

10 sierpnia 1929 r.

2

URZĄD PATENTOWY

COMB 17/78



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ OPIS PATENTOWY

Nr 10104.

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

Kl. ~~12~~ i ~~24~~.

12 i, 17/78

**Sposób katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek siarki
potrzebny do wyrabiania kwasu siarkowego metodą stykową.**

Zgłoszono 14 lutego 1927 r.

Udzielono 5 marca 1929 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu katalitycznego utleniania dwutlenku siarki celem otrzymania trójtlenku siarki, potrzebnego do wyrabiania kwasu siarkowego procesem kontaktowym. Gazy, zawierające dwutlenek siarki i powietrze, przepuszczano w tym celu dotychczas ponad rozmaitemi katalizatorami w wysokiej temperaturze celem utlenienia dwutlenku na trójtlenek siarki. Stosowano tu głównie dwa katalizatory, mianowicie sproszkowaną platynę i pięciotlenek wanadu. Obecnie stosuje się najczęściej platynę miałko sproszkowaną i rozprowadzaną w cieple nośnem, np. na włóknach azbestowych, osiągając dużą wydajność w utlenianiu dwutlenku siarki. Azbest platynowany wykazuje jednak bardzo poważne

wady, mianowicie jest bardzo drogi, wskutek czego stosowanie go do wyrabiania kwasu siarkowego sposobem kontaktowym wymagało dotychczas ogromnych wkładów pieniężnych na kupno katalizatora platynowego. Jeszcze większa wada katalizatora platynowego polega na tem, że platyna jest nadzwyczaj wrażliwa na rozmaite „trucizny stykowe”, jak np. lotne związki arsenowe i gazy kwaśne takie, jak chlor lub kwas chlorowodorowy. Dalszą niedogodnością była konieczność ręcznego i bardzo starannego załadowywania platynowanego azbestu do konwertorów, co wymagało zazwyczaj od 10 do 14 dni, powodując znaczne straty w oprocentowaniu kapitału włożonego w stojące bezczynnie urządzenia. Po zużyciu zaś katalizato-

ra w postaci azbestu platynowanego trzeba było go regenerować, tracąc przytem zazwyczaj około 10% platyny.

Stosowano również w pewnym stopniu w roli katalizatora pięciotlenek wanadu, lecz nie osiągnięto takiego powodzenia jak z platyną, a to z powodu mniejszej wydajności.

Sposób według niniejszego wynalazku polega na katalitycznym utlenianiu dwutlenku siarki w obecności katalizatora wolnego od większości wad katalizatora platynowego, przyczem osiąga się wysoką wydajność, otrzymywaną dotychczas jedynie przy stosowaniu platyny w roli katalizatora. Sposób niniejszy odznacza się między innemi tem, iż z gazów reagujących nie usuwa się „trucizn”, które zazwyczaj szybko niszczą katalizator platynowy. Kosztowne i skomplikowane oczyszczanie, niezbędne w przypadku użycia platyny, jest w sposobie niniejszym niepotrzebne i polega jedynie na mechanicznym usunięciu ze strumienia gazu zawieszonego w nim pyłu cząstek stałych. Tlenek wanadu jest katalizatorem, niepodlegającym wpływowi arsenu, obecnego w gazach palnikowych, wobec czego, jeżeli w gazach tych jest obecny jedynie arsen, to niema potrzeby oczyszczania gazów reagujących. Przekonano się, że pewne katalizatory nieplatynowe, opisane poniżej, nie ulegają wpływowi „trucizn stykowych”, stanowiących domieszkę arsenu w gazach reakcyjnych. Jeżeli więc trucizny takie są obecne wraz z arsenem, to stosując powyższe katalizatory można uniknąć kosztownego i skomplikowanego oczyszczania. Dalszą zaletą sposobu niniejszego jest zastosowanie katalizatora tańszego od platyny, posiadającego pożądaną budowę fizyczną i dającego się szybko i tanio załadowywać do konwertorów, dzięki czemu unika się dużych strat spowodowanych długim okresem załadowywania katalizatora, jak to ma miejsce w przypadku azbestu platyno-

wanego. Inne zalety wynalazku ujawniają się w toku dalszego opisu.

Sposób według wynalazku polega na utlenieniu katalitycznym dwutlenku siarki w zwykłych warunkach temperatury i w obecności katalizatora, zawartego w cieple zeolitowem, przyczem katalizator ten jest albo związany chemicznie z zeolitem w postaci związku niewymiennego lub też połączony z zeolitem fizycznie, tworząc z nim ciało o jednorodnej budowie fizycznej.

Wynalazek nie obejmuje zeolitów zawierających pięciotlenek wanadu w postaci niewymiennej wraz z ciałami (lub bez) rozcieńczającymi, czyli rozprzewadzającymi go, które nie zawierają jednocześnie innych składników katalitycznych. Pod określeniem „zeolit” należy rozumieć w opisie niniejszym wielokrzemian odznaczający się wymienną zasadą, będący produktem reakcji pomiędzy krzemianem i glinianem alkalicznym lub tym podobnym związkiem. Wynalazek obejmuje zeolity, będące produktami reakcji pomiędzy dwoma składnikami lecz nie obejmuje wielokrzemianów o wymiennej zasadzie, będących produktami reakcji pomiędzy więcej niż dwoma składnikami należącymi do różnych klas chemicznych. Potrzebne zeolity można przygotować na drodze mokrej lub zapomocą stapiania, a w pewnych razach można użyć zeolity naturalne.

Zeolity dwuskładnikowe, stosowane w sposobie niniejszym, posiadają trzy rodzaje grup chemicznych, a mianowicie grupę krzemianu lub inną kwasową związaną w postaci niewymiennej z grupą tlenku metalu, która posiada zazwyczaj własności amfoteryczne, czyli dwoiste zasadowe i kwasowe, i tworzy z grupą krzemianową mniej lub więcej trwałe związki, których nie można usunąć przy wymianie zasady. Trzecią klasą grup chemicznych obecnych w cząsteczce zeolitu są kationy metalowe, jak np. metale alkaliczne, które można

wymienić na inne kationy przez działanie roztworami soli. Wogóle zeolity sztuczne i naturalne, jak np. nefelin i leucyt, posiadają drobnoporowatą budowę fizyczną podobną do plastru miodu, wobec czego atomy lub grupy katalityczne, obecne w cząsteczce zeolitu, oddzielone są od siebie przez szkielet krzemowy tej cząsteczki i jednocześnie ogromna ich powierzchnia słyka się z gazami, dzięki drobnoporowatej budowie fizycznej rzeczonych ciał.

Zeolity działające katalitycznie są zazwyczaj zbyt skoncentrowane, wobec czego należy je rozcieńczać zapomocą rozmaitych ciał nośnych, ciał działających katalitycznie lub aktywujących o katalizatory. Z pośród tych ciał należy wymienić sproszkowane ciała porowate, jak np. mąka pumeksowa, azbest, krzemionka koloidalna, skorupy porcelanowe i gliniane, pył ceglany, ziemia okrzemkowa, mangan, kwarc, skały bogate w kwarc, metale kwasoodporne i stopy metalowe. Najlepszym ciałem rozcieńczającym jest porowata martwica krzemionkowa. Wobec dużych rozmiarów cząsteczki zeolitu, można do niej wprowadzić poszczególne składniki katalityczne we wszelkich proporcjach, co jest bardzo korzystne, gdyż umożliwia dokładne proporcjonowanie poszczególnych katalizatorów i składników ożywiających katalizatory celem otrzymania ciała o budowie jednorodnej i pożądanych cechach fizycznych.

Z pośród grup zasadowych, które można połączyć z krzemionką w niewymiennej części cząsteczki zeolitowej, można wymienić tlenki wanadu, za wyjątkiem przypadków użycia jedynie pięciotlenku wanadowego oraz pierwiastków molibdenu, wolframu, uranu, chromu, manganu, arsenu, antymonu, tantal, niobu i bizmutu. Można natomiast użyć inne pierwiastki, a mianowicie glin, żelazo, miedź, cynk, ołów, srebro, złoto, nikiel, kobalt, bar, cer i inne ziemie rzadkie. Grupy te obecne są

w postaci niewymiennej, wobec czego nie są usuwane przez roztwory soli. Do zeolitu można wprowadzić jeden lub kilka pierwiastków katalitycznych w jednym lub kilku różnych stopniach utlenienia. W niektórych stopniach utlenienia niektóre pierwiastki tworzą związki rozpuszczalne, reagujące z krzemianami celem wytworzenia zeolitów, albo też można je pozostawić jako takie. W pewnych przypadkach związki złożone należy rozkładać dopiero po utworzeniu zeolitu, dzięki czemu w zeolicie powstają dodatkowe drobne pory, nadając mu bardziej jeszcze pożądaną budowę fizyczną.

Zamiast wprowadzać pierwiastki w postaci związków złożonych, które w pewnych stopniach utlenienia nie są zdolne do utworzenia zeolitu, można te pierwiastki użyć w postaci związków rozpuszczalnych, mogących utworzyć zeolit i posiadających wartościowość różną od żądanej wartościowości końcowej, przyczem związki te zostają zredukowane lub utlenione podczas lub po utworzeniu zeolitu. Zwykle zeolity dwuskładnikowe mogą zawierać krzemionkę w roli jedyne, niewymiennego tlenku kwasowego, lecz zamiast pewnej części tej krzemionki można użyć inne tlenki, jak np. tlenki fosforu, tytanu lub cyny.

Dodatkowe związki katalityczne mogą być przygotowane drogą wymiany normalnych zasad alkalicznych zeolitu na inne zasady czynne katalitycznie lub ożywiające katalizatory jak np. sól, potas, amon, rubid, cez, lit, beryl, magnez, wapń, cynk, stront, kadm, bar, glin, ziemie rzadkie, tytan, cyrkon, ołów, tor, antymon, chrom, molibden, uran, mangan, srebro, żelazo, kobalt, nikiel i miedź. Pierwiastki te mogą oczywiście być obecne zarówno w postaci niewymiennej jak i wymiennej i to w tym samym stopniu utlenienia lub w różnych stopniach. Dzięki łatwości wymiany rzeczonych zasad można otrzymać bardzo

ściśle stopniowanie wpływu katalitycznego, co stanowi znaczną zaletę wynalazku.

Zeolity katalityczne można również potraktować zapomocą pewnych grup kwasowych czynnych katalitycznie lub aktywujących katalizator. Zeolity reagują w całości z temi kwasami lub grupami kwasowymi, a produkt reakcji zachowuje się pod wielu względami tak jak sól, wobec czego nazwany będzie poniżej ciałem o charakterze soli. Z pośród rodników kwasowych, działających w powyższy sposób, należy wymienić V_2O_5 , MoO_3 , UO_3 , CrO_3 , Mn_2O_7 , Mn_2O_5 , WO_3 , Ta_2O_5 , Mb_2O_5 , Sb_2O_5 . Anjony można wprowadzić w postaci ich kwasów lub roztworów ich soli. Ilość anjonu, reagującego na zeolit, powinna być dostateczna do wytworzenia ciała podobnego do soli, odznaczającego się cechami zasadowej soli, obojętnej lub soli kwaśnej. Zeolity reagujące z anjonami czynnymi katalitycznie mogą zawierać pierwiastki katalityczne lub mogą być słabo lub wcale nieczynne katalitycznie, czyli innemi słowy zdolność katalityczna może istnieć wyłącznie w zeolicie albo wyłącznie w anjonie lub częściowo w jednym i drugim. W przypadku zeolitów rozcieńczonych katalizator może się zawierać również w „rozcieńczaczu”.

Zeolity posiadają taką budowę fizyczną, że są bardzo czynne, a jednocześnie niewrażliwe na działanie temperatury przy utlenianiu dwutlenku siarki. Wytrzymałość mechaniczna zeolitów jest zazwyczaj dostateczna, lecz w przypadku użycia bardzo dużej ilości „rozcieńczacza” należy wprowadzić do zeolitów czynniki wiążące celem zwiększenia tej wytrzymałości. Kleiwa te można wprowadzać podczas wytwarzania zeolitu albo też można przemyczać gotowy zeolit krzemianami rozpuszczalnymi celem skrzemienia powierzchni i wzmocnienia przez to jego wytrzymałości mechanicznej. Katalizatory zeolitowe można umieścić na ciałach no-

śnych, a mianowicie na kawałkach minerałów kwarcowych, odpornych na działanie kwasu: na pirytach prażonych, rutylu, ilmenicie, rudzie żelazotytanowej, tlenku chromowym, tlenku manganowym, bauksycie, tlenku miedziowym, tlenku niklowym, tlenku kobaltowym lub tlenku barowym. Można również w tym celu użyć metali lub stopów chropowatych, a w szczególności metali i stopów katalitycznych, jak np. chromu, żelazo-chromu, żelazo-wanadu, żelazo-krzemo-manganu, żelazo-manganu, żelazo-molibdenu, żelazo-krzemo-manganu, żelazo-tytanu, żelazo-wolframu, żelazo-niklu lub żelazo-chromo-niklu.

Cechy fizyczne zeolitów zależą w znacznym stopniu od sposobów ich strącenia, mianowicie zeolity mogą mieć postać żelu albo strąconych kryształów lub ziarn. Bardzo często zeolity opalizują, a zawsze posiadają porowatość mikroskopijną. Katalizatory zeolitowe ulegają na swej powierzchni podczas katalizy przemianom wtórnym, których istota nie jest dokładnie znana, wobec czego wynalazek nie ogranicza się do katalizatora, który zachowuje przez cały czas swego istnienia swój charakter zeolitowy, polegający na wymianie zasady. Wogóle mówiąc, naturę katalizatora do celów chemicznych określa się w zależności od czasu, w którym został on wykonany.

Poniżej przytoczono pewną ilość przykładów zrealizowania wynalazku, a w szczególności sposobów przygotowania katalizatorów, lecz przykłady te nie ograniczają w żadnym razie istoty wynalazku.

Przykład I. Przygotowuje się mieszaninę 42 części wolframianu potasowego z 23 częściami metawanadanu potasowego drogą rozpuszczenia odpowiednich ilości kwasu wanadowego i wolframowego wraz z wodorotlenkiem potasowym w 45 częściach wody. Otrzymany roztwór zobojętnia się rozcieńczonym kwasem solnym i dodaje 8 części roztworu szkła wodnego o

stężeniu 38°Bé. Roztwór rozgrzewa się po woli i dodaje doń 4,5 części celitu lub 8 części piasku, a otrzymaną zawiesinę traktuje się od czasu do czasu małemi porcjami rozcieńczonego kwasu solnego aż do chwili, gdy faza rozpraszająca staje się alkaliczną. Mieszaninę zawierającą zeolit i mającą postać gęstej masy galaretowatej miesi się z dalszemi 5,5 częściami celitu lub 16 częściami piasku, poczem masę suszy się i formuje w bryłki. Celit można również nasycić roztworami soli metalicznych, których zasady posiadają małą zdolność katalityczną, jak np. siarczanem żelazowym, siarczanem niklowym, siarczanem miedziowym, azotanem srebra lub siarczanem kobaltu. Sposób ten można zmienić, a mianowicie otrzymaną gęstą masę galaretowatą, zawierającą zeolit, można ugniatać wraz z kawałkami kwarcu, kwarcowemi kamieniami filtrowemi lub prażonemi piritami, wskutek czego pokrywają się one masą zeolitu. Bryłki otrzymane w ten sposób suszy się, a następnie traktuje rozcieńczonemi gazami palnikowemi w temperaturze 430°—460°C, a potem 7% gazem z prażenia (rud) wskutek czego wytwarza się szybko SO_3 z wydajnością przewyższającą 97%. Masa kontaktowa pokrywająca poszczególne bryłki jest nadzwyczaj wytrzymała na wysokie temperatury. W pewnych razach dobrze jest ogrzać masę, pokrywającą bryłki, jeszcze przed ich użyciem, celem usunięcia wody użytej do rozwodnienia lub wody krystalizacyjnej. Nie zmienia to budowy fizycznej katalizatorów, lecz przygotowuje je dobrze do celów katalitycznych, przyczem ich zdolność katalityczna nie zmniejsza się.

Przykład II. Jeden mol V_2O_5 miesza się ze stężonym kwasem siarkowym i ogrzewa następnie z małym dodatkiem wody, poczem przez gorący płyn przepuszcza się szybko strumień SO_2 aż do chwili otrzymania zupełnie przezroczystego

niebieskiego roztworu. Nadmiar SO_2 usuwa się zapomocą gotowania tego roztworu z roztworem wodorotlenku potasowego aż do chwili rozpuszczenia się utworzonego poprzednio osadu brunatnego, otrzymując przez to czysty roztwór ciemno-brunatny. 4 mole SiO_2 w postaci krzemianu potasowego rozcieńcza się 5 razy większą ilością wody, poczem dodaje się 3 mole SiO_2 w postaci wodzianu kwasu krzemowego, a następnie mieszaninę wlewa się do mieszanego energicznie roztworu wanadytu. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do 65°C, otrzymując osad podobny do żelu, przemieniający się stopniowo w masę ziarnistą, którą można odfiltrować z łatwością. Większość cieczy można usunąć drogą wy-ciskania, poczem masę przemywa się wodą aż do chwili, gdy popłóczyzny nie wykazują obecności wanadu, poczem masę suszy się w temperaturze około 100°. Zeolit otrzymany w ten sposób rozdrabnia się na kawałki, przyczem otrzymuje się doskonałą masę kontaktową bardzo wydajną przy wytwarzaniu trójtlenku siarki. Zeolit można nawodnić w zwykły sposób, a następnie potraktować roztworami: azotanu srebra, siarczanu żelazowego, siarczanu miedziowego, chlorku wapnia lub tym podobnych związków, celem wymienienia zasady. Wytworzone w ten sposób masy kontaktowe, zawierające inne pierwiastki katalityczne w postaci wymiennej, są bardzo skuteczne i praktycznie biorąc całkowicie nieczułe na trucizny katalizatorów.

Przykład III. Przygotowuje się trzy następujące mieszaniny: 1) 16,2 części V_2O_5 i 10,2 części 100% KOH rozpuszcza się w 300 częściach wody, poczem ogrzewa się aż do wrzenia i przepuszcza przez ten roztwór szybki strumień dwutlenku siarki, wskutek czego roztwór zmienia zabarwienie początkowe na zielone, a wkońcu na niebieskie, przyczem ulega częściowemu straceniu siarczan wanadylo-pota-

sowy w postaci osadu biało-niebieskiego. Nadmiar SO_2 usuwa się zapomocą gotowania, a następnie dodaje się ostrożnie wodorotlenku potasowego aż do chwili rozpuszczenia strąconego osadu i otrzymania czystego brunatnego roztworu związku wanadowego pochodnego od tlenku wanadu o wzorze V_2O_4 wanadytu; 2) 10 części alunu chromowego traktuje się wodorotlenkiem potasowym w ilości dostatecznej do otrzymania przezroczystego roztworu; 3) 160 części krzemianu potasowego o stężeniu 39° Bé rozcieńcza się 100 częściami wody i dodaje, mieszając, 80 części celitu. Roztwory 1 i 2 wlewa się szybko jeden po drugim do mieszaniny 3, ogrzewa powoli i miesza energicznie, otrzymując początkowo masę w postaci żelu, która przy dalszym mieszanii tworzy masę ziarnistą łatwą do odfiltrowania. Mieszaninę pozwala się odstać, poczem odcedza się ją, osad wyciska i przemywa zimną wodą aż do odbarwienia, poczem otrzymane ciasto suszy się w temperaturze niższej od 100°C. Otrzymany zeolit potasowo-chromowo-wanadowy rozdrabnia się na kawałki i używa jako katalizatora do wytwarzania trójtlenku siarki. Przy przepuszczaniu przenię gazów palnikowych z szybkością zwykłą w temperaturze 400—500°C proces kontaktowy rozpoczyna się szybko, a wydajność jego przewyższa 97%. Zeolit potasowo-wanadowy można odwodnić i potraktować roztworami, np. azotanu srebrowego, siarczanu miedziowego, azotanu niklowego, chlorku żelazawego, azotanu kobaltowego lub ich mieszaninami, celem wprowadzenia do zeolitu odpowiednich zasad drogą wymiany. Roztwory powyższe można używać kolejno, a nie jednocześnie. Otrzymane produkty są doskonałymi katalizatorami do utleniania dwutlenku siarki sposobem kontaktowym.

Przykład IV. Przygotowuje się roztwory następujące: 1) 1 mol V_2O_5 miesza się z małą ilością stężonego kwasu siarkowe-

go, poczem dodaje się małą ilość wody i ogrzewa mieszaninę, przepuszczając przez nią szybki strumień dwutlenku siarki i to aż do chwili otrzymania zupełnie czystego, niebieskiego roztworu. Zamiast dwutlenku siarki można zastosować inne czynniki redukujące, jak np. wodór, kwas azotawy, kwas fosforawy, wodorosiarczek, chlorowódór, kwas bromowodorowy, kwas szczawowy, kwas cytrynowy, kwas winowy, cukier, alkohol etylowy, alkohol metylowy, aldehyd mrówkowy lub tym podobne związki; 2) 1 mol alunu potasowego rozpuszcza się w wodzie i strąca w temperaturze wrzenia, poczem wyciska w stanie gorącym, a otrzymany wodorotlenek glinowy rozpuszcza w minimalnej ilości wodorotlenku potasowego; 3) 10 moli SiO_2 w postaci krzemianu potasowego rozcieńcza się pięciokrotną ilością wody, a następnie dodaje piasku lub proszku kwarcowego dopóty, dopóki masa daje się mieszać. Roztwory 1 i 2 wlewa się do roztworu 3 i miesza, ogrzewając do 65°C, wskutek czego tworzy się najpierw żel, zmieniający się następnie w masę ziarnistą, którą można z łatwością odfiltrować. Masę tę wyciska się i przemywa dokładnie wodą dopóty, dopóki popłóczyiny nie będą całkowicie wolne od wanadu, poczem suszy się ją w temperaturze około 100°C, otrzymując doskonały katalizator stosowany w roli masy kontaktowej do otrzymywania trójtlenku siarki. Zeolit można potraktować roztworami soli metalu, celem otrzymania wymiany zasady, opisanej w przykładach poprzednich. Chcąc polepszyć skuteczność zeolitu jako katalizatora, używanego do wyrabiania kwasu siarkowego sposobem kontaktowym, należy wprowadzić do zeolitu srebro, żelazo, miedź, nikiel, wapń lub bar.

Przykład V. 85 części wolframanu potasowego rozpuszcza się w 250 częściach wody, a następnie roztwór ten zakwasza się zlekką rozcieńczonym kwasem solnym.

Otrzymany roztwór rozcieńcza się nadal 700 częściami wody i dodaje doń, mieszając energicznie, 68 części handlowego roztworu szkła wodnego, poczem mieszaninę ogrzewa się do temperatury nie wyżej od 65°C , wskutek czego roztwór krzepnie na żel, który wskutek dalszego mieszania staje się ziarnisty. Otrzymany osad odfiltrowuje się, wyciska i suszy, poczem można go użyć bezpośrednio jako doskonały katalizator do wyrabiania kwasu siarkowego sposobem kontaktowym. Do zeolitu można wprowadzić drogą wymiany zasady, kationy takie jak: miedź, żelazo, nikiel, kobalt, srebro i tym podobne pierwiastki, celem zwiększenia skuteczności masy kontaktowej. Zeolity opisane powyżej można również użyć w postaci zupełnie bezwodnej lub można je mieszać z rozcieńczaczami albo scementować z ciałem nośnym w sposób opisany w przykładach poprzednich, przyczem rozcieńczacze można wprowadzić do zeolitu podczas jego wytwarzania lub po jego wytworzeniu.

Przykład VI. 100 części sztucznego zeolitu sodowego, przygotowanego drogą stapiania lub procesem mokrym, przetwarza się w odpowiedni zeolit miedziowy drogą ciągłego traktowania 10% roztworem siarczanu miedziowego. Otrzymany zeolit miedziowy przemycza się, a następnie traktuje, ogrzewając powoli, 10%-tym roztworem wanadu potasowego, przemieniając go przez to w zeolit wanado-miedziowy. Otrzymane przez to ciało o nowem zabarwieniu przemycza się, suszy, poczynawszy od temperatury niższej od 100°C , a następnie bierze się do użytku w roli katalizatora, przepuszczając nad nim 7%-we gazy z prażenia z szybkością zwykłą w przeciętnej temperaturze 450°C , osiągając wydajność SO_3 przewyższającą 97,5%. Otrzymana masa kontaktowa jest bardzo wytrzymała na wysokie temperatury, wobec czego może być użyta z powodzeniem do gazów, zawierających mały

procent SO_2 . Zamiast miedzi można wprowadzić do zeolitu sztucznego drogą wymiany zasady: nikiel, kobalt, srebro, mangan, chrom lub tym podobne pierwiastki, poczem, po traktowaniu zeolitu wanadatem potasowym, otrzymuje się katalizatory również bardzo czynne. Zamiast stosować jedynie masy kontaktowe opisane powyżej, można je scementować z ciałem nośnym takim np. jak: kwarc, piryty prażone, tytanowa ruda żelazna lub żelazo-chrom i to zapomocą niewielkiej ilości szkła wodnego, przyczem katalizator łączy się z tem ciałem nośnym dopiero po wysuszeniu i sproszkowaniu katalizatora, otrzymując masy kontaktowe bardzo czynne przy katalitycznem utlenianiu dwutlenku siarki.

Przykład VII. 100 części sztucznego zeolitu potasowego, przygotowanego sposobem mokrym i rozcieńczonego podczas wytwarzania sproszkowanym materiałem odpornym na kwas, jak np. piaskiem lub zmielonym bazaltem, traktuje się 10% roztworem składającym się z równych ilości siarczanu srebra i siarczanu miedziowego. Otrzymaną mieszaninę ogrzewa się potem łagodnie i miesza, a otrzymany zeolit srebrno-miedziowy przemycza się i skrapia 10% roztworem wanadanu potasowego w temperaturze około 65°C , otrzymując tak zwany wanadan zeolitu srebrno-miedzianego, który po wysuszeniu tworzy doskonałą masę kontaktową, potrzebną do utleniania dwutlenku siarki, odznaczającą się nadzwyczajną odpornością na wysoką temperaturę i dającą znakomitą wydajność prawie równą teoretycznej, w przypadku użycia 6—8-procentowych gazów i prażenia w temperaturze $400\text{—}500^{\circ}\text{C}$. Zamiast miedzi i srebra można wprowadzić jednocześnie lub kolejno drogą wymiany zasady, inne mieszaniny metali jak np. nikiel, kobalt, mangan, cynk lub chlor.

Przykład VIII. 1000 części zeolitu sztucznego ogrzewa się łagodnie i spry-

skuje 5%-wym roztworem chlorku żelazowego aż do chwili ukończenia wymiany zasady. Utworzony zeolit żelazowy przemyna się i traktuje w temperaturze 50°C rozcieńczonym roztworem 75%-go wanadanu potasowego i 25%-go molibdenianu potasowego, otrzymując wanado-molibdenian zeolitu żelaznego, który po wysuszeniu może być użyty jako masa kontaktowa. Jeżeli ponad tym katalizatorem przepuszczać 6—8%-we gazy i prażenia o 400—500°C, to tworzy się wkrótce metodą stykową SO_3 , przyczem ma miejsce prawie teoretyczna (ilościowo) przemiana SO_2 na SO_3 . Zamiast żelaza można użyć jednocześnie lub kolejno: nikiel, kobalt, miedź, srebro, mangan, chrom lub ich mieszaniny, a zamiast molibdenianów można użyć jednocześnie lub kolejno odpowiednie związki kwasu: chromowego, wolframowego, uranowego, fosforowego, siarkowego, arsenowego, antymonowego, tantalowego, nadmanganowego lub ich mieszanin.

Przykład IX. Glinokrzemian o wymiennej zasadzie, przygotowany na mokro, traktuje się 5%-wym roztworem azotanu ołowiu aż do chwili ukończenia wymiany zasady, poczem preparat traktuje się 10-procentowym roztworem chromianu potasowego, otrzymując chromian zeolitu ołowianego. Otrzymana masa kontaktowa jest odporna na wysokie temperatury i bardzo wydajna.

Przykład X. 5 do 6 częściami glinianu potasowego działa się na 7—10 części uwodnionego kwasu krzemowego, ogrzewając od 1 — 2 godzin i dodając martwicy okrzemkowej i piasku, aby otrzymać gęstopłynną masę, z której następnie odciąga się ciecz, a rozprowadzony zeolit przemyna krótko wodą, suszy w temperaturze około 100°C, a następnie uwadnia. Otrzymany zeolit spryskuje się rozcieńczonym roztworem azotanu uranylowego, przetwarzając go w odpowiedni zeolit uranylowy,

który traktuje się następnie rozcieńczonym roztworem wanadanu potasowego, wskutek czego masa staje się cytrynowo-żółta i jest wanadanem zeolitu uranylowego. Zamiast uranylu można wprowadzić do zeolitu inne podobne rodniki tleno-metalowe, jak np. antymonyl i wanadyl, oddzielnie lub zmieszane, przyczem uskutecznia się to jednocześnie lub kolejno. Zamiast całości roztworu wanadanu lub jego części można użyć rozpuszczalne sole: kwasu molibdenowego, kwasu wolframowego, kwasu uranowego, kwasu fosforowego, kwasu antymonowego, kwasu arsenowego, kwasu chromowego, kwasu nadmanganowego, kwasu siarkowego, kwasu tantalowego i kwasu niobowego. Można również użyć jednocześnie lub kolejno mieszaniny soli tych kwasów. Katalizatory powyższe, po wysuszeniu, używa się bezpośrednio w procesie stykowym otrzymywania kwasu siarkowego albo też można je przedtem sproszkować i połączyć z ziarnistymi ciałami nośnymi czynnymi lub nieczynnymi katalitycznie, jak to wskazano poprzednio. Zapomocą katalizatorów tych przemiana SO_2 na SO_3 przebiega doskonale przy zastosowaniu 7%-wych gazów z prażenia o temperaturze 440—470°C.

Przykład XI. 1) 16,2 części V_2O_5 i 10,2 100%-ego KOH rozprowadza się 300 częściami wody, ogrzewa do wrzenia i przepuszcza przez nie silny prąd dwutlenku siarki. Barwa roztworu zmienia się wówczas z zielonej na niebieską i powstaje częściowo biało-niebieski osad siarczanu wanadylo-potasowego. Nadmiar SO_2 usuwa się przez gotowanie, poczem dodaje się ostrożnie wodorotlenku potasowego aż do utworzenia się wanadytu, rozpuszczenia się osadu oraz otrzymania przezroczystego roztworu brunatnego; 2) 19 części alunu chromowego traktuje się KOH w ilości dostatecznej do rozpuszczenia osadu powstałego początkowo, otrzymując czysty roztwór; 3) 160 części krzemianu potaso-

wego o stężeniu 39° Bé rozcieńcza się 100 częściami wody, poczem dodaje się, mieszając, 80 części celitu. Roztwory 1 i 2 wlewa się szybko jeden po drugim do roztworu 3 i ogrzewa mieszaninę, mieszając energicznie. Masa krzepnie początkowo na żel, który przy dalszem mieszaniu staje się masą ziarnistą, łatwą do odfiltrowania. Mieszaninę pozwala się odstać, odcedza się ją i wyciska z niej nadmiar wody, a następnie przemywa zimną wodą aż do odbarwienia. Otrzymane ciasto suszy się w temperaturze około 100°C, otrzymując zeolit wanadylo - chromo - potasowy, który rozdrabnia się i nawadnia w sposób zwykły, a następnie traktuje roztworem rozcieńczonym, zawierającym ilości cząsteczkowe azotanu srebra i siarczynu miedzi, a mianowicie spryskuje się go tym roztworem aż do całkowitej wymiany zasady, poczem zeolit przemywa się ponownie wodą. Otrzymany zeolit wanadylo - chromo-srebrno-miedziowy traktuje się potem rozcieńczonym roztworem, zawierającym równoważniki cząsteczkowe wanadanu potasowego i wolframianu potasowego drogą spryskiwania tym roztworem zeolitu, poczem zeolit przemywa się dokładnie i suszy w temperaturze około 90°C. Otrzymany produkt można uważać za rozproszony wanado-wolframian zeolitu wanadylo-chromo-miedzio-srebrnego. Zeolit poddaje się zazwyczaj krótkiemu traktowaniu przedwstępnemu gazami palnymi, a następnie używa go się w roli masy kontaktowej do utleniania 7%-ych gazów z prażenia o temperaturze przeciętnej 430°C. Szybkość przepływu gazów może dochodzić do 125 m³ na godzinę na każde 100 litrów masy stykowej, przyczem osiąga się wydajność SO₃ prawie teoretyczną. Pseudo-postacie tych zeolitów można również użyć z doskonałym wynikiem.

Przykład XII. 1) 1 mol V₂O₅ miesza się ze słabo stężonym kwasem siarkowym w celu utworzenia gęstej masy i dodaje

niewielką ilość wody, ogrzewając jednocześnie, poczem przez tę gorącą ciecz przepuszcza się szybki strumień SO₂ aż do chwili otrzymania przezroczystego roztworu niebieskiego. Nadmiar SO₂ usuwa się następnie z roztworu przez gotowanie i dodaje roztwór wodorotlenku potasowego aż do rozpuszczenia utworzonego początkowo brunatnego osadu i otrzymania przezroczystej cieczy ciemno-brunatnej; 2) 1 mol alunu potasowego rozpuszcza się w wodzie i strąca w temperaturze wrzenia zapomocą amoniaku, poczem wyciska się na ciepło, a utworzony wodorotlenek glinowy rozpuszcza się zapomocą niezbędnej do tego ilości KOH; 3) 10 moli SiO₂ w postaci krzemionki potasowej rozcieńcza się pięciokrotną ilością wody i dodaje, mieszając, tlenku żelazowego oraz żelu krzemionkowego aż do gęstości umożliwiającej jeszcze mieszania. Roztwory 1 i 2 wlewa się następnie do roztworu 3 i ogrzewa, mieszając energicznie, do 65°, poczem dodaje się trochę kwasu siarkowego. Powstały żel przetwarza się wówczas w masę ziarnistą, dającą się łatwo odfiltrować. Masę tę wyciska się, przemywa wodą aż do otrzymania popłóczyn wolnych od wanadu i suszy w temperaturze około 100°C. Kształtki otrzymanej masy traktuje się ponownie wodą i spryskuje rozcieńczonym roztworem azotanu srebra, ogrzewając łagodnie aż do chwili, gdy roztwór odpływający wykaże stałą zawartość srebra. Zeolit glino-wanadylo-srebrny, rozproszony tlenkiem żelaza, przemywa się i traktuje roztworem wanadanu potasowego, ogrzewając nieco, poczem przemywa się ponownie i suszy. Otrzymany produkt, który można nazwać wanadanem zeolitu glinowo-wanadylo - srebrnego rozproszonego tlenkiem żelaza i żelazem krzemionkowym, tworzy po rozdrobnieniu znakomitą masę stykową o wydajności SO₃ przewyższającej 97% o temperaturze przeciętnej 400°C i przy obciążeniu gazem z prażenia o

40% większym od używanego zazwyczaj dla wanadowej masy stykowej. Zeolit można obezwodnić jeszcze przed traktowaniem roztworem wanadanu potasowego, przyczem zeolit ten w swej postaci pseudomorficznej wykazuje taką samą skuteczność.

Przykład XIII. 85 części wolframianu potasowego rozpuszcza się w 250 częściach wody i zakwasza rozcieńczonym kwasem solnym, poczem roztwór rozcieńcza się 700 częściami wody i dodaje, mieszając energicznie, 68 części handlowego roztworu szkła wodnego; otrzymaną mieszaninę ogrzewa się do temperatury nie wyższej od 65°C. Wkrótce potem roztwór krzepnie na żel, który wskutek dalszego mieszania staje się ziarnisty. Masę tę wyciska się, suszy i używa bezpośrednio w procesie kontaktowym. Dowolne obciążenie katalizatora można zwiększyć znacznie przez wprowadzenie do zeolitu, drogą wymiany zasady miedzi, żelaza, niklu, kobaltu, baru, srebra, wapnia, ziem rzadkich i tym podobnych ciał oraz przez potraktowanie zeolitu kwasami bardzo czynnymi lub ich pochodnymi w celu utworzenia ciał o charakterze soli.

Przykład XIV. Zawiesinę 1 mola V_2O_4 w rozcieńczonym kwasie siarkowym, przygotowaną przez zredukowanie V_2O_5 zapomocą SO_2 w wysokiej temperaturze, redukuje się nadal zapomocą elektrolizy przy użyciu elektrod platynowych aż do zmiany niebieskiej barwy roztworu na zieloną. 4 mole SiO_2 w postaci szkła wodnego o stężeniu 39° Bé rozcieńcza się 10 objętościami wody i dodaje, mieszając, 60 części martwicy okrzemkowej. Do szkła wodnego wlewa się następnie, mieszając energicznie, zieloną zawiesinę trójtlenku wanadowego, strącając zielonkawy osad, który odfiltrowuje się i suszy bez zetknięcia z powietrzem. Produkt ten rozdrabnia się następnie na kawałki, a przy traktowaniu gazami, zawierającymi SO_2 i tlen w wy-

sokiej temperaturze, staje się on doskonałym katalizatorem, potrzebnym do otrzymywania kwasu siarkowego sposobem stykowym, w warunkach wymienionych poprzednio.

Przykład XV. Zeolity zawierające wanad w postaci niewymiennej podczas więcej niż jednego okresu utleniania można przygotować w rozmaity sposób, jak np.: 1) 1 mol siarczanu wanadylowego redukuje się elektrolitycznie na zielony siarczan wanadowy w roztworze kwaśnym lub zapomocą pyłu cynkowego; 2) 1 mol kwasu wanadowego redukuje się na siarczan wanadylowy w roztworze kwasu siarkowego tak, jak było opisane w przykładach poprzednich; 3) 8—9 moli SiO_2 w postaci dwunormalnego roztworu szkła wodnego traktuje się alkalicznie w takiej ilości, żeby alkaliczność tego roztworu była dostateczna do zobojętnienia kwasowości roztworów 1 i 2 i aby powstał jeszcze pewien niewielki nadmiar niez użytych alkaliów. Jednocześnie można domieszać kwasu krzemowego, mąki pumeksowej lub kwarcowej celem otrzymania rzadkiego ciasta. Roztwory 1 i 2 miesza się i wlewa, mieszając energicznie, do roztworu szkła wodnego, otrzymując mieszaninę krzepnącą na masę szaro-zieloną, którą wyciska się i rozdrabnia po wysuszeniu na kawałki. Produkt ten po przedwstępnem traktowaniu gazami z prażenia o temperaturze 400—500°C, tworzy doskonałą masę stykową, potrzebną do otrzymywania z tych gazów trójtlenku siarki. Do rozcieńczonego zeolitu można wprowadzić drogą całkowitej lub częściowej wymiany: wapń, bar, srebro, tytan, miedź, nikiel, kobalt lub żelazo. Można doń również wprowadzić wanad zapomocą np. roztworu siarczanu lub chlorku wanadylowego. Dwie lub więcej z wymienionych powyżej zasad wymiennych można wprowadzić jednocześnie lub kolejno w sposób zwykły. Wprowadzenie metali ziem alkalicznych, metali ziem-

nych i metali ciężkich zwiększa naogół wytrzymałość mechaniczną masy kontaktowej i jej odporność na wysoką temperaturę. Dobre wyniki osiąga się, poddając produkt po wymianie zasadowej traktowaniu, które wprowadza rodnik kwasowy lecz nie do rdzenia. Rodnikami temi mogą być: CrO_4 , SO_4 , VO_4 , WO_4 , MoO_4 , AsO_4 i tym podobne. Zamiast przygotowywać w sposób opisany powyżej poszczególne okresy utleniania wanadu, można naregulować tak redukcję elektrolityczną V_2O_4 lub redukcję tego przeprowadzaną zapomocą pyłu cynkowego, ażeby tylko część V_2O_4 została zredukowana na V_2O_3 , wytwarzając przez to mieszaninę różnych stopni utlenienia.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób katalitycznego utleniania dwutlenku siarki na trójtlenek siarki, znamienny tem, że z mieszaniny gazowej, zawierającej dwutlenek siarki i niearsenowe trucizny dla katalizatorów platynowych wraz z truciznami arsenowymi lub bez nich, usuwa się te ciała stałe zawieszone mechanicznie i przepuszcza ją ponad katalizatorem nieplatynowym w temperaturze wysokiej i w obecności gazów zawierających tlen.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że katalizator zawiera zeolit dwuskładnikowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaninę gazową zawierającą dwutlenek siarki i tlen, przepuszcza się w wysokiej temperaturze ponad katalizatorem, zawierającym czynny katalitycznie zeolit dwuskładnikowy, którego przynajmniej jeden składnik katalityczny, różny od pięciwartościowego związku wanadu, jest związany chemicznie w formie niewymiennej.

4. Sposób według zastrz. 3, znamienny tem, że dwuskładnikowy zeolit katalityczny zawiera wanad w stopniu utlenienia niższym od wanadu pięciwartościowego związany chemicznie w postaci niewymiennej.

5. Sposób według zastrz. 3 i 4, znamienny tem, że w dodatku do innych składników czynnych katalitycznie w zeolicie dwuskładnikowym obecny jest pięciotlenek wanadu w postaci niewymiennej.

6. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaninę gazową, zawierającą dwutlenek siarki i tlen, przepuszcza się ponad katalizatorem zawierającym zeolit dwuskładnikowy, przyczem przynajmniej część kwasowej niewymiennej części cząsteczki zeolitu zawiera tlenek kwasowy różny od SiO_2 .

7. Sposób według zastrz. 1—6, znamienny tem, że stosuje się katalizator w postaci zeolitu dwuskładnikowego, przyczem część kwasowej i niewymiennej części cząsteczki zeolitowej tworzy się na podstawie tlenku kwasowego różniącego się od SiO_2 .

8. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaninę gazową, zawierającą dwutlenek siarki i tlen, przepuszcza się ponad katalizatorem zawierającym zeolit dwuskładnikowy, który zawiera wymienne katjony czynne katalitycznie.

9. Sposób według zastrz. 1—7, znamienny tem, że stosuje się katalizator w postaci zeolitu dwuskładnikowego, zawierającego katjony czynne katalitycznie.

10. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że mieszaninę gazową, zawierającą dwutlenek siarki i tlen, przepuszcza się ponad katalizatorem, zawierającym zeolit dwuskładnikowy, który reagował z anjony czynne katalitycznie, tworząc z niemi ciało o charakterze soli.

11. Sposób według zastrz. 10, znamienny tem, że anjony czynne katalitycznie zawierają wanad.

12. Sposób według zastrz. 1—9, znamienny tem, że katalizator zawiera zeolit

dwuskładnikowy, który reagował z anjonem czynnym katalitycznym celem utworzenia z nim ciała o charakterze soli.

13. Sposób według zastrz. 2—12, znamieny tem, że zeolit dwuskładnikowy łączy się z ciałami stałymi rozcieńczającymi, celem utworzenia ciała fizycznie jednorodnego.

14. Sposób według zastrz. 13, znamieny tem, że ciała stałe, rozcieńczające, są bardzo porowate.

15. Sposób według zastrz. 13 i 14, znamieny tem, że ciała stałe, rozcieńczające, są czynne katalitycznie.

16. Sposób według zastrz. 13 i 14,

znamieny tem, że ciała rozcieńczające zawierają dużo krzemionki.

17. Sposób według zastrz. 2—16, znamieny tem, że katalizator pokrywa bryłki stałe ciała, na którym spoczywa (podłoże).

18. Sposób według zastrz. 17, znamieny tem, że rzeczony bryłki pokryte katalizatorem są czynne katalitycznie.

19. Sposób według zastrz. 17 i 18, znamieny tem, że rzeczony bryłki są z metalu.

The Selden Company.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.