwasem siarkowym tak długo, aż otrzyma się związek, podobny do soli, zawierający związek potasowo-wanadowo-glinowy, posiadający zdolność wymiany zasad i rozcieńczony ziemią krzemkową. Podczas nakrapiania należy kawałki ogrzewać i mieszać.

Tego rodzaju masa kontaktowa nadaje się do wykonywania sposobu według wynalazku, a przy stosowaniu 7 — 8% gazów SO₂ osiąga się wyniki bardzo zadowalające.

Przykład 5. Roztwór 20 części V₂O₅ w 500 częściach wody zakwasza się w małym stopniu kwasem siarkowym i redukuje w temperaturze wrzenia gazami, zawierającymi dwutlenek siarki, tak długo, aż roztwór przemieni się w zupełności na niebieski siarczan wanadowy.

Z połowy roztworu, zmieszanej w tem-

peraturze 50 — 60°C z dostateczną ilością 5*N.*KOH, wytwarza się jasny kawowo-brunatny roztwór wanadynianu potasowego, który rozcieńcza się 50 częściami ziemi krzemkowej. Następnie przy silnem mieszaniu dodaje się drugą połowę roztworu, przyczem należy uważać, ażeby produkt reagował zasadowo pomiędzy czerwienią fenoltaleiny, a błękitem lakmusu. Po prze-filtrowaniu, po którym produktu nie osusza się, powstaje związek wanadowy, posiadający zdolność wymiany zasad.

Roztwór 10.2 części świeżego tlenku glinu i 40 części 100% KOH w 200 częściach wody miesza się z otrzymanym związkiem wanadowym i do mieszaniny dodaje się, utrzymując ją w ruchu, 10% roztworu, zawierającego 37 części siarczanu żelazowego i 18 cząsteczek wody lub 44.4 części siarczanu glinowego i 16 cząsteczek wody, albo też mieszaninę tych związków. Można również stosować odpowiednią ilość siarczanu tytanowego, azotanu cyrkonowego, siarczanu cynkowego, azotanu toru.

Produktem tej reakcji jest związek, posiadający zdolność wymiany zasad i zawierający glin. Ponieważ nie nadaje się on jako katalizator do utleniania SO₂ na SO₃, zostaje on do tego celu rozcieńczony katalitycznie działającym związkiem wanadowym, posiadającym zdolność wymiany zasad.

Produkt reakcji myje się po przesączeniu i wyciśnięciu 300 — 400 częściami wody, a następnie osusza i łamie na kawałki, które zadaje się 5% roztworem siarczanu lub azotanu kobaltu lub też siarczanu żelaza. Metale te zastępują częściowo alkalia. Można również przeprowadzać reakcję z solami kwasów tlenowych metali 5 i 6 grupy układu periodycznego, najkorzystniej z 1% roztworem wanadynianu amonowego, dzięki czemu, po wymyciu składników rozpuszczalnych, powstaje ciało, podobne do soli.

Masę otrzymaną praży się w 400°C przy dostępie powietrza lub gazów, zawierających tlen, przyczem temperaturę podwyższa się powoli, w celu zapobieżenia niepożądanym zmianom budowy związku. Otrzymany produkt poddaje się działaniu 3 — 7% gazów SO_2 w temperaturze 400°C, poczem otrzymuje się masę kontaktową, nadającą się do sposobu, według wynalazku, przeprowadzanego w temperaturach pomiędzy 420 a 550°C.

W tym przypadku związek, posiadający zdolność wymiany zasad i zawierający glin i żelazo, może być uważany jako zespolony stabilizator katalizatora.

Wzmocnienie działania stabilizującego i stopniowanie tegoż osiąga się przez stosowanie odpowiednich związków, wzmacniających stabilizację, t. j. krzemianów lub tlenków metali ciężkich, np. tlenku żelaza, miedzi, dwutlenku tytanu, manganu, cyrkonu, ceru, tlenku berylu, wapnia, kobaltu lub dwutlenku toru. Związki te można dodawać każdy z osobna lub w mieszaninach, a ilość ich zależy od pożądanego skutku, przyczem dobre wyniki osiąga się przy stosowaniu 2 — 5% tych związków, które doprowadza się w sposób, opisany powyżej, do środków rozcieńczających.

Stabilizatory doprowadza się również przez częściowe lub zupełne zastąpienie składników soli odpowiedniami ilościami 5 — 10% roztworów siarczanu berylu, azotanu srebra, siarczanu niklu lub soli podobnych.

Związek wanadowy, działający katalitycznie, lub inny produkt tego rodzaju, w postaci rozcieńczonej lub nierozcieńczonej, można wcielić w wielokrzemiany, rozcieńczone lub nierozcieńczone, posiadające zdolność wymiany zasad, lub też w sztuczne wielokrzemiany obojętne.

Do tego celu nadają się wielokrzemiany dwu lub trójskładowe, zawierające glin, żelazo, kadm, srebro, miedź, mangan.

Przykład 6. 15 części V_2O_5 rozpuszcza

się w roztworze $\frac{1}{2}$ N.KOH na metawanadynian potasowy. 5 części wodorotlenku glinowego rozpuszcza się w 35 — 40 częściach 100% KOH i 250 częściach wody, dzięki czemu powstaje roztwór glinianu potasowego. Do mieszaniny obu roztworów dodaje się mieszaninę 20 części TiO_2 i 50 części krzemkówek. Następnie, mieszaninę 17 części siarczanu glinowego (zawierającego 18 cząsteczek wody) i 20 części siarczanu żelaza (zawierającego 9 cząsteczek wody) rozpuszcza się w 300 częściach wody, a otrzymany roztwór wlewa powoli w temperaturze 50 — 70°C do roztworu wanadynianu glinowego, poczem do mieszaniny dodaje się powoli 5% kwas siarkowy aż do osiągnięcia pożądaney zasadowości lub obojętności względem fenoltaleiny.

Otrzymany produkt reakcji jest związkiem, posiadającym zdolność wymiany zasad, i zawiera wanad, glin, żelazo, a jako środki rozcieńczające — tlenek tytanu i krzemkówkę. Masa, z której wydzielono w sposób znany ciecz macierzystą, nadaje się, po wymyciu 3 — 4 razową ilością wody i osuszeniu w temperaturze poniżej 100°C, oraz połamaniu w kawałki, jako katalizator, przy stosowaniu sposobu według wynalazku.

Przy wyżej opisanych warunkach reakcji część składników można uważać, jako stabilizatory składników, działających katalitycznie, podczas gdy dwutlenek tytanu jest związkiem, wzmacniającym stabilizację.

Masę stykową nawilża się po osuszeniu wodą, a następnie praży ją.

Dzięki wymianie zasad, można również wprowadzić metale ciężkie oraz wytwarzać związki, podobne do soli.

Przykład 7. Mieszaninę półpłynną 12 części V_2O_5 i 250 części wody zakwasza się 5 częściami stężonego kwasu siarkowego i redukuje następnie na niebieski siarczan wanadowy, np. gazami, zawierającymi SO_2 , przeprowadzonemi przez roztwór w temperaturze wrzenia. 107 części roztworu szkła

wodnego o 33°Bé, rozcieńczonego 200 częściami wody, miesza się z 60 częściami cegły okrzemkowej i mieszaninę wlewa się, utrzymując ją w ruchu, do roztworu siarczanu wanadowego, dzięki czemu powstaje krzemian wanadowy. Należy przytem uważać, ażeby mieszanina otrzymana reagowała obojętnie na lakmus. W tym celu doprowadza się, ewentualnie, małe ilości *N.* kwasu siarkowego. Następnie, przeprowadza się reakcję 10 części świeżego wodorotlenku glinu z dostateczną ilością $\frac{1}{2}$ *N.* roztworu *KOH*, dzięki czemu wodorotlenek rozpuszcza się na glinian potasowy, a pozostaje 10% *KOH*.

26.4 części $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, zawierającego 9 cząsteczek wody, rozpuszcza się w 250 — 500 częściach wody. Chrom można zastąpić przytem częściowo lub w zupełności ilościami równowartościowymi siarczanu tytanu lub glinu.

Roztwór glinianu miesza się z krzemianem wanadowym, rozcieńczonym krzemkówką, a do mieszaniny dodaje się roztwór soli chromowej. Produkt otrzymany zawiera krzemian wanadylowy, tworzący środek rozcieńczający, jednolicie rozdzielony.

Produkt, wyciśnięty w sposób znany i osuszony w temperaturze poniżej 100°C, łamie się na kawałki, a po nawilżeniu wodą, doprowadzaną kroplami, można zastąpić alkalia wymienne ołowiem, stosując 5% roztwór azotanu ołowiu. Działanie katalityczne masy zwiększa się, jeżeli zamiast alkaliów stosuje się miedź, srebro lub nikiel, mianowicie, 5 — 10% roztwory soli odpowiednich. Dalsze wzmożenie działalności katalitycznej przy sposobie kontaktowym wytwarzania kwasu siarkowego oraz zwiększenie odporności przy wysokich temperaturach osiąga się, jeżeli przeprowadzi się reakcję produktu i wanadynianu lub molibdenianu amonu.

Przykład 8. Przeprowadza się reakcję 10 części świeżego Al_2O_3 , z 2*N.* roztworem wodorotlenku potasowego, dzięki czemu

powstaje glinian potasowy, zawierający nadmiar 10% alkaliów.

66.6 części $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, zawierającego 18 cząsteczek wody, rozpuszcza się w 200 częściach wody.

Roztwór glinianu miesza się z 70 — 80 częściami odpadków cegły okrzemkowej lub rozdrobnionych innych materiałów, odpornych na kwasy, jak glaukozylu i wielokrzemianów obojętnych lub posiadających zdolność wymiany zasad. Roztwór glinianu doprowadza się, stosując silne mieszanie mechaniczne, w małych ilościach, przyczem należy uważać, ażeby mieszanina reagowała mocno alkalicznie na lakmus, a najkorzystniej obojętnie lub słabo alkalicznie na fenolftaleinę.

Produkt otrzymany, z którego wydzielono ciecz macierzystą, osusza się w temperaturze poniżej 100°C i łamie na kawałki. Składa się on ze związku nie działającego katalitycznie, posiadającego zdolność wymiany zasad i rozcieńczonego materiałami nie działającymi katalitycznie.

Kawałki produktu nawilża się wodą, doprowadzaną kroplami, poczem zasadę alkaliową zastępuje się częściowo srebrem zapomocą 5% roztworu azotanu srebra.

Następnie, przeprowadza się reakcję produktu otrzymanego i 5 — 10% roztworów metalanów pierwiastków 5 i 6 grupy układu perjodycznego, zwłaszcza roztworów rozpuszczalnych wanadynianu, np. wanadynianu amonowego lub potasowego. Powstaje wanadynian związku rozcieńczonego, posiadający zdolność wymiany zasad i zawierający srebro w postaci wymiennej.

Po powtórnej osuszeniu kawałków, zabarwionych zupełnie równomiernie na żółto, praży się je w 400 — 500°C najpierw przy dostępie powietrza, a następnie gazów, zawierających SO_2 silnie rozcieńczony.

Ponad otrzymaną masą kontaktową przeprowadza się w 400 — 500°C 6 — 9%

gazy, które nie zawierają wprawdzie pyłu, zawierają jednak składniki, trujące katalizator. Po upływie krótkiego czasu, t. j., skoro 200 części tej masy podda się działaniu 1300 — 1500 części gazów, wydajność sposobu wynalazku przy szybkości normalnej gazów staje się już wielka.

Glinian można zastąpić częściowo lub w zupełności innym metalanem amfoterycznym, zawierającym np. cynk, beryl, kadm, ołów, same lub w mieszaninach, a siarczan glinowy — innymi roztworami soli, np. solami żelaza, chromu, niklu, kobaltu, manganu, miedzi, berylu, cyrkonu, talu, tytanu, srebra, cyny, kadmu, ołowiu i pierwiastków podobnych.

Przykład 9. 1. Do mieszaniny 10 części V_2O_5 i 4 części WO_3 , rozpuszczonej w 300 częściach rozcieńczonego roztworu KOH , zawierającego 10 $\frac{1}{2}$ części 90% KOH , dodaje się przy silnem mieszanii mechanicznem około 90 części odpadków cegły okrzemkowej lub taką samą ilość mieszaniny kwarcu rozdrobionego i ziemi okrzemkowej.

Roztwór, rozgrzany do temperatury 80 — 90°C, zakwasza się powoli 2N. kwasem siarkowym aż do słabej reakcji względem kongo, przyczem V_2O_5 i WO_3 osadzają się w środkach rozcieńczających. Otrzymaną mieszaninę osusza się.

2. 22 części $Al_2(SO_4)_3$, zawierającego 18 cząsteczek wody, przemienia się amonjakiem na $Al(OH)_3$, który, w celu wytworzenia glinianu, rozpuszcza się w 14 częściach 90% KOH , rozcieńczonego 80 częściami wody.

Produkt, otrzymany po nasyceniu V_2O_5 i WO_3 roztworem glinianu, łamie się na odpowiednie kawałki, które osusza się w temperaturach poniżej 100°C gazami, zawierającymi SO_2 , dzięki czemu powstaje związek rozcieńczony, posiadający zdolność wymiany zasad i zawierający V_2O_5 , WO_3 i Al_2O_3 w postaci niewymiennej.

Otrzymana masa kontaktowa, prażona

gazami SO_2 silnie rozcieńczonymi, nadaje się przy działaniu 7 — 9% gazów do kontaktowego sposobu wytwarzania kwasu siarkowego.

Zamiast V_2O_5 można stosować też inne składniki, katalitycznie działające, jak V_2O_4 , MoO_3 , a zamiast roztworu glinianu potasowego — inne metalany pierwiastków amfoterycznych, jak kadmu, chromu i berylu. Zwiększenie odporności takich mas przy wysokich temperaturach osiąga się, dodając, przy wytwarzaniu masy kontaktowej, związków, wzmacniających stabilizację, np. 5% FeO_3 , CuO , TiO_2 .

Przykład 10. 1. 12 części V_2O_5 rozpuszcza się w 150—200 częściach wody, zawierających 10 części 90% KOH .

2. Do roztworu 6 części $CuSO_4$, zawierającego 5 cząsteczek wody, w 150 — 200 częściach wody dodaje się stężonego roztworu amonjaku tak długo, aż powstanie jasny, niebieski roztwór siarczanu miedzi amonowego.

3. Z roztworu 5 części świeżego Al_2O_3 w odpowiedniej ilości 2N. roztworu KOH wytwarza się glinian potasowy.

Do mieszaniny roztworów 2 i 3 dodaje się 80—90 części odpadków cegły okrzemkowej, a następnie roztwór 1 przy silnem mieszanii mechanicznem. Po doprowadzeniu cienkim strumieniem odpowiedniej ilości 2N. H_2SO_4 produkt reaguje słabo alkalicznie lub obojętnie na fenoltaleinę. Ciecz macierzysta, wydziela się przez filtrowanie i wyciskanie, a otrzymany materiał, osuszony w temperaturze poniżej 100°C, łamie się na kawałki.

Masę kontaktową praży się w 400°C na powietrzu.

Do urządzenia, stosowanego przy sposobie według wynalazku, wprowadza się 2—4 części objętościowych tej masy, poczem przeprowadza się ponad nią, w temperaturze 440—520°C, 1000—2000 części 7—9% gazów SO_2 na godzinę.

Przykład 11. Ziarnka kwarcu o wielko-

ści grochu trawi się 20% kwasem fluorowodorowym, poczem wytwarza się na nich związek, posiadający zdolność wymiany zasad i zawierający platynę. Ilość tego związku wynosi w przybliżeniu 10% objętości podłoża.

Zamiast tego sposobu można podłoże powlec związkiem sproszkowanym, posiadającym zdolność wymiany zasad, przy czem stosuje się, jako lepiszcze, szkło wodne, $MgSO_4$, KOH , $NaOH$ i związki podobne.

Związek, posiadający zdolność wymiany zasad, wytwarza się w sposób następujący.

Przez reakcję 5 części Al_2O_3 z 5*N.* roztworem wodorotlenku potasowego wytwarza się glinian potasowy, przyczem pozostaje 10—15% alkaliów. Do roztworu glinianu dodaje się przy silnem mieszaniu 4 części 10% roztworu H_2PtCl_6 , a następnie, również przy silnem mieszaniu, 22 części $Fe_2(SO_4)_3$, zawierającego 9 cząsteczek wody i rozpuszczonego w 200 częściach wody, przyczem należy uważać, ażeby produkt reagował słabo alkalicznie lub obojętnie na fenoltaleinę.

Z produktu otrzymanego, a więc związku, posiadającego zdolność wymiany zasad i zawierającego glin i platynę w postaci niewymiennej, wydziela się ciecz macierzysta, poczem produkt osusza się w temperaturze w przybliżeniu 100°C.

Zamiast związku nierozcieńczonego, posiadającego zdolność wymiany zasad, można stosować związki rozcieńczone, zwłaszcza w obecności kwarcu sproszkowanego, materiałów, bogatych w krzem, jak koloidalnego kwasu krzemowego, krzemkówki i podobnych. Powstaje przytem katalizator, którym można powlec podłoża w sposób opisany. Zaoszczędza się przytem na platynie.

Przykład 12. Do mieszaniny 6,7 części świeżego Al_2O_3 i 12 części V_2O_5 dodaje się dostateczną ilość skrzystalizowanego kwasu

szczawiowego lub innych środków redukujących, np. węgla sproszkowanego, w celu zredukowania V_2O_5 na V_2O_4 . Po starannem domieszanu 11 części 100% KOH lub 13 części K_2CO_3 produkt rozgrzewa się aż do spiekania lub rozpoczynającego się stapiania.

Masę stopioną rozdrabnia się i wylugowuje wodą, w celu wydzielenia nadmiar-nych ilości alkaliów, a otrzymany produkt, po zmieleniu, łączy się z zeolitem, katalitycznie nie działającym, jak następuje:

90 części szkła wodnego o 33°Bé rozcieńcza się 5 — 10 częściami wody, poczem doprowadza się, przy silnem mieszaniu, związek, posiadający zdolność wymiany zasad, wraz z 80 częściami ziemi okrzemkowej. Do 60 części siarczanu glinowego, zawierającego 18 cząsteczek wody i rozpuszczonego w 200 częściach wody, dodaje się dostateczną ilość 10*N.* wodorotlenku potasowego, dzięki czemu wytworzony wodorotlenek glinu rozpuszcza się i powstaje roztwór glinianu potasowego. Mieszaninę obu roztworów rozgrzewa się do temperatury w przybliżeniu 60—70°C, a do otrzymanego osadu galaretowego dodaje się powoli 2*N.* kwasu siarkowego. Należy przytem uważać, ażeby produkt reagował alkalicznie na lakmus i obojętnie na fenoltaleinę. Mieszanie trwa 1 godzinę, przyczem mieszaninę ochładza się powoli do temperatury pokojowej. Otrzymany osad galaretowy wymywa się, po wyciśnięciu, 200 częściami wody, doprowadzanej w małych ilościach, osusza w temperaturze w przybliżeniu 80°C i łamie na kawałki. Po starannem prażeniu otrzymuje się masę kontaktową, posiadającą wielką skuteczność przy stosowaniu sposobu według wynalazku.

Przykład 13. 60 — 80 części odpadków cegły okrzemkowej nasycy się amoniakalnym roztworem wanadynianu srebra, otrzymanego przez reakcję 13 części V_2O_5 , w postaci metawanadynianu sodowego, rozpuszczonego w 250 częściach wody, z 34

częściami azotanu srebra, również rozpuszczonego w około 200 częściach wody.

Do półpłynnej mieszaniny otrzymanego wanadynianu srebra, z którego wydzielono ciecz macierzystą, ze 100 części wody, dodaje się 20% amonjaku płynnego tak długo, aż wanadynian srebra rozpuści się. Odpadki cegły okrzemkowej, nasycone tym roztworem, ogrzewa się, w celu zupełnego wydzielienia amonjaku.

7.75 części WO_3 rozpuszcza się w $N/2$ roztworze KOH na wolframian potasowy.

3.4 części świeżego Al_2O_3 rozpuszcza się w N roztworze KOH na glinian potasowy.

Do roztworów tych, zmieszanych ze sobą, dodaje się przy silnem mieszaniu środka rozcieńczającego, nasyconego wanadynianem srebra. Po zupełnem zmieszaniu strąca się związek, posiadający zdolność wymiany zasad, dodając zwolna N roztworu H_2SO_4 , przyczem należy uważać, ażeby produkt ostateczny reagował alkalicznie lub obojętnie na fenoltaleinę. Mieszaninę, z której wydzielono ciecz macierzystą, myje się w przybliżeniu 200 częściami wody i osusza przy temperaturze poniżej $100^\circ C$, a produkt otrzymany łamie na kawałki odpowiednie i praży starannie przy dopływie powietrza w temperaturze powyżej $400^\circ C$.

Taką masę kontaktową poddaje się przez krótki czas działaniu wstępnemu gazów rozcieńczonych, a następnie działaniu 6 — 9% SO_2 . W temperaturze 420 — $550^\circ C$ i szybkościach, zwykle stosowanych, sposób kontaktowy jest bardzo skuteczny.

Masa otrzymana składa się z związku, posiadającego zdolność wymiany zasad, zawierającego wolfram i glin w postaci niewymiennej, oraz środka rozcieńczającego, który jest również składnikiem, katalitycznie działającym.

Zamiast wanadynianu srebra można stosować inne wanadyniany metali ciężkich, jak miedzi, żelaza, kobaltu i podobnych, oraz inne składniki, katalitycznie działają-

ce, np. V_2O_5 , V_2O_4 , MoO_3 , a zamiast glinu — inne tlenki metali amfoterycznych.

Przykład 14. Mieszaninę półpłynną 6 części V_2O_5 ze 150 części wody zakwasza się 5 częściami stężonego kwasu siarkowego i następnie redukuje w sposób znany na niebieski siarczan wanadowy, np. gazami, zawierającymi SO_2 i przeprowadzanymi przez roztwór w temperaturze wrzenia. 54 części roztworu szkła wodnego o 33° Be rozcieńcza się 100 częściami wody, poczem dodaje się doń 60 części odpadków cegły okrzemkowej. Roztwór szkła wodnego doprowadza się przy silnem mieszaniu do roztworu siarczanu wanadowego, dzięki czemu strąca się krzemian wanadowy. Należy przytem uważać, ażeby mieszanina reagowała obojętnie na lakmus i w tym celu dodaje się, w razie potrzeby, małą ilość N kwasu siarkowego.

Przez reakcję 10 części świeżego tlenku glinowego z dostateczną ilością $N/2$ roztworu KOH wytwarza się glinian potasowy, przyczem pozostaje 5 — 10% nadmiar KOH .

Roztwór siarczanu wanadowego, otrzymanego w znany sposób z 6 części V_2O_5 i 250 — 300 części wody, miesza się z krzemianem wanadowym, i do mieszaniny dodaje się przy silnem mieszaniu glinianu potasowego. Związek otrzymany, posiadający zdolność wymiany zasad, zawiera w postaci niewymiennej V_2O_4 i Al_2O_3 , rozcieńczone krzemianem wanadowym i odpadkami cegły okrzemkowej. Przy dodawaniu glinianu krzemowego, należy uważać, ażeby mieszanina reagowała obojętnie lub alkalicznie na fenoltaleinę, i w tym celu dodaje się w razie potrzeby małe ilości alkaliów.

Mieszaninę, z której wydzielono sposobem známym ciecz macierzystą, osusza się i łamie na kawałki, a ponad otrzymaną masą kontaktową przeprowadza się po osuszeniu przez krótki czas rozcieńczone gazy SO_2 , a następnie 7 — 9% także gazy. W temperaturach pomiędzy 420 — $550^\circ C$ po-

wstaje bardzo skuteczny sposób kontaktowy wytwarzania kwasu siarkowego.

W tym przykładzie dodaje się do roztworu soli roztworu metalanu, przebieg ten jest więc odwrotny, niż w przykładach dotychczasowych. Okazało się wprawdzie, że, dla niezawodnego utrzymania odpowiedniej zasadowości mieszaniny podczas całego przebiegu, należy dodawać roztworu soli do roztworu metalanu, otrzymuje się jednak również skuteczne masy kontaktowe przy przebiegu odwrotnym.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, przy którym ponad masą kontaktową przeprowadza się w wysokiej temperaturze mieszaninę gazów, składającą się z dwutlenku siarki i tlenu, znamienny tem, że składnikiem masy kontaktowej jest związek, posiadający zdolność wymiany zasad i niezawierający kwasu krzemowego.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się związek, posiadający zdolność wymiany zasad i zawierający składnik, w postaci wymiennej lub niewymiennej, działający katalitycznie.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że stosuje się związek, posiadający zdolność wymiany zasad, zmieszany ze stabilizatorami lub ze związkami, wzmacniającymi stabilizację.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3,

znamienny tem, że stosuje się rozcieńczony związek, posiadający zdolność wymiany zasad.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się związek, posiadający zdolność wymiany zasad, niezawierający kwasu krzemowego i nie działający katalitycznie.

6. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, 4 lub 5, znamienny tem, że jako główny składnik masy kontaktowej, katalitycznie działający, stosuje się wanad.

7. Sposób według zastrz. 1, 2, 3, 4, 5 lub 6, znamienny tem, że stosuje się masę kontaktową, która zawiera jeden rozcieńczony związek niekrzemowy, posiadający zdolność wymiany zasad, lub ich większą liczbę, przyczem co najmniej część środków rozcieńczających składa się ze związków niekrzemowych lub zeolitowych, posiadających zdolność wymiany zasad.

8. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienny tem, że stosuje się niekrzemowy związek, posiadający zdolność wymiany zasad, związany chemicznie z jednym rodnikiem, katalitycznie działającym, lub ich większą liczbą, przyczem powstaje związek podobny do soli.

9. Sposób według zastrz. 8, znamienny tem, że stosuje się rodnik, katalitycznie działający i zawierający wanad.

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

