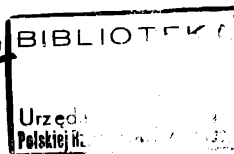


25 listopada 1929 r.

URZĄD PATENTOWY



Boj 11/32



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIŚ PATENTOWY

Nr 10762.

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

Kl. 12 g 4.

MKP Boj 11/32

Sposób wytwarzania katalizatorów i zastosowania ich do utleniania ciał organicznych i nieorganicznych.

Zgłoszono 14 czerwca 1927 r.

Udzielono 6 lipca 1929 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu wytwarzania katalizatorów i zastosowania ich do katalitycznego utleniania ciał organicznych i nieorganicznych. Sposób według wynalazku jest wydajniejszy od sposobów dotychczasowych, stosujących katalizatory wanadowe w roli mas stykowych.

Wynalazek w szczególności pozwala stosować katalizatory wanadowe, działające skutecznie nawet w temperaturach, dochodzących do 635°C.

Sposób według wynalazku polega na otrzymywaniu katalizatora, składającego się ze sproszkowanego miążko pięciotlenku wanadowego i pirowanadanów i alkalicznych i (lub) sproszkowanych miążko pirowanadanów metali alkalicznych, wcielonnych w podłoże, składające się z pewnych

związków o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Mieszaninę gazową, którą należy utlenić, poddaje się działaniu tego katalizatora w wysokiej temperaturze. Wysokocząsteczkowe związki złożone, potrzebne do otrzymania powyższego katalizatora, wytwarza się zapomocą związania wanadu, znajdującego się, przynajmniej częściowo, w stanie utlenienia niższym od wanadu pięciowartościowego, z przynajmniej dwiema innymi, różnymi pod względem chemicznym, grupami cząsteczek, przyczem wszystkie te składniki są rozpuszczone lub tworzą żel i wytwarzają stały związek złożony o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Katalizator, otrzymany z tych związków złożonych, nadaje się w szczególności do wyrobu bezwodnika kwasu siarkowego z

dwutlenku siarki i gazów, zawierających tlen, kwasu benzoowego i aldehydu benzoowego z toluenu i gazów, zawierających tlen, kwasu salicylowego i aldehydu salicylowego z krezolu i gazów, zawierających tlen, i wreszcie aldehydu mrówkowego lub aldehydu octowego z metylu lub alkoholu etylowego i gazów, zawierających tlen.

Kwas wanadowy używano dotychczas w roli katalizatora do przetwarzania dwutlenku siarki w trójtlenek siarki, lecz ten katalizator wanadowy miał postać kwasu wanadowego, wykazującego nieznaczną wydajność wanadanów metali ciężkich, pokrywających powierzchnię odpowiedniego podłoża, lub wreszcie, pięciotlenku wanadowego, pokrywającego powierzchnię podłoża, sproszkowanego bardzo miążko. Wobec wysokiej ceny nierozcieńczonego kwasu wanadowego, stosowanie go w roli katalizatora do utleniania ciał organicznych i nieorganicznych jest nieekonomiczne, a ponadto czysty tlenek wanadowy nie jest wydajny, gdyż może przetworzyć nawet w najlepszych konwertorach najwyżej około 84% ilości dwutlenku siarki w trójtlenek siarki. Wskutek utlenienia toluenu na kwas benzoowy i aldehyd benzoowy, powstają duże ilości CO_2 , wywołane całkowitem spalaniem toluenu, gdy tymczasem, w razie użycia katalizatorów niniejszych, CO_2 nie wywiązuje się w stosowanych temperaturach zupełnie, lub w tak małej ilości, iż, praktycznie biorąc, nie wywołuje to straty toluenu. Użycie wanadanów metali ciężkich, pokrywających powierzchnię odpowiednich podkładów, jak np. azbestu, nie jest wydajne, a przytoczone wanadany nie są przez dłuższy czas odporne na wysokie temperatury, przyczem podkłady, na których są użyte te wanadany metali ciężkich, nie zachowują długo swej postaci początkowej. Użycie pięciotlenków wanadowych, pokrywających powierzchnię miążko sproszkowanego podłoża, jest również nie-

korzystne wobec ich wrażliwości na wysokie temperatury i przeciążenie, przyczem katalizatory w tej formie wymagają starannego nadzoru i trudno jest je przenosić bez uszkodzenia, w razie zaś użycia ich do wytwarzania kwasu siarkowego należy stosować konwertory specjalnego typu.

Katalizatory, zastosowane w sposobie niniejszym, nie mają wad powyższych, a mianowicie: są trwałe w temperaturach, dochodzących do 635°C ; posiadają w zastosowaniu do otrzymywania kwasu siarkowego wydajność, dochodzącą zazwyczaj przy normalnem obciążeniu do 98,5%; są tanie, ponieważ zawierają stosunkowo mały procent pięciotlenku wanadowego; można je przeciążać w dużym stopniu bez obawy zniszczenia i stosować w roli katalizatorów przez dłuższy czas do otrzymywania: kwasu siarkowego, kwasu benzoowego, aldehydu benzoowego, kwasu salicylowego i aldehydu oraz aldehydu mrówkowego i octowego. Katalizatory powyższe nie wymagają specjalnych konwertorów, są trwałe, dzięki czemu można je przenosić bez zniszczenia ich struktury, oraz nie są wrażliwe na zanieczyszczenia stykowe, zmniejszające szybko wydajność katalizatorów dotychczasowych, stosowanych do otrzymywania kwasu siarkowego.

Złożone związki o dużym ciężarze cząsteczkowym, użyte do przygotowywania katalizatorów, stosowanych w sposobie niniejszym, mogą być krystaloidami lub kolidami. W związkach tych może być obecny kwas borny, a pomimo to, katalizatory, otrzymane z tych związków, są bardzo dobre. Można również użyć wraz z wymienionymi związkami złożonymi inne kwasy słabe, jak np. kwas fosforowy, kwas wolframowy i kwas molibdenowy, tworzące, jak wiadomo, z wanadem i krzemianami hetero-wielokwasy i ich sole, jeżeli, oczywiście, ilość tych słabych kwasów w wymienionych związkach nie jest zbyt wielka. Można również użyć złożone związki wa-

nadowe, zawierające w każdej swej cząsteczce kwasy organiczne, jak np. kwas szczawiowy. Najlepiej nadają się do tego celu koloidy, ponieważ posiadają cząsteczki bardzo duże, wytwarzające doskonałe podłoże dla sproszkowanego mialka pięciotlenku wanadowego i pirowanadanów, powstających podczas reakcji chemicznej w tych dużych cząsteczkach koloidalnych. Wartościowość, w której wanad łączy się ze złożonymi cząsteczkami, posiada mniejsze znaczenie, jeżeli przynajmniej część wanadu jest w stanie utlenienia niższym od pięciowartościowego. Aktywność katalizatora podlega do pewnego stopnia wpływowi sposobu połączenia wanadu z wymienioną cząsteczką związku złożonego, przy czem ważne jest, aby w związkach złożonych nie były obecne inne grupy cząsteczek lub atomów, zmniejszające aktywność katalizatora. W związku złożonym muszą być jednak, stosownie do wynalazku, przynajmniej trzy różne pod względem chemicznym grupy cząsteczkowe. Osobliwą właściwością wynalazku jest to, iż wanad wciela się w związki o wysokiej cząsteczkowości w chwili ich powstawania, t. j. gdy składniki powstającego związku złożonego mają jeszcze postać płynu lub żelu. Zapomocą tego sposobu otrzymuje się katalizator o bardzo drobnej strukturze czyli ziarnistości, czego nie możnaby było osiągnąć zapomocą sposobów, używanych dotychczas, gdzie np. wanad wcielano w stałą masę katalizatora zapomocą wymiany zasadowej, opisanej w patencie angielskim Nr 8462 z r. 1914. Przekonano się, że słabe kwasy o charakterze dwoistym, czyli amfoterycznym, jak np. kwas cynowy, wodorotlenek glinowy, kwas chromu trójwartościowego i kwas ołowiowy skłonne są bardzo do łączenia się z hetero-wielokwasami. Niezawsze można określić, czy takie związki są związkami chemicznymi lub związkami koloidalno-chemicznymi, czy też są mieszaniną czysto fizyczną. Ponieważ

strona chemiczna złożonych związków wanadowych nie jest jeszcze całkowicie zbada-
dana, a ilość tych związków jest ogromna, więc można jedynie wymienić tutaj zasadnicze składniki kwasowe tych soli hetero-wielokwasów, nie ograniczając jednak zapomocą ścisłej formuły zakresu związków złożonych, objętych niniejszym wynalazkiem. Celem otrzymania wysoko-cząsteczkowych związków złożonych, zawierających wanad, bierze się najpierw mieszaninę roztworów, zawierających po jednym składniku chemicznym. Roztwory te mogą zawierać sole składników alkalicznych, ziem alkalicznych, ziem metalicznych np. chromu, glinu, cyrkonu lub metali ciężkich, lecz roztwory te mogą być również roztworami soli takich, jak np. amonowych, uranylowych i wanadylowych. Do roztworów tych dodaje się rozpuszczonego związku wanadowego. Jeżeli roztwory składników mogą rozpuścić chemicznie sproszkowany tlenek wanadowy, to wtedy dodaje się go do tych roztworów. Pożądany wysoko-cząsteczkowy związek chemiczny, zawierający wanad, ulega strąceniu sam przez się lub pod wpływem dodania wolnych kwasów, soli lub amonjaku. Nie należy jednak podczas dodawania wolnych kwasów przekroczyć punktu neutralnego w przypadkach użycia na początku reakcji krzemianów alkalicznych. W pewnych razach lepiej jest, gdy rozpuszczalne związki wanadowe oddziałują zapomocą dyfuzji na świeżo strącony żel. Nie jest konieczne, aby wanad utworzył jednorodny związek chemiczny z innymi składnikami wysoko-cząsteczkowego związku złożonego. Wanad można bowiem związać w każdy inny sposób, zależny przeważnie od warunków, w których pragniemy go strącić, chcąc otrzymać określony związek chemiczny, związek pochłaniający lub mieszaninę. Strącone osady koloidalne, mające budowę żelu, dają najlepsze katalizatory. Gdy przepłukany strącony osad

przyjął już sztywną budowę i gdy został wysuszony i ewentualnie potraktowany wodą, to wówczas wydzieliła się zeń tlenek wanadowy i pirowanadany zapomocą odpowiedniej przeróbki chemicznej tego osadu o dużych cząsteczkach i wtedy ciała te są w stanie bardzo rozproszonym i czynnym katalitycznie i połączone ze stałym czynnikiem rozcieńczającym, utworzonym przez bardzo porowaty szkielet soli o dużym ciężarze cząsteczkowym, przyczem te sole zawierają początkowo wanad czterolub pięciowartościowy, połączony chemicznie lub rozproszony jako ciecz w żelu. Jeżeli z tych związków złożonych o wysokim ciężarze gatunkowym, a w szczególności z żelów wydzielić pięciotlenek wanadowy i pirowanadany, to wtedy tworzą one prawdopodobnie rodzaj pochłaniającego roztworu stałego związku. Niemożliwe jest określić dokładnie, w jaki sposób łączą się poszczególne składniki katalizatora, wobec czego wynalazek niniejszy nie ogranicza się do powyższych wyjaśnień. Osady sproszkowanego pięciotlenku wanadowego i pirowanadów można wytwarzać zapomocą dodania np. rozpuszczalnych soli do roztworów, z których wydzielono wielokwasy lub ich sole oraz zapomocą potraktowania mocnymi kwasami płynnymi lub gazowymi w celu wydzielania pięciotlenku wanadowego i pirowanadanu. Wanad trój- i czterowartościowy, obecny w związkach złożonych, powinien być utleniony do stanu pięciowartościowego, wobec czego przeróbkę kwasową należy połączyć z przeróbką zapomocą utleniaczy, które mogą być płynne lub gazowe. Najlepiej jest potraktować żel zapomocą kwasów gazowych i gazowych czynników utleniających, ponieważ subtelna budowa wymienionych osadów i ich mikroskopijna porowatość zostaje zachowana, a otrzymane katalizatory są wytrzymalsze mechanicznie. Kwasy nie powinny wpływać redukcyjnie na pięciotlenek wanadowy.

Można np. użyć w tym celu kwas solny i trójtlenek siarki w stanie gazu lub cieczy. Po zmieszaniu SO_2 z nadmiarem czynników utleniających, jak np. powietrza, tlenu, ozonu i chloru, działa ono podobnie, jak mocny kwas i może być użyte zamiast niego. Można również użyć same nadkwasu. Sposób ten nazwać można sposobem prażenia, przyczem, w razie przeprowadzania go przy użyciu kwasów gazowych i utleniaczy, temperatura prażenia powinna wynosić od 400 do 500°C. W pewnych razach prażenie przeprowadza się w dwóch okresach, a mianowicie: najpierw w niższej temperaturze, np. 200°C, poczem otrzymaną masę ziarnistą traktuje się wodą, celem usunięcia soli rozpuszczalnych, a następnie — prażenie powtarza się w temperaturze od 400° do 500°C. To prażenie dwustopniowe można stosować w przypadku, gdy stracone krzemiany wanadowe są tak bogate w alkalja, iż stapiają się po bezpośrednim ogrzaniu do temperatury 400°C. Ilość pięciotlenku wanadowego, zawartego w takich katalizatorach, nie ogranicza się do swej granicy dolnej lub górnej. Przekonano się jednak, że katalizatory, zawierające mniej niż 15% wanadu w postaci pięciotlenku, są w stanie gotowym najlepszymi katalizatorami do utleniania dwutlenku siarki. Gdy ilość pięciotlenku wanadowego w wymienionych katalizatorach wzrasta, to proces katalityczny wskazuje tendencję do zmniejszania się.

Specjalną zaletą takich katalizatorów wanadowych jest to, iż można je rozcieńczyć rozmaitemi rozczynnikami, jak np. kwasem krzemowym, krzemianami, tytanianami lub cynianami.

Należy zaznaczyć, iż nie jest konieczne ograniczenie cząsteczek tych rozczynników do bardzo małych rozmiarów, jak to proponowano dotychczas. Chociaż związki wanadowe o małym ciężarze cząsteczkowym, jak np. sole alkaliczne kwasu wa-

nadowego, nie można użyć w roli katalizatorów bez rozczynników, to jednak znaleziono, że związki złożone, zawierające wanad, otrzymane stosownie do wynalazku i potraktowane przedwstępnie kwasami i czynnikami utleniającymi, są same przez się bardzo czynnymi katalizatorami, nawet w razie użycia ich bez rozczynników.

Jednym z rozczynników, który można użyć z katalizatorem niniejszym, jest ziemia okrzemkowa, którą można zastosować bez przedwstępnego mielenia w rozdrobnieniu, w jakim znajduje się w stanie surowym. W roli rozczynników można również użyć krypto-kryształowy kwas krzemowy, stosowany w Stanach Zjednoczonych i znany w handlu pod nazwą „Carra-ra Silica”, jak również chalcedon, znajduwany np. w stanie Missouri w Stanach Zjednoczonych i znany w handlu pod nazwą „Tripoli”, lub wreszcie pumeks. Z pomocą tych rozczynników można wytworzyć katalizatory wytrzymałe mechanicznie i zwiększyć ich topliwość. Rozczynniki te powinno się stosować w przypadku, gdy związki złożone o dużym ciężarze gatunkowym mają skłonność do spiekania się w temperaturach reakcji. W roli czynnika cementującego można użyć sole alkaliczne lub szkło wodne. Kształt katalizatora może być dowolny, a najlepiej, gdy ma postać cylindra o wysokości równej swej średnicy, ponieważ kształt ten przeciwstawia najmniejszy opór gazom.

Rozczynniki można uprzednio nasycić chemikaljami, nie zwiększającymi ich mocy katalitycznej, lecz hamującymi nieco aktywność katalizatora, co jest potrzebne w przypadku katalitycznego utleniania związków organicznych.

Osobliwą cechą katalizatorów powyższego rodzaju jest to, iż umożliwiają wprowadzanie metali niealkalicznych, jak np. soli metali ciężkich, w związek chemiczny lub mieszaninę. Sole takie wprowadza się w postaci rozpuszczalnych

związków złożonych, które zostają zniszczone następnie przez potraktowanie ich nadmiarem kwasu lub ciepła. Sole te mogą mieć postać rozpuszczalnych związków złożonych, amonjaku z miedzią, cyjanku ze srebrem, amonjaku z cynkiem i tym podobnych ciał, które to sole tworzą z pięciotlenkiem wanadowym, wydzielonym następnie po potraktowaniu związków złożonych kwasami i utleniaczami, stosownie do użytej proporcji, wanadany metali ciężkich, które wciela się następnie, jako pirowanadany, w stanie mialko sproszkowanym, w szkielet katalizatora. Pirowanadany miedzi i srebra w stanie sproszkowanym dają podczas otrzymywania kwasu siarkowego większą przemianę, aniżeli zwykłe wanadany srebra lub miedzi i to nawet wtedy, gdy te wanady osadzone są na porowatym podkładzie, np. azbeście.

Z tej właśnie przyczyny, wynalazek niniejszy obejmuje nie tylko sproszkowany kwas wanadowy i pirowanadany otrzymane, lecz również piro-sole kwasu wanadowego, różne od soli alkalicznych, otrzymane w sposób, opisany poprzednio.

Należy zaznaczyć, że katalizatory niniejsze nie są wrażliwe na zanieczyszczenia kontaktowe, szkodliwe lub niszczące względem katalizatorów platynowych. Katalizatory wanadowe można użyć do utleniania gazów spalinowych, po uprzednim ich odpyleniu. Zanieczyszczenia stykowe, jak np. arsen, chlor, fluor, selen i rtęć nie szkodzą omawianym katalizatorom, które, w razie użycia ich do otrzymywania kwasu siarkowego, dorównują pod każdym względem najlepszej masie platynowej. Sprawność działania mas stykowych jest wówczas taka, iż można zapomocą nich otrzymać SO_3 , osiągając wydajność, dochodzącą do 97% i 98% w razie użycia konwerterów Grillo, zaopatrzonych w urządzenie, mieszające dobrze gazy i przy dobrym rozdziale temperatur. Masy stykowe opierają się temperaturom, dochodzącym do 635°C,

przyczem znaleziono, że pył kominowy, zawierający żelazo, powinien być usunięty z gazów, podlegających przeróbce katalitycznej, jeszcze przed zetknięciem się ich z masą stykową. Czynność ta jest zasadniczą cechą utleniania katalitycznego, a w szczególności utleniania ciał organicznych, ponieważ zapobiega uszkodzeniu masy katalitycznej i utrzymuje jej wydajność przez dłuższy okres czasu. Sposób niniejszy wyjaśniony jest zapomocą poniższych przykładów, które jednak nie ograniczają wynalazku.

Przykład I. 64 g kwasu wanadowego w postaci soli potasowej rozpuszcza się w litrze wody i roztwór ten ogrzewa do punktu wrzenia, poczem przepuszcza się przez szybki strumień SO_2 , aż do chwili zmienienia barwy roztworu na indygowo niebieską. Nadmiar SO_2 usuwa się przez gotowanie. Do otrzymanego roztworu dodaje się, bez uprzedniego przefiltrowywania, 50%-owego roztworu potażu żrącego, aż do chwili, gdy mocno alkaliczny roztwór ten przybierze zabarwienie brunatnokawowe.

1 500 g krzemianu potasowego o 30° Bé rozcieńcza się 8 litrami wody i dodaje 40 g boranu potasowego. Otrzymany roztwór boranu potasowego, tworzącego szkło wodne, miesza się z poprzednio przygotowanym roztworem wanadydu potasowego. Zmieszany roztwór można następnie ogrzać do temperatury od 60 do 80°C, lecz nie jest to konieczne i dodaje się do niego 10%-owego kwasu siarkowego aż do chwili, gdy cała masa zaczyna przybierać postać żelu. Jeżeli przerwać dodawanie kwasu siarkowego w chwili, gdy roztwór wykazuje jeszcze słabą reakcję alkaliczną, to otrzymany związek jest krzemianem, zawierającym związek wanadylowo-borowy typu zeolitowego i jeżeli ten zeolit wanadylowy wypłókać, wysuszyć i nawodnić, to osiąga on zdolność do wymienienia swego alkaliju na inne zasady (wanadylu

nie można wymienić na inną zasadę). Gdy natomiast dodawać nadal kwas aż do chwili, gdy żel zaczyna wykazywać reakcję obojętną, to wtedy otrzymuje się mieszaninę krzemianu nieokreślonego składu, niewykazującą zdolności do wymiany zasadowej. W obydwóch przypadkach otrzymany ciemny żel wyciska się i przecedza zapomocą pięciu litrów wody, poczem żel wyciska się dokładnie i suszy w temperaturze około 100°C. Otrzymaną suchą masę rozdrabnia się na bryłki o żądanej wielkości, które po wysuszeniu przemycza się gorącą wodą i suszy ponownie. Utlenianie wanadylu przeprowadza się w sposób następujący: otrzymane bryłki katalizatora opryskuje się aż do całkowitego zwilżenia kwasem siarkowym, a następnie traktuje je wodą utlenioną, aż do chwili zmiany zabarwienia na cytrynowo-żółte lub pomarańczowe. Utlenione bryłki płóczy się wodą i suszy w 300°C, poczem są one już gotowe do użytku. Jeżeli nawodnioną masę potraktować w temperaturze od 400 do 500°C gazami spalinowymi, zawierającymi 7% SO_2 aż do chwili zmienienia przez nią barwy na żółtą bez dalszych zmian, to małe bryłki stają się twardsze. Zamiast gazów spalinowych można do tegoż celu użyć SO_3 i powietrza lub mieszaninę kwasu HCl z powietrzem. Chcąc otrzymywać kwas siarkowy, wypełnia się rurkę o średnicy 1 cala 300 cm³ wymienionych bryłek i ogrzewa ją do temperatury przeciętnej 450°C, poczem przepuszcza się przez rurkę 150 l na godzinę 7% gazu spalinowego, mogącego również zawierać arsen lub chlor, osiągając przemianę SO_2 na SO_3 , wynoszącą od 96 do 97,2%. Powyższą masę stykową można zmienić, dodając do roztworu krzemianu złożonego lub żelu ziemi okrzemkową w bryłkach dowolnych rozmiarów. Zamiast ziemi okrzemkowej można użyć sproszkowane krzemiany naturalne, jak np. „Tripoli” lub „Carrara Silica”, które to rozczynniki są wolne od

żelaza, a ilość ich można zmieniać w szerokich granicach. Do maksymalnej ilości praktycznej rozczywnika dochodzi się z chwilą, gdy objętość żelu równa się widocznej objętości rozczywnika. Te rozcieńczone masy traktuje się tak samo jak nierozcieńczone. Żel świeżo strącony miesza się z grubym lub proszkowatym rozczywnikiem zapomocą ugniatania lub wałkowania, poczem tę mieszaninę jeszcze wilgotną sprasowuje się na placek i rozdrabnia na kawałki albo też z tej wilgotnej jeszcze mieszaniny formuje się sposobem mechanicznym kulki stykowe. Te masy rozcieńczone zapomocą minerałów suszy się i praży zupełnie tak samo, jak masy nierozcieńczone zapomocą minerałów.

Mineralne ciała podkładowe można używać w postaci bryłek wielkości np. grochu, które miesza się z żelem i suszy. Podczas otrzymywania kwasu benzoesowego i aldehydu benzoesowego, masę wlewa się do rurek stalowych o małej średnicy, zanurzonych w kąpeli metalowej lub solnej o temperaturze 350 do 430° C. Jeżeli następnie przepuszczać ponad powyższym katalizatorem odpowiednie ilości toluenu i powietrza, celem wytworzenia aldehydu benzoesowego i kwasu benzoesowego, to otrzymuje się te produkty w dużej ilości, a gazy odlotowe są zasadniczo wolne od CO₂. Podczas przeprowadzania powyższej czynności baczyć należy na to, by mieszanina gazowa, wprowadzana w zetknięcie z katalizatorem, była wolna od pyłu kamiennego, zawierającego żelazo. Należy zaznaczyć jeszcze, że bryłki stykowe, posiadające zdolność do wymiany zasadowej, można potraktować przed użyciem, np. roztworami siarczanu miedzi lub srebra, otrzymując wówczas masy wanadyłowe, zawierające miedź lub srebro i odznaczające się dużą trwałością w wysokich temperaturach.

Przykład II. 22 g meta-wanadanu amonowego dodaje się do roztworu 100 g po-

tasowego szkła wodnego o 38° Bé w 800 cm³ wody i ogrzewa się mieszaninę do 80—90°C. W 20 g wody rozpuszcza się 1,5 g siarczanu srebra i dodaje się wody amonjalkalnej, aż do chwili otrzymania czystego roztworu amonowego siarczanu srebra. Roztwór ten dodaje się następnie do przygotowanego poprzednio roztworu wanadowego szkła wodnego, poczem dodaje się jeszcze małą ilość kwasu siarkawego aż do chwili wykazania przez mieszaninę reakcji obojętnej. Roztwór gotuje się następnie i dodaje doń wody amonjalkalnej, aż do chwili, gdy mieszanina przyjmuje postać żelu. Po upływie 48 godz żel oddziela się od cieczy drogą wyciskania i miesza go z 400 g sproszkowanego lub rozdrobnionego „Carrara Silica” i suszy. Otrzymaną masę ciastowatą rozdrabnia się na kawałki i ogrzewa do 450° w przeciągu 8 godz w strumieniu gazowego SO₃. Otrzymane bryłki płóce się gorącą wodą, a następnie suszy, otrzymując produkt gotowy do użytku. Jeżeli tę masę wystawić na działanie 7% gazów spalinowych w warunkach, wyłuszczonej w przykładzie I, to następuje przemiana SO₂ w SO₃, wynosząca 98,5%, a mianowicie wyższa od otrzymywanej zapomocą wanadanu srebra na azbeście lub zapomocą kwasu wanadowego. Katalizator niniejszy można również użyć z powodzeniem do otrzymywania aldehydu mrówkowego z alkoholu metylowego, przyczem utlenianie rozpoczyna się znacznie poniżej czerwonego żaru, dając wydajność, dochodzącą do 80% i wyżej.

Przykład III. Z 16 g kwasu wanadowego wytwarza się zawiesinę w 20 g kwasu siarkowego i 250 g wody i zawiesinę tę ogrzewa się do punktu wrzenia, przepuszczając przez nią szybki strumień SO₂, aż do chwili zmiany zabarwienia na ciemnoniebieskie.

550 g szkła wodnego o 39° Bé rozcieńcza się dwoma litrami wody.

Z 10 g pięciotlenku wanadowego two-

rzy się zawieszinę w 12 g kwasu siarkowego, rozcieńczonego 50 g wody i zawieszinę tę ogrzewa się do punktu wrzenia, przepuszczając przez nią szybki strumień SO_2 aż do chwili otrzymania niebieskiego roztworu, do którego dodaje się następnie 30% KOH , aż do chwili wykazania przez roztwór o ciemno-brunatnym zabarwieniu reakcji wyraźnie alkalicznej. Roztwór ten miesza się następnie z podanym powyżej roztworem szkła wodnego, a do otrzymanej mieszaniny dodaje się wskazany poprzednio roztwór siarczanu wanadylowego w ilości takiej, aby stracić ciemny żel. Jeżeli żel ten zachować w stanie alkalicznym, to otrzymuje się zeolit wanadylowy. Otrzymany żel odcedza się i wyciska, suszy i traktuje wrzącą wodą aż do chwili osiągnięcia przez bryłki wyglądu szklistego. Masę tę płóczy się i suszy, a następnie zwilża całkowicie mieszaniną 3% H_2O_2 z 10% kwasem siarkowym. Przeróbkę tę przeprowadza się aż do chwili otrzymania zabarwienia żółto-czerwonego. Otrzymaną masę suszy się w 300°C , otrzymując produkt, gotowy do użytku. Zamiast traktować bryłki masy zapomocą ciekłego kwasu, można ogrzewać je w strumieniu SO_2 i powietrza w temperaturze 450° aż do chwili, gdy zabarwienie staje się niezmiennie. W roli rozczylnika można dodać ziemi okrzemkowej „Tripoli” lub sproszkowanych mialko krzemianów, zawierających wapń lub glin. Otrzymana masa wraz lub bez rozczylników krzemowych, czyli podkładów, jest doskonałym katalizatorem, potrzebnym do otrzymywania kwasu siarkowego sposobem stykowym lub do otrzymywania kwasu benzoesowego lub aldehydu benzoesowego, przyczem, w celu wytworzenia trójtlenku siarki i bezwodnika kwasu ftalowego, należy te katalizatory użyć w sposób wskazany w przykładzie I.

Przykład IV. 318 części potasowego szkła wodnego o 38°Bé rozcieńcza się 1300 częściami wody i ogrzewa do 40° —

50°C , poczem, skłócając istnie, małemi porcjami dodaje się 60 części sproszkowanego mialko czystego kwasu wanadowego. Po dodaniu ostatniej części tego kwasu roztwór krzepnie, tworząc żel, który miesza się celem uczynienia zeń gęstego płynu, poczem przez płyn ten przepuszcza się SO_2 aż do chwili zabarwienia tego płynu na kolor szary i niebieski. Żel ten utrzymuje się w stanie cieplem, a po upływie 48 godzin wyciska się zeń nadmiar cieczy i płóczy wodą. Zarówno żel, jak i pozostała ciecz wykazują względem lakmusu słabą reakcję alkaliczną albo obojętną. Żel suszy się następnie w temperaturze około 80°C , a otrzymaną suchą masę rozdrabnia się na kawałki i traktuje gorącą wodą aż bryłki osiągną szklisty wygląd.

Bryłki te można prażyć przy udziale kwasu nadsiarkowego lub SO_2 i powietrza w 450°C . Masę można również rozcieńczyć sproszkowaną ziemią okrzemkową, dodając ją do rozcieńczonego szkła wodnego w ilości 100 części ziemi okrzemkowej na wzmiankowaną powyżej ilość rozcieńczonego szkła wodnego. Po strąceniu się żelu, dodaje się jeszcze tyle ziemi okrzemkowej, aby otrzymać wilgotny proszek, który można sprasowywać na kulki, prażone następnie zapomocą gazowego SO_2 w $400 - 500^\circ\text{C}$ i przemyna gorącą wodą, a następnie suszy. Katalizator, otrzymany w sposób powyższy, bez względu na to, czy jest rozcieńczony ziemią okrzemkową, czy nie, jest doskonałym katalizatorem do wyrobu kwasu siarkowego. Zapomocą 250 cm^3 nierozcieńczonego katalizatora można przetworzyć 97% lub więcej SO_2 w SO_3 , jeżeli ponad tym katalizatorem przepływa w średniej temperaturze 460°C 150 litrów 7% gazu palnikowego na godzinę.

Przykład V. 1200 części szkła wodnego rozcieńcza się 7000 częściami wody, a 225 części alunu potasowego rozpuszcza się w 3000 częściami wody.

Oba roztwory powyższe miesza się ze sobą w temperaturze 50 — 60°C i strąca żel, który wyciska się i płóczy.

Z żelu tego tworzy się w wodzie gęstą zawiesinę i rozpuszcza w nim 50 g wanadynu potasowego lub mieszaniny wanadu potasowego z wanadynem potasowym, przyczem miesza przez 48 godzin, celem osiągnięcia dobrej dyfuzji. Otrzymany żel, nasycony roztworem soli wanadowej, wyciska się ponownie i suszy, a osuszoną masę rozdrabnia na bryłki i wrzuca do wrzącej wody, z której wyjmuje się je po upływie 10 min. Otrzymane bryłki płóczy się zimną wodą i suszy w temperaturze 80°C, a następnie spryskuje wodą utlenioną i kwasem siarkowym. Bryłki przyjmują wówczas zabarwienie żółte i po osuszeniu stają się doskonałym katalizatorem, potrzebnym do otrzymywania kwasu siarkowego. Jeżeli ponad tym katalizatorem przepuszczać 7% gaz spalinowy, mogący zawierać ślady fluoru, chloru, arsenu lub innych zanieczyszczeń szkodliwych dla katalizatora platynowego w przeciętnej temperaturze 450° i ze zwykłą szybkością, to wtedy przemiana SO_2 w SO_3 przewyższa 96%.

Bryłki katalityczne, otrzymane po pierwszym wysuszeniu masy, można potraktować rozcieńczonymi roztworami azotanu srebra, siarczanu miedzi lub octanu cynku, celem wytworzenia wanadynów lub wanadanów i wanadynów tych metali w szkielecie, będącym złożonym krzemianem glinowym o wysokim ciężarze cząsteczkowym. Po wysuszeniu tych bryłek, po traktowaniu ich wrzącą wodą i zakwaszeniu, otrzymuje się również dobry katalizator, nadający się najlepiej do otrzymywania kwasu siarkowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania katalizatora, znamienny tem, że wanad, będący przynaj-

mniej częściowo w stanie utlenienia niższym od pięciowartościowego wanadu, łączy się przynajmniej z dwoma innymi, różnymi pod względem chemicznym rozpuszczonymi lub galaretowatymi związkami, poczem tej mieszaninie lub temu związkowi chemicznemu nadaje się postać masy stałej, składającej się z dużych cząsteczek i wydziela z niej sproszkowany miążko pięciotlenek wanadowy i pirowanadany.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizator zawiera rozczynnik krzemowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że czterotlenek wanadu łączy się z roztworem krzemianu w celu wytworzenia związku, składającego się z dużych cząsteczek i odznaczającego się reakcją alkaliczną lub obojętną.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że krzemian rozpuszczalny łączy się z czterowartościowym i pięciowartościowym tlenkiem wanadowym w celu wytworzenia związku, składającego się z dużych cząsteczek i odznaczającego się reakcją alkaliczną lub obojętną.

5. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że słabe kwasy, oprócz kwasu krzemowego, łączy się z roztworami krzemianu i czterowartościowego wanadanu z dodatkiem lub bez wanadanu pięciowartościowego w celu otrzymania związku o wysokim ciężarze cząsteczkowym.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że do związków o wysokim ciężarze cząsteczkowym wprowadza się metale niealkaliczne.

7. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że skrzepnięty związek złożony, zawierający wanad czterowartościowy z dodatkiem lub bez wanadanu pięciowartościowego, poddaje się działaniu wody.

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że skrzepnięty związek złożony, zawierający wanad czterowartościowy z dodatkiem lub bez wanadu pięciowartościowego,

wego poddaje się działaniu nadmiaru kwasu i utleniacza, przez co wydziela się pięciotlenek wanadowy i pirowanadany.

9. Sposób utleniania związków nieorganicznych przy udziale katalizatora według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że mieszanina gazowa pary związku nieorganicznego, w szczególności dwutlenku siarki z gazami, zawierającymi tlen, winna być wolna od wilgoci i pyłu kominowego, lecz może zawierać ciała szkodliwe dla katalizatorów platynowych.

10. Sposób katalitycznego utleniania

ciał organicznych w stanie pary z wyjątkiem naftaliny przy udziale katalizatora według zastrz. 1 — 8, znamienny tem, że ogrzaną mieszaninę gazową, zawierającą tlen i parę ciała organicznego, wprowadza się w zetknięcie w wysokiej temperaturze z katalizatorem zawierającym wanad po usunięciu z niej związków żelaza.

Monsanto Chemical Works.

Zastępca: M. Brokman,
rzecznik patentowy.

