

8 kwietnia 1932 r.

2

Bo1j 11/06

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 15576.

Kl. 12 g 4.

MKP Bo1j 11/06

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

Sposób wytwarzania podkładu do katalizatorów.

Zgłoszono 16 stycznia 1930 r.

Udzielono 8 lutego 1932 r.

Pierwszeństwo: 8 sierpnia 1929 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy podkładów, stosowanych podczas katalizy chemicznej prowadzonej w fazie par, zwłaszcza przy utlenianiu trójtlenku siarki zapomocą platyny albo tlenku wanadu, jako katalizatorów.

W patencie amerykańskim Nr 687834 opisano sposób otrzymywania bezwodnika siarkowego, zgodnie z którym tlenek wanadu strąca się w postaci mialko rozdrobionej na azbeście, pumeksie lub na innym bardzo porowatym materiale. W patencie amerykańskim Nr 1371004 opisano sposób, według którego mialko rozdrobiony podkład, którego cząstki nie przekraczają 60 mikronów średnicy, traktuje się związkami

wanadu, np. tlenkiem wanadu, wanadynianem amonu lub potasu, w celu wytworzenia katalizatora do otrzymywania bezwodnika siarkowego. Aby osiągnąć korzyści z tego procesu, pożądanym jest, żeby średnica materiału była dużo mniejsza, niż 60 mikronów, a korzystnie zbliżona do 1 mikronu.

Chociaż dobry katalizator można otrzymać, traktując porowaty podkład, jak np. ziemię okrzemkową, materiałem zdolnym do osadzenia tlenku wanadowego, nawet jeśli cząstki tego materiału przekraczają średnicę 5000 mikronów. Jednak lepsze wyniki można otrzymać, stosując jednolity sztuczny podkład, złożony zasadniczo z ziemi okrzemkowej, w mieszanej w krzemionkę.

Wykryto bowiem, że naturalne cząstki ziemi okrzemkowej rozcierają się łatwo i dają niepożądane skupienia miażdżonego pyłu, który nie tylko przeszkadza procesom katalitycznym, lecz dąży również do ograniczenia przepływu gazów przez masę katalityczną, a prócz tego jest trudny w manipulacji. Dalej, naturalnie odłamki ziemi okrzemkowej są niejednakowych wymiarów, co powoduje nierównomierne rozdrobnienia masy oraz prowadzenie strumienia gazu, przepływającego przez masę, wytworzonymi skutkiem jej niejednorodności kanalikami.

W przeciwieństwie do tych spostrzeżeń dawniejszych badaczy obecnie wykryto, że rozmiar poszczególnych cząstek ma mniejsze znaczenie. Faktycznie naturalna ziemia okrzemkowa w cząstkach około 5000 mikronów średnicy daje rezultat przynajmniej tak samo dobry, jak katalizatory z podkładami o średnicy cząstek mniejszej niż 60 mikronów. Jednakże jednakowy wymiar cząstek jest pożądanym, ponieważ przepływ gazu przez taki podkład jest bardziej równomierny i napotyka na mniejszy opór. Dalej jednolite zmielenie daje równomierny styk i równomierną przemianę oraz obniża opór dla przepływu gazu, dzięki czemu zmniejsza się ilość energii, potrzebnej do przeprowadzenia gazu przez katalizator, co z kolei odbija się na zmniejszeniu kosztu produktu.

Obecnie stwierdzono, że jeżeli zmieszać ziemię okrzemkową z dostateczną ilością szkła wodnego, żeby otrzymać masę dającą się urabiać, i wytworzyć z tej masy jednokowe kuleczki, a następnie rozłożyć szkło wodne, otrzymuje się produkt jednolity, złożony z ziemi okrzemkowej w mieszanej w krzemionkę. Produkt taki jest stosunkowo wolny od skłonności do wytwarzania pyłu, jest mocniejszy niż cząstki naturalnej ziemi okrzemkowej, nie rozpada się nawet we wrzącej wodzie, ma jednakowe wymiary i daje minimalny opór dla przepływu

gazu. Wynalazek niniejszy pozwala na otrzymywanie jednakowych kuleczek o znacznych wymiarach, zdolnych jako podkład do katalizatora.

Najkorzystniejszą postać wykonania wynalazku polega na tem, że miesza się w przybliżeniu 23 części ziemi okrzemkowej z 18 częściami handlowego potasowego szkła wodnego i dostateczną ilością wody, żeby wytworzyć dającą się urabiać ciastowatą masę, którą urabia się na kuleczki i suszy w temperaturze około 110°C. Kuleczki o średnicy około 5 mm dają wyniki zadawalniające. Po albo podczas suszenia krzemian rozkłada się za pomocą prażenia w strumieniu kwaśnego gazu, np. SO_2 . Temperaturę utrzymuje się około 400°C, podczas gdy dwutlenek siarki reaguje z zasadowym krzemianem, tworząc krzemionkę i sól potasową. Po skończonym prażeniu i po dostatecznym ostygnięciu otrzymanego produktu do łatwego z nim obchodzenia się, produkt ten zanurza się w materiale katalitycznym lub napyla się tym materiałem. Do celów katalizy bezwodnika siarkowego miesza się trzy części wanadynianu amonowego z roztworem, zawierającym 2,5 części wodorotlenku potasowego, przyczem obie substancje muszą być zupełnie czyste. Tak wytworzonym wanadynianem potasowym posypuje się czyste kuleczki aż do chwili, gdy kompozycja będzie zawierała od 40 do 50 g pięciotlenku wanadu na litr sztucznego podkładu. Produkt daje doskonałe rezultaty przy użyciu go w zwykły sposób.

Zgodnie z odmianą tego sposobu, można zmieszać ziemię okrzemkową i krzemian potasu w sposób opisany powyżej, poczem dodaje się pewną ilość kwasu, dostateczną do zobojętnienia alkaliów w szkło wodnem. Uwodniona krzemionka, wytworzona w ten sposób, działa jako czynnik wiążący, podobnie jak szkło wodne, użyte w przykładzie poprzednim. Wytwarza się kuleczki, suszy i praży w celu odwodnienia kwasu krzemowego. W podwyższonej temperaturze woda

z kwasu krzemowego zostaje odpędzona, pozostawiając szkielet krzemowy, w którym znajdują się umieszczone poszczególne cząstki ziemi okrzemkowej. W pewnych procesach rozkład krzemianu zapomocą czynnika kwasowego uskutecznia się w stanie ciekłym, zaś w innych uskutecznia się to podczas prażenia z dwutlenkiem siarki. Jakość ziemi okrzemkowej użytej ma duże znaczenie. Najlepsze wyniki otrzymuje się z ziemiami okrzemkowymi kopanymi w Kalifornji. Przy użyciu produktów handlowych osiąga się ujednostajnione przemiany z wydajnością powyżej 98%. Normalnie szybkość przepływu dwutlenku siarki równoważna jest tu 1,8 kg siarki przez 24 godziny na litr katalizatora.

Stosuje się szkło wodne potasowe. Można jednak stosować również inne związki krzemionki, jak np. uwodniony kwas krzemowy. Można stosować czysty rozpuszczalny związek wanadowy; a najlepszy jest, zarówno ze względu na wygodę, jak i na koszt, wanadynian potasowy otrzymany przez reakcję meta-wanadynianu amonowego z wodorotlenkiem potasowym. Chociaż specjalne zastosowanie zasad niniejszego wynalazku opisano w związku z otrzymywaniem katalizatora dla bezwodnika siarkowego, to jednak otrzymywanie kuleczek zapomocą cementowania sproszkowanego materiału w szkielecie krzemionkowym można zastosować i do innych katalizatorów, zwłaszcza katalizatorów używanych podczas katalizy prowadzonej w fazie gazowej. Zgodnie z wynalazkiem, kuleczki można nasycać związkami niklu, a następnie poddawać działaniu gazów redukujących,

dzięki czemu na podłożu otrzymuje się osad miążko rozdrobnionego niklu o równomiernych rozmiarach, wykazującego pewne zalety w porównaniu z innymi katalizatorami używanymi obecnie. W podobny sposób kuleczki można traktować innymi materiałami katalitycznymi, np. platyną, otrzymując wyniki również zadawalające. Fakt, że kuleczki, otrzymane zgodnie z wynalazkiem, są jednolite i nie rozpadają się przy zanurzeniu w wodzie, nawet na dłuższy okres czasu, i w podwyższonej temperaturze, czyni je specjalnie odpowiednimi do bardzo różnorodnych zastosowań.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania podkładu dla katalizatorów, znamieny tem, że ziemię okrzemkową zarabia się z rozpuszczalnym w wodzie krzemianem oraz wodą na masę ciastowatą, z której kształtuje się następnie kuleczki i suszy je, poczem krzemian rozkłada się gazem o odczynie kwaśnym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że katalizator wytwarza się przez ostateczne osadzenie substancji katalitycznej na podkładzie.

3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że rozpuszczalny w wodzie krzemian rozkłada się substancją o odczynie kwaśnym przed ukształtowaniem masy w kuleczki.

Monsanto Chemical Works.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.