

Warszawa, 25 kwietnia 1939 r.

URZĄD PATENTOWY



Boj 11/08

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 28091.

Kl. 12 g, 4/01.

MKP Boj 11/08

The American Platinum Works
(New Jersey, Newark, Stany Zjednoczone Ameryki).

Katalizator platynowy oraz sposób jego wytwarzania.

Zgłoszono 19 marca 1936 r.

Udzielono 25 lutego 1939 r.

Pierwszeństwo: 20 marca 1935 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Liczne sposoby wytwarzania katalizatorów platynowych do utleniania dwutlenku siarki można podzielić zasadniczo na dwie grupy:

1. Platynę osadza się na nośnikach o możliwie ściśle i gładkiej powierzchni, ewentualnie można jeszcze pory nośnika zamknąć przez specjalne zabiegi. Na takich nośnikach wytwarza się następnie błyszczące, mniej lub bardziej zwarte warstwy metalowe z platyny, podobne do powłok platynowych wytwarzanych w ceramicie. Sposoby takie opisane są w patentach niemieckich nr nr 267 868, 119 279, 188 503, 218 725, 140 353.

2. Platynę osadza się na nośnikach o możliwie dużej powierzchni, mianowicie na materiale porowatym, którego porowatość ewentualnie zwiększa się jeszcze podczas wytwarzania katalizatora. Wytwarza się w ten sposób katalizatory o dużej powierzchni, które posiadają platynę nie tylko na samej powierzchni, lecz w całej masie. Sposoby takie opisane są w patentach niemieckich nr nr 4 566, 113 705, 131 871, 256 962, a zwłaszcza 102 244 i 128 554.

Katalizatory platynowe, należące do pierwszej z wymienionych grup, wyszły całkowicie z użycia; procesy techniczne, prowadzone w obecności tych katalizato-

rów, zużywały stosunkowo duże ilości platyny; katalizatory były bardzo wrażliwe na działanie arsenu i po zatruciu z trudem ulegały regeneracji. Katalizatory o dużej powierzchni, należące do drugiej ze wymienionych grup są stosowane do dziś w przemyśle; zwłaszcza skutecznymi okazały się katalizatory, w których jako nośnik zastosowano azbest oraz siarczan magnezu (masy Grillo-Schroedera). Takie nośniki posiadają bez porównania większą powierzchnię, niż nośniki należące do pierwszej z wymienionych poprzednio grup. Przez rozproszanie metalu kontaktowego (platyny) w postaci bardziej rozproszonej dzięki takiemu nośnikowi możliwe było zmniejszenie ilości platyny, stosowanej na jednostkę objętości nośnika, do stosunkowo małych ilości platyny (np. 0,3% Pt w masach Grillo-Schroedera), przy czym zdolność katalityczna masy nie zmniejszała się. Ponadto okazało się, że takie masy katalityczne są mniej wrażliwe na zatrucie arsenem od katalizatorów pierwszej z wymienionych powyżej grup. Masy Grillo-Schroedera są jeszcze mniej wrażliwe na zatrucie arsenem, niż masy azbestowe, a ponadto dają się w przypadku zatrucia arsenem jeszcze łatwiej regenerować od katalizatorów podanej wyżej pierwszej grupy.

Dodawanie do porowatych nośników platyny żelu krzemionkowego jest również rzeczą znaną. Żel ten otrzymuje się przez traktowanie roztworów krzemianów potasowców kwasami mineralnymi, a wytworzony uwodniony żel uwalnia się przez dyfuzję od soli wytworzonych przy wytrącaniu żelu, po czym suszy się go w próżni w niskich temperaturach i odwadnia.

Tak uwolniony od soli, odwodniony i wysuszony żel krzemionkowy zachowuje prawie taką samą strukturę, jaką przybiera on przy wytrąceniu kwasu krzemowego. Pory żelu krzemionkowego mają wymiary ultramikroskopowe (około 5 μ); wielkość

porów żelu krzemionkowego waha się tylko w pewnych stosunkowo małych granicach w zależności od temperatury wody, używanej do przemycania soli ze świeżo wytrąconego żelu). Pod względem aktywności żel krzemionkowy przewyższa wszystkie dotychczas znane porowate masy nośnikowe. Opierając się na tym oraz na doświadczeniach z wymienionymi dawno znanymi nośnikami przypuszczano, że za pomocą żelu krzemionkowego uda się wytwarzanie katalizatorów platynowych, pozwalających na przeprowadzanie procesu utlenienia SO_2 przy otrzymywaniu kwasu siarkowego z najmniejszymi ilościami platyny. W takich masach katalitycznych zmniejszono zawartość platyny do 0,125% Pt, a nawet do 0,07% (w procentach wagowych). Próby na skalę przemysłową z tymi ubogimi w platynę masami kontaktowymi o wielkiej porowatości wykazały, iż przy niedużych szybkościach przepływu gazów wydajność katalityczna jest prawie równa wydajności osiąganey przy zastosowaniu znanych porowatych mas kontaktowych (z azbestem względnie siarczanem magnezu); przy dużych szybkościach przepływu gazu wydajność szybko i znacznie maleje. To znaczy, że katalizatory krzemionkowe z małymi i bardzo małymi zawartościami platyny nie posiadają pożądanej wydajności katalitycznej; z tego też powodu nie znajdują one prawie żadnego zastosowania w przemyśle.

Doświadczenia z nośnikami katalizatorów w rodzaju żelu krzemionkowego, o dużej powierzchni i małej zawartości platyny i nadzwyczaj dużej aktywności katalitycznej, wykazały nadszpiezanie, że katalityczną aktywność platyny, osadzonej w stanie rozcieńczonym i bardzo drobno rozproszonym, można jeszcze zwiększyć przez następne dodanie takich substancji, które w danej reakcji działają również katalitycznie, choć w stopniu znacznie mniejszym, niż sama platyna, przy czym pla-

tyna nie ulega zatruciu arsenem oraz podobnymi związkami, znanymi jako trucizny platyny, lecz, przeciwnie, trucizny te działają na platynę aktywująco, o ile one same posiadają słabe lub bardzo słabe działanie katalityczne.

Próby powyższe wykazały ponadto, że odporność platyny na działanie związków arsenowych i tym podobnych trucizn oraz aktywacja platyny, zwłaszcza za pomocą najsilniej działających aktywatorów, szczególnie opisanych w dalszym ciągu opisu, są zależne od czynników następujących.

1. Platyna metaliczna masy kontaktowej (a zatem właściwy katalizator) musi być osadzana tylko na nośnikach o największej aktywności kapilarnej. Stopień rozdrobnienia metalu katalitycznego (platyny) zależy wyłącznie od rodzaju obranego nośnika.

2. Substancje aktywujące muszą być wprowadzane do nośników o dużej aktywności kapilarnej względnie wprowadzane lub nakładane luźno już po osadzeniu platyny.

3. Substancje stosowane jako aktywatory nie mogą być nośnikami platyny, substancje aktywujące nie mogą zatem zawierać platyny w stanie wolnym (platyny gąbczastej, czerni platynowej i t. d.) albo takich związków platyny, z których przy użyciu mas katalitycznych mogłaby wydzielić się platyna w postaci metalicznej. Substancje używane jako aktywatory nie mogą w żadnym przypadku zwiększać powierzchni metalu katalitycznego (platyny).

W tych warunkach osiąga się aktywację tylko w razie użycia ziemi okrzemkowej i nośników takich, które podobne są do żelu krzemionkowego albo są do niego zbliżone, np. pianki morskiej, posiadających zatem dużą zawartość kwasu krzemowego i jednocześnie dużą aktywność kapilarną, a mianowicie aktywność kapilarną

większą od aktywności zwykle stosowanych porowatych nośników takich, jak pumeks, ziemia okrzemkowa, celit (amerykańska ziemia diatomowa), porcelana, szamota, azbest, siarczan magnezu i t. d. Żel krzemionkowy i pianka morska mogą być stosowane oddzielnie lub w mieszaninie albo razem z ziemią okrzemkową lub celitem. Im bardziej zbliżony jest nośnik do czystego żelu krzemionkowego (to znaczy składa się z samego żelu krzemionkowego, pianki morskiej lub mieszaniny tychże), tym skuteczniejsze jest działanie katalizatorów, przy czym z żelu krzemionkowego o średniej wielkości porów otrzymuje się najlepsze masy kontaktowe.

Platyna metaliczna, osadzona i utrwalona (czern lub gąbka) na tych nośnikach o porach ultramikroskopowych, wykazuje na ogół w warunkach wyżej wymienionych doskonałą skuteczność działania niezależnie od sposobu zastosowanego do wytwarzania osadu platyny i utrwalania platyny. Zwłaszcza okazało się, iż te aktywowane katalizatory z żelu krzemionkowego, do którego dodano związków platyny, wydzielających platynę metaliczną przed odwodnieniem żelu, albo takie, na których platynę osadza się w postaci związku nierozpuszczalnego, np. siarczku platyny, i następnie zamienia się przez suszenie i ogrzewanie na powietrzu na metal (gąbkę względnie czern), wykazują po dodaniu aktywatorów mniejszy wzrost chemicznej aktywności, niż katalizatory, w których nośnik został przed platynowaniem odwodniony i platyna osadzona następnie bezpośrednio. Przytoczone najpierw związki pod względem skuteczności działania nie ustępują jednak ostatnio wymienionym, ponieważ krzywe wydajności pierwszych z wymienionych katalizatorów przebiegają stromo poniżej tego zakresu temperatur, w którym występuje największa wydajność, tak iż w tym przypadku otrzymuje się również możliwe największe wydajności. Sku-

teczność aktywowanych katalizatorów nie zmniejsza się, jeżeli platyna zostanie osadzona tylko wewnątrz porów warstwy powierzchniowej ziarn żelu krzemionkowego lub pianki morskiej i następnie utrwalona, a nie w całej masie nośnika. Jeżeli do wytwarzania nośników platynowanych stosuje się całkowicie odwodniony żel krzemionkowy, dowolnie otrzymany, wówczas najlepiej jest, jak stwierdzono, wprowadzić do odwodnionego żelu krzemionkowego platynę w taki sposób, iż suchy żel nasycy się roztworem kwasu chloroplatynowego ($H_2 PtCl_6 \cdot aq$, zawierający 38 — 40% Pt).

Można również stosować do tego celu rozpuszczalne sole tego kwasu, np. $Na_2 PtCl_6$, albo inne rozpuszczalne sole platyny, np. platynocyjanki baru, cis-azotyn dwuanionoplatynowy $(NO_2)_2 Pt (NH_3)_2$ zawierający 60,6% Pt, albo — w pewnych warunkach — trudniej rozpuszczalne sole, np. $(NH_4)_2 PtCl_6$ lub $K_2 PtCl_6$. Jeżeli w procesie platynowania, t. j. przy rozkładzie związku platynowego, wprowadzonego do nośnika, tworzą się obok czerni platynowej również chlorki potasowców, tlenek baru i t. d., należy te ostatnio wymienione związki dokładnie wypłukać, zanim nośnik platynowany zostanie potraktowany aktywatorem. Kwas chloroplatynowodorowy rozpuszcza się najlepiej w alkoholu albo w mieszaninach alkoholu z wodą, przy czym najlepiej jest stosować takie mieszaniny wody i alkoholu, których napięcie powierzchniowe zostaje zmniejszone przez dodanie alkoholu (np. dodatek 10% alkoholu etylowego powoduje spadek napięcia powierzchniowego wody o 39%, dodatek 1% alkoholu amylowego — spadek napięcia powierzchniowego o 47%). Platynowanie odwodnionego żelu krzemionkowego można uskutecznić małymi ilościami roztworu, jeśli najpierw do pewnej części, np. do połowy, suchego żelu krzemionkowego doda się cały roztwór, zagęszczo-

ny do takiej objętości, aby otrzymana masa była umiarkowanie zwilżona, a następnie do tej umiarkowanie zwilżonej masy doda się resztę suchego żelu krzemionkowego stale mieszając. W ten sposób otrzymuje się równomiernie zwilżony żel, który podczas platynowania tworzy mało grudek. Żele krzemionkowe, napełnione chlorkiem platyny, suszy się albo pod zwykłym ciśnieniem atmosferycznym, albo w próżni, rozpoczynając suszenie w temperaturze 60°C i pod koniec suszenia podwyższając temperaturę do 100°C. Suchy żel ogrzewa się wreszcie do 450 — 600°C, ażeby spowodować dysocjację chlorku platyny i wydzielić platynę. Jeżeli katalizator wytwarza się z roztworów żelu krzemionkowego albo z częściowo odwodnionego żelu krzemionkowego, wówczas należy je przy platynowaniu traktować możliwie stężonymi roztworami chlorku platyny. Roztwór chlorku platyny miesza się z jedną z tych postaci żelu krzemionkowego i odwadnia tę mieszaninę przez ogrzewanie w próżni albo na powietrzu. Podobnie postępuje się przy platynowaniu mieszanin żelu krzemionkowego z ziemią okrzemkową, celitem i t. d., tak samo przy użyciu pianki morskiej i mieszanin pianki morskiej z żelami krzemionkowymi. Piankę morską stosuje się najkorzystniej w postaci małych kawałków (średnica 3 — 10 mm), które otrzymuje się najlepiej z naturalnych brył pianki morskiej w ten sposób, iż ogrzewa się je przez krótki czas do 700° — 1 000°C i następnie rozbija. Jeśli bryłki pianki morskiej wytwarza się przez prasowanie proszku (sproszkowaną piankę morską należy przed prasowaniem wygotować w celu oczyszczenia z kwasem solnym), to prasowanym bryłkom nadaje się większą wytrzymałość przez ogrzewanie ich przez krótki czas do temperatury 700° — 1 000°C przed platynowaniem. Dodatek kaolinu lub podobnych substancji pogarsza właściwości pianki morskiej jako nośnika katalizatora.

Takie dodatki zmniejszają znacznie aktywną powierzchnię nośnika, a przy użyciu większych dodatków aktywacja jest w ogóle niemożliwa. Podobnie szkodliwie działają takie dodatki również i na żel krzemionkowy. Najodpowiedniejsze mieszanki nośnika, złożonego z żelu krzemionkowego i pianki morskiej, otrzymuje się, gdy bryłki pianki morskiej wprowadza się do szkła wodnego, wytrąca kwas krzemowy znanym sposobem (kwasem) i wymywa się z masy żelu sole potasowcowe otrzymując żel krzemionkowy o średniej wielkości porów.

Aktywację platyny uskutecznia się w nośnikach lub mieszaninach nośników przez następne dodawanie substancji takich, które w procesie utlenienia dwutlenku siarki działają katalitycznie. Ponieważ, jak wiadomo, wszystkie tlenki metali grup 4 do 8 układu okresowego i ich mieszaniny oraz siarczany metali grup 1 — 3 są słabymi katalizatorami przy utlenianiu dwutlenku siarki i są trwałe w wyższych temperaturach, a mianowicie, zwykle w temperaturze około 500°C (w tej temperaturze możliwe są tylko małe wydajności), więc do aktywacji platyny nadaje się, jak się okazało, każdy z tych słabych katalizatorów.

Najlepsze wyniki osiąga się zwłaszcza z następującymi tlenkami lub siarczanami albo mieszaninami tych substancji: tlenkami arsenu, wanadu, chromu, cyrkonu, cyny, żelaza lub siarczanem magnezu. Tlenki żelaza są najlepszymi aktywatorami platyny do tego celu. Siarczany wymienionych metali działają tak samo jak tlenki. Tlenki arsenu, które są znane jako trujący katalizatorów platynowych, działają w katalizatorach według wynalazku jako aktywatory o średniej mocy. Fakt, iż tlenki arsenu oraz inne trujące katalizatorów platynowych nie zmniejszają katalitycznej aktywności platyny, lecz jeszcze ją zwiększają, tłumaczyć można tym, że tlenki arsenu

oraz inne substancje aktywujące w katalizatorach według wynalazku osadzają się prawie wyłącznie na powierzchniowej warstwie nośnika, a nie wnikają prawie wcale do ultramikroskopowych porów nośnika, zawierających platynę (jak wiadomo, do porów o średnicy około 5 μ wnikają tylko najmniejsze cząsteczki). Przy platynowaniu nośników aktywatory wprowadza się (najlepiej) w postaci drobno sproszkowanych tlenków, zawiesin tlenków, roztworów soli, które przy ogrzewaniu wytwarzają tlenki, lub tlenków zmieszanych z solami albo soli działających aktywująco. Można również osadzić aktywatory na nośnikach i sproszkować je następnie lub osadzić na nośnikach już sproszkowanych. Otrzymane proszki rozpyla się na platynowanym żelu krzemionkowym albo żel zrasza się zawiesiną tych proszków. Najlepiej jest stosować wodne lub alkoholowe roztwory lub zawiesiny. Zwykle wystarczy dodać 1% aktywatora (licząc na wagę platynowanego nośnika), aby osiągnąć najlepsze wyniki, lecz ilości aktywatora dodanego lub nałożonego na platynowany nośnik można zmieniać w szerokich granicach, aż do mechanicznego nasycenia platynowanego nośnika substancjami aktywującymi, nie zmieniając przez to skuteczności działania katalizatorów.

Najlepsze wyniki aktywacji osiąga się przy zawartościach platyny od 0,01 do 0,50% Pt (licząc na wagę platynowanego nośnika). Przy bardzo małych ciężarach właściwych pozornych nośnika stosuje się większe zawartości platyny, przy większych ciężarach właściwych pozornych — mniejsze zawartości platyny. Stosując od 0,10 do 0,15% Pt przy użyciu nośników z żelu krzemionkowego o średniej wielkości porów oraz najlepszych aktywatorów można osiągnąć aktywności, jakie otrzymuje się przy użyciu zwykłych katalizatorów nie aktywowanych, zawierających 1% platyny i więcej. Jeśli zawartość platyny zo-

stanie powiększona powyżej 0,15%, wówczas wynik aktywacji nie jest bezpośrednio dostrzegalny; w takich masach kontaktowych, bogatych w platynę, duże zawartości platyny przejawiają największą aktywność potrzebną do osiągnięcia największych teoretycznych wydajności; dodatek wspomnianych aktywatorów zmienia aktywność takiego katalizatora pozornie nieznacznie; w rzeczywistości takie masy bogate w platynę oraz aktywowane ulegają jednakowoż zmianie; aktywność bowiem tych mas nie zostaje zmniejszona przez dodanie aktywatorów, nawet przez dodanie tak szkodliwych tlenków arsenu. Doświadczenia wykazały, że nawet przy zawartości platyny do 5% w masach z nośnikami o największej aktywności kapilarnej dodanie tlenków arsenu powoduje pewne zwiększenie aktywności; dodanie nawet 2% As_2O_5 powoduje jeszcze lekkie zwiększenie aktywności. Zupełnie inaczej zachowują się masy katalityczne, w których platynę osadzono na substancjach aktywujących i tak platynowane aktywatory wprowadzono w stanie bardzo rozdrobnionym do nośników o dużej aktywności kapilarnej. Takie masy posiadają tylko aktywność platyny; ich aktywność nie zwiększa się w razie późniejszego dodania aktywatorów wolnych od platyny; związki arsenu działają na takie masy trująco.

Jeśli platynę osadza się zarówno w nośniku zwykłym, jak i na nośniku o dużej aktywności kapilarnej oraz na substancjach aktywujących, wówczas otrzymuje się średnio aktywowany katalizator, którego skuteczność działania zmniejsza się bardzo szybko w obecności związków arsenu, ponieważ platyna, osadzona na aktywatorach, zostaje szybko zatruta tlenkami arsenu, a skuteczność działania małej ilości platyny, pozostałej na nośniku, zostaje wskutek tego silnie zmniejszona. Należy ponadto podkreślić, że zamiast czystej platyny, nadającej się zwłaszcza do katalizy,

można stosować do utleniania, w pewnych przypadkach nawet z korzyścią, taką platynę, która zawiera małe ilości (do 10%) innych metali grupy platynowców, zwłaszcza rod.

Poniższe przykłady przedstawiają skuteczność działania katalizatorów według wynalazku przy zastosowaniu najlepszych aktywatorów w jednakowych warunkach (pod względem mieszaniny gazów oraz szybkości przepływu wyrażonej w litrach gazu na 1 liter katalizatora na godzinę) w porównaniu ze zwykłymi platynowanymi żelami krzemionkowymi nie zawierającymi dodatkowego aktywatora.

Przykład Ia. Wytwarza się platynowany żel krzemionkowy z zawartością 0,125% Pt (licząc na wagę żelu). W tym celu nasycy się 1 liter żelu krzemionkowego o pozornym ciężarze właściwym 0,583 i wielkości ziarn = 2 — 5 mm 1,9 g chemicznie czystego chlorku platyny (38,5% Pt), mianowicie w ten sposób, iż na 1 liter żelu krzemionkowego bierze się 300 cm³ roztworu 1,9 g chlorku platyny w 10%-owym alkoholu. Powyższy roztwór wprowadza się cienkim strumieniem do suchego żelu krzemionkowego i przez mieszanie rozprowadza równomiernie w żelu. Mieszaninę suszy się w suszarce w miseczkach pireksowych w taki sposób, iż masę wprowadza się do suszarki ogrzanej do 60°C i następnie podnosi temperaturę powoli do 100°C. Suchy żel krzemionkowy, przesycony w całej masie chlorkiem platyny, ogrzewa się w piecu elektrycznym do 300° — 400°C. Przygotowany żel krzemionkowy zawiera 0,125 Pt w postaci czerni platynowej.

Z tak platynowanym żelem krzemionkowym, zastosowanym w przyrządzie do katalizy, przez który przepuszcza się mieszaninę gazową, składającą się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 , przy szybkościach przepływu = 200, 1 000, 2 000 względnie 4 000 l/godz na 1 liter katalizatora otrzymuje się następujące rezultaty:

Szybkość przepływu

	200 l/godz	1 000 l/godz	2 000 l/godz	4 000 l/godz
°C	% SO ₃	% SO ₃	% SO ₃	% SO ₃
285	45,5	—	—	—
325	83,4	42,9	—	—
369	97,6	86,1	56,0	—
420	98,8	97,5	90,3	61,2
465	96,7	97,1	96,0	86,3
550	88,0	88,2	88,7	88,6

Z liczb tych wynika, że platynowany żel krzemionkowy o małej zawartości platyny jest katalizatorem mało skutecznym.

Przykład Ib. Platynowany żel krzemionkowy, otrzymany według przykładu Ia, spryskuje się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wodną zawiesiną bardzo rozdrobnionego tlenku żelaza (wytworzonego z karbonylku żelaza). Na 1 litr platynowanego żelu krzemionkowego bierze się około 6 g tlenku żelaza i rozprowadza równomiernie po całej powierzchni żelu.

Powyższą masę suszy się w temperaturze 60° — 100°C i uwalnia od śladów wody w piecu elektrycznym w temperaturze od 300° do 400°C. Tak potraktowany tlenkiem żelaza platynowany żel krzemionkowy, zastosowany w przyrządzie do katalizy, przez który przepuszcza się mieszaninę, składającą się z 7% SO₂, 19,5% O₂, 73,5% N₂, przy szybkościach przepływu 200, 1 000 względnie 2 000 l/godz na 1 litr katalizatora daje następujące wyniki:

Szybkość przepływu

200 l/godz	1 000 l/godz	2 000 l/godz
°C % SO ₃	°C % SO ₃	°C % SO ₃
310 71,7	— —	— —
319 82,1	— —	— —
332 91,1	329 64,1	332 20,8
342 97,5	337 77,0	346 74,7
354 99,6	358 94,6	358 88,5
386 99,5	364 96,9	372 94,8
— —	394 98,9	386 97,8
— —	— —	434 98,9

Dodatek tlenku żelaza znacznie zwiększa aktywność platynowanego żelu krzemionkowego, zwłaszcza przy średnich i dużych szybkościach przepływu gazu. Bardzo charakterystyczny jest fakt, iż największą aktywność otrzymuje się już w granicach 400° — 430°C, a zatem w tym zakresie temperatur, w którym możliwe są tylko maksymalne przepływy gazu.

Przykład II. Platynowany żel krzemionkowy, otrzymany według przykładu Ia, o zawartości 0,125% Pt, spryskuje się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej cienkim strumieniem roztworu siarczanu żelazawego i miesza całą masę. Równomiernie nasyconą masę suszy się w temperaturze 60° — 100°C i wreszcie ogrzewa przy dostępie powietrza w elektrycznej

mufla do temperatury 300° — 600°C. Do masy dodaje się tyle siarczynu żelazowego, aby masa zawierała 1% Fe_2O_3 . Powyższa masa, zastosowana w przyrządzie do katalizy, przez który przepuszcza się mieszaninę, składającą się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 , daje następujące wyniki:

Szybkość przepływu

200 l/godz		1 000 l/godz	
°C	% SO_3	°C	% SO_3
318	91,2	—	—
340	97,2	342	85,6
—	—	346	89,6
—	—	352	91,5
—	—	370	98,3
—	—	374	97,5
384	99,4	388	97,5
400	98,8	392	97,8
—	—	418	98,1

Jeśli do platynowanego żelu zamiast bardzo rozdrobnionego tlenku żelaza doda się siarczynu żelazowego i przetworzy go na nośniku platynowanym w tlenek żelaza, otrzymuje się praktycznie biorąc takie same wyniki, jak z zawiesziną tlenku żelaza.

Przykład III. Platynowany żel krzemionkowy, zawierający 0,125% Pt , spryskuje się po ostygnięciu do temperatury pokojowej zawiesziną wodną pięciotlenku wanadu. W ten sposób dodaje się do żelu 1% V_2O_5 . Powyższą masę po wysuszeniu w temperaturze 60 — 100°C i krótkim ogrzewaniu do temperatury 300° — 400°C umieszcza się w przyrządzie do katalizy, przez który następnie przepuszcza się mieszaninę gazów, składającą się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 . Przy szybkości przepływu 200, 1 000 względnie 2 000 l/godz na 1 l katalizatora otrzymuje się następujące wyniki:

Szybkości przepływu

200 l/godz		1 000 l/godz		2 000 l/godz	
°C	% SO_3	°C	% SO_3	°C	% SO_3
298	44,7	—	—	—	—
314	77,3	—	—	—	—
329	89,6	325	37,1	—	—
342	94,1	332	59,0	—	—
370	98,4	356	92,3	356	46,3
—	—	362	94,2	358	58,7
—	—	—	—	368	79,0
—	—	380	96,7	377	86,9
—	—	385	96,9	396	96,7
406	98,9	420	98,3	412	96,9
—	—	—	—	419	96,9

Otrzymuje się prawie takie same wyniki, jeśli platynowany żel krzemionkowy spryska się kwasem siarkowym, w którym rozpuszczono kwas wanadowy, i jeśli z tak otrzymanej masy usunie się przed użyciem jej kwas siarkowy przez ogrzanie.

Przykład IV. Platynowany żel krzemionkowy o zawartości 0,125% Pt , otrzy-

many według przykładu Ia, spryskuje się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej wodną zawiesziną bardzo rozdrobnionego tlenku chromu i miesza wprowadzając w ten sposób do żelu krzemionkowego około 1% Cr_2O_3 . Masę suszy się w temperaturze 60° — 100°C i krótko ogrzewa do 300° — 400°C w celu całkowitego odwodnienia. Z

masą powyższą otrzymuje się przy przepuszczeniu mieszaniny, składającej się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 , wyniki następujące:

Szybkości przepływu

200 l/godz		1 000 l/godz		2 000 l/godz	
$^{\circ}\text{C}$	% SO_3	$^{\circ}\text{C}$	% SO_3	$^{\circ}\text{C}$	% SO_3
306	64,0	—	—	—	—
318	79,1	312	38,8	—	—
330	89,4	330	66,0	—	—
333	91,4	332	69,5	—	—
348	96,6	342	82,7	—	—
—	—	344	85,5	344	56,6
366	99,0	360	94,1	354	77,9
380	99,1	380	97,7	370	94,3
—	—	—	—	384	96,9
428	99,0	416	98,7	422	99,0

Z tego wynika, że tlenek chromu, dodany jako aktywator do platynowanego żelu krzemionkowego, nie ustępuje pod względem skuteczności działania tlenkowi żelaza.

Przykład V. Platynowany żel krzemionkowy, wytworzony według przykładu Ia i zawierający 0,125% Pt , spryskuje się po ochłodzeniu do temperatury pokojowej

stężonym roztworem siarczanu magnezu, miesza i suszy w temperaturze 60 — 100°C wprowadzając w ten sposób 7,5% Mg SO_4 . Z masą powyższą, poddaną uprzednio ogrzewaniu do 300° — 400°C, przy przepuszczaniu mieszaniny, składającej się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 , otrzymuje się następujące wyniki:

Szybkość przepływu

200 l/godz		1 000 l/godz		2 000 l/godz	
$^{\circ}\text{C}$	% SO_3	$^{\circ}\text{C}$	% SO_3	$^{\circ}\text{C}$	% SO_3
300	60,0	—	—	—	—
313	77,7	314	49,8	—	—
318	82,7	321	68,4	—	—
330	91,9	—	—	—	—
336	94,2	342	85,7	339	48,3
346	97,3	348	90,3	346	58,7
369	98,6	—	—	366	82,0
—	—	378	98,4	—	—
380	99,2	398	98,2	395	95,8
—	—	431	98,4	426	97,8
—	—	—	—	456	97,6

Powyższa masa katalityczna, przy której wytwarzaniu dodano jako aktywatora siarczanu magnezu, nie ulega zatruciu związkami arsenu, w przeciwstawieniu do mas, w których siarczan magnezu jest nośnikiem platyny (masy Grillo-Schroedera)

albo w których nośnikiem platyny są żel krzemionkowy i siarczan magnezu, przy czym siarczan magnezu jest dodatkowym nośnikiem platyny i ma na celu zwiększenie powierzchni metalu katalitycznego.

Przykład VI. Platynowany żel krze-

mionkowy, zawierający 0,125% *Pt* i wytworzony według przykładu Ia, spryskuje się według przykładu V 7,5% siarczanu magnezu i suszy w temperaturze 60 — 100°C; powyższą masę spryskuje się jeszcze raz wodną zawiesiną pięciotlenku arsenu i miesza wprowadzając przez to do

masę około 1% As_2O_3 . Masę suszy się ponownie w temperaturze 60 — 100°C, odwadnia całkowicie w temperaturze 300° — 400°C. Z katalizatorem powyższym otrzymuje się przy przepuszczaniu mieszaniny, składającej się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 , następujące wyniki:

Szybkości przepływu

200 l/godz		1 000 l/godz		2 000 l/godz	
°C	% SO_2	°C	% SO_2	°C	% SO_2
308	73,6	—	—	—	—
326	89,9	318	58,7	—	—
338	96,4	338	83,6	—	—
360	99,2	364	95,3	370	83,7
—	—	376	97,4	378	88,9
—	—	396	98,3	395	96,2
—	—	—	—	414	97,9
—	—	—	—	454	97,2

Rezultaty otrzymane w tym przykładzie są praktycznie biorąc takie same jak w przykładzie V. Przez dodanie drugiego aktywatora (w tym przypadku pięciotlenku arsenu) nie zmienia się aktywności wcale albo zmienia tylko nieznacznie, jeżeli pierwszy aktywator skutecznił już najwyższą aktywację. Przy tym związki arsenu nie działają na platynę trująco.

Przykład VIIa. Sposobem, opisanym w przykładzie Ia, wytwarza się cztery platynowane żele krzemionkowe o różnej zawartości platyny, a mianowicie: 5% *Pt*; 1% *Pt*; 0,125% *Pt* i 0,1% *Pt*. Tak otrzymane nieaktywowane platynowane żele krzemionkowe dają przy przepuszczaniu mieszaniny, składającej się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 , następujące wyniki:

Szybkość przepływu 1 000 l/godz

0,1% <i>Pt</i>		0,125% <i>Pt</i>		1,0% <i>Pt</i>		5,0% <i>Pt</i>	
°C	% SO_2	°C	% SO_2	°C	% SO_2	°C	% SO_2
—	—	—	—	—	—	298	60,7
—	—	—	—	306	60,6	306	75,1
—	—	—	—	313	73,4	—	—
—	—	—	—	318	80,9	318	88,2
—	—	325	42,9	322	84,3	325	91,1
—	—	—	—	336	93,4	338	95,9
348	55,0	—	—	344	95,4	344	97,7
354	62,1	—	—	352	97,2	372	98,6
—	—	369	86,1	398	98,5	406	99,3
419	96,0	420	97,5	—	—	—	—
433	96,9	465	97,1	—	—	—	—
450	96,9	—	—	—	—	—	—

Wyniki powyższe wykazują, jak aktywność katalizatora szybko wzrasta wraz ze wzrostem zawartości platyny.

Przykład VIIb. Każdy z żelów, otrzymanych według przykładu VIIa, spryskuje się wodną zawiesiną pięciotlenku arsenu i dokładnie miesza. W ten sposób wprowadza się do żelów 1% As_2O_5 . Masy suszy się w temperaturze 60° — 100°C, uwalnia całkowicie od resztek wody przez ogrzanie do temperatury 300° — 400°C. Przy przepuszczaniu takiej samej mieszaniny gazów, jak w przykładzie VIIa, otrzymuje się następujące wyniki:

Szybkość przepływu 1 000 l/godz

0,1% Pt		0,125% Pt		1% Pt		5% Pt	
°C	% SO_3	°C	% SO_3	°C	% SO_3	°C	% SO_3
—	—	—	—	—	—	302	65,4
—	—	—	—	305	60,0	304	73,3
—	—	—	—	—	—	310	84,9
—	—	—	—	—	—	321	92,3
—	—	—	—	329	88,9	336	97,8
348	64,0	—	—	358	98,2	346	99,1
360	74,1	362	91,0	372	99,0	374	99,2
377	86,9	390	98,5	—	—	400	99,1
396	93,4	398	98,1	—	—	—	—
421	96,4	406	98,1	—	—	—	—
—	—	450	97,2	—	—	—	—

Pięciotlenek arsenu działa przeto w katalizatorach według wynalazku o małej zawartości platyny tak samo, jak inne wymienione aktywatory; aktywność katalizatorów o dużej zawartości platyny (np. 1% albo 5% Pt) wzrasta tylko nieznacznie w razie późniejszego dodania aktywatora (w tym przypadku pięciotlenku arsenu). Katalizatory według wynalazku nie ulegają zatruciu arsenem nawet przy dużych zawartościach platyny.

Na rysunku przedstawiono krzywe przemiany mieszaniny gazowej, składającej się z 7,0% SO_2 ; 19,5% O_2 ; 73,5% N_2 , przy szybkości przepływu 2 000 litrów gazu na litr katalizatora na godzinę oraz przy zastosowaniu katalizatorów według wynalazku, w porównaniu ze znanymi masami azbestowymi, zawierającymi 10% platyny. Rzędne przedstawiają przemianę w procentach, odcięte — temperatury.

Krzywa A przedstawia skutek działania platynowanego żel krzemionkowego z 0,1% Pt.

Krzywa B — platynowanego żel krzemionkowego z 0,125% Pt.

Krzywa C — platynowanego żel krzemionkowego z 1,0% Pt.

Krzywa D — azbestu platynowanego z 10% platyny, przy szybkości przepływu 90 l/godz (krzywa ta przedstawia teoretycznie możliwe przemiany w procesie wytwarzania kwasu siarkowego).

Krzywa 1 — platynowanego żel krzemionkowego z 1% Pt, aktywowanego pięciotlenkiem arsenu.

Krzywa 2 — platynowanego żel krzemionkowego z 0,125% Pt, aktywowanego pięciotlenkiem arsenu.

Krzywa 3 — platynowanego żel krzemionkowego z 0,125% Pt, aktywowanego pięciotlenkiem wanadu.

Krzywa 4 — żelu krzemionkowego z 0,125% Pt, aktywowanego siarczanem magnezu.

Krzywa 5 — żelu krzemionkowego z 0,125% Pt, aktywowanego tlenkiem chromu.

Krzywa 6 — żelu krzemionkowego z 0,125% Pt, aktywowanego tlenkiem żelazowym Fe_2O_3 .

Tlenek żelazowy wykazuje najsilniejsze działanie aktywujące platynę. Aktywacja małych ilości platyny na nośniku z żelu krzemionkowego o średniej wielkości porów za pomocą tlenku żelaza (krzywa 6) jest tak duża, iż masa aktywowana w ten sposób wykazuje taką samą aktywność, jak platynowany żel krzemionkowy o zawartości 1% platyny (krzywa C).

Aktywność katalizatora o małej ilości platyny na nośniku z żelu krzemionkowego i pianki morskiej zwiększona przez późniejsze dodanie tlenku żelazowego i innych aktywatorów znacznie przewyższa aktywność dotychczas znanych katalizatorów platynowych; nawet przy szybkości przepływu 2000 l/godz otrzymuje się prawie teoretyczne wydajności. Jeśli zważy się, że mała ilość platyny, zawarta w katalizatorach według wynalazku, nie ulega zatruciu związkami arsenu, a katalizatory te otrzymuje się w sposób bardzo prosty, wówczas uwypuklają się w porównaniu ze znanymi katalizatorami platynowymi, bardzo wrażliwymi na zatrucie arsenem, cztery znaczne i ważne korzyści, jakie otrzymuje się dzięki wynalazkowi, a mianowicie:

- a) największą wydajność,
- b) najmniejszą zawartość platyny,
- c) odporność na działanie trujące związków arsenowych,
- d) prostotę sposobu wytwarzania.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Katalizator platynowy, zwłaszcza do otrzymywania kwasu siarkowego sposo-

bem kontaktowym, niewrażliwy na działanie trucizn kontaktowych, znamieny tym, że składa się z żelu krzemionkowego o porach ultramikroskopowych, platyny, osadzonej na wewnętrznej powierzchni żelu, oraz powłoki aktywatora, osadzonego na zewnętrznej powierzchni żelu, nieposiadającego wolnej platyny i działającego katalitycznie słabiej od platyny.

2. Katalizator według zastrz. 1, znamieny tym, że nośnik składa się z odwodnionego żelu krzemionkowego oraz pianki morskiej albo samej pianki morskiej, ewentualnie w mieszaninie z ziemią okrzemkową i celitem albo tylko celitem.

3. Katalizator według zastrz. 1 i 2, znamieny tym, że aktywator stanowi nielotny tlenek metalu grupy 4 — 8 układu okresowego albo mieszanina tych tlenków.

4. Katalizator według zastrz. 1 — 3, znamieny tym, że aktywator stanowi tlenek żelaza oraz tlenek chromu albo tylko tlenek chromu.

5. Katalizator według zastrz. 3, znamieny tym, że aktywator stanowi mieszanina siarczanu magnezu i pięciotlenku arsenu.

6. Katalizator według zastrz. 1 — 5, znamieny tym, że zawiera 0,01 — 0,5 procentów wagowych platyny.

7. Katalizator według zastrz. 6, znamieny tym, że do 10% platyny jest zastąpionych rodem.

8. Katalizator według zastrz. 1 — 7, znamieny tym, że zawiera 1% wagowy lub więcej aktywatora.

9. Sposób wytwarzania katalizatora platynowego według zastrz. 1 — 8, znamieny tym, że żel krzemionkowy miesza się w temperaturze pokojowej z zawiesiną bardzo rozdrobnionej platyny lub roztworem soli platynowej, najlepiej wodnym lub alkoholowym, suszy w 60° — $150^{\circ}C$, a następnie ogrzewa stopniowo do temperatur nie przekraczających $600^{\circ}C$, po czym tak otrzymany platynowany żel krzemion-

kowy po ostygnięciu traktuje się zawiesziną aktywatora, suszy na powietrzu w temperaturze 60° — 100°C, ewentualnie powtarza ostatni zabieg traktowania aktywatorem, aż do nasycenia masy kontaktowej, i w końcu suchą mieszaninę ogrzewa stopniowo do temperatur nie przekraczających 600°C.

10. Sposób według zastrz. 9, znamien-

ny tym, że żel krzemionkowy wytwarza się z prasowanych bryłek pianki morskiej i ogrzewa na powietrzu do temperatur nie przekraczających 1 000°C.

The American
Platinum Works.
Zastępca: Inż. F. Winnicki,
rzecznik patentowy.

