

10

15

20



25

30

35

que se asocia catalíticamente el componente activo de una manera química o física. La estructura del cuerpo cambiador de la base y su constitución química se consideraron entonces como factores esenciales que habían de influir en el éxito del procedimiento. Pero, por sorprendente que pueda parecer el hecho, hemos descubierto recientemente que se pueden preparar masas de contacto para la preparación por contacto del ácido sulfúrico, que contengan silicatos no cambiadores de la base o polisilicatos de los elementos catalíticamente activos. Estas masas de contacto son muy eficientes, y aun cuando no son cuerpos cambiadores de la base, poseen al parecer muchas de las valiosas características operatorias de las masas de contacto que contienen zeolitos. Abrese un ancho campo a este respecto por cuanto no es necesario formar los silicatos del presente invento en las condiciones cuidadosamente controladas que requiere la producción de zeolitos. Por el contrario, los silicatos pueden prepararse en soluciones neutras o ácidas al papel de tornasol y muchos elementos catalíticamente activos tan fuertemente básicos que se introducen con dificultad en el núcleo de los zeolitos, pueden ser empleados eficazmente, puesto que forman naturalmente con facilidad polisilicatos neutros o polisilicatos de naturaleza no cambiadora de la base. Este campo mas amplio de selección constituye una de las ventajas del presente invento.

Los silicatos conforme al presente invento pueden ser empleados en forma de compuestos

40

no diluídos, si bien los mejores resultados se obtienen cuando lo son, de preferencia durante la formación y en todo caso antes de fijarlos, con disolventes de diferentes tipos, tales como por ejemplo, material poroso como harina fósil, piedra pomez

45

en polvo, glaucosil y sus similares o con harina fósil disuelta, cuerpos catalíticamente activos finamente divididos, cuerpos cambiadores de la base silíceos o no y sus derivados etc. En general, los disolventes descritos en las anteriores patentes a que antes se ha hecho referencia, pueden emplearse con buenos resultados.

50



Se comprenderá, sin embargo, que el presente invento se limita a las masas de contacto las cuales cuando se hallan recientemente preparadas contienen por lo menos un silicato

55

que tiene en combinación química con las mismas un elemento catalíticamente activo. Puede emplearse cualquiera de los elementos metálicos conocidos catalíticamente activos que sean susceptibles de formar silicatos, como por ejemplo, metales del grupo del platino, elementos metálicos de los grupos quinto y sexto del sistema periódico, hierro, manganeso y sus similares. Particularmente eficaces resultan los silicatos de vanadio en diferentes grados de oxidación, como por ejemplo, el silicato radical de vanadio, el silicato vanádico, los silicatos

60

compuestos no cambiadores de la base que contengan vanadio en diferentes grados de oxidación y sus similares.

65

Los silicatos empleados en el presente invento pueden prepararse de diferentes modos;

70

Los silicatos empleados en el presente invento pueden prepararse de diferentes modos;

75

por ejemplo, por la reacción de silicatos solubles con uno o mas metalatos, con una o mas sales metálicas o con ambos a la vez, pero siendo, naturalmente, tales las condiciones que no se formen zeolitos. Las sales y metalatos pueden ser simples o compuestos, tales como los compuestos de amonio, del cianógeno etc. De esta suerte pueden prepararse silicatos simples, un ejemplo de los cuales es la reacción entre el sulfato vanádico y el vidrio soluble cuando al emplearse una pluralidad

80



de metalatos o sales metálicas o ambos a la vez se obtiene silicatos compuestos. Así por ejemplo, el producto de reacción entre el vidrio soluble y el sulfato vanádico o el sulfato de aluminio da un silicato compuesto que contiene aluminio y vanadio tetravalente. Tal silicato compuesto es con frecuencia mas eficiente que un silicato sencillo. Pueden, pues, prepararse los silicatos compuestos por la reacción de tres tipos de componentes, es decir, por lo menos, un silicato, un metalato y una sal metálica, en condiciones que no produzcan un zeolito.

90

Pueden introducirse los disolventes por cualquiera de los nuevos metodos descritos en nuestra patente anterior número 106.419 en combinación con los catalizadores zeoliticos, prefiriendo nosotros emplear masas de contacto de un silicato compuesto por ser mas eficaces, de ordinario, que las de un silicato sin disolver, en las cuales frecuentemente la concentración de los elementos cataliticamente activos es desfavorable para la ob-

95

100

tención de buenos resultados .

106

Se comprenderá que los elementos descritos en nuestras patentes anteriores 106.419 y 104.472 como pueden entrar en la formación del zeolito son susceptibles de emplearse para formar los silicatos no cambiadores de la base del presente invento por lo que se incluyen en el mismo. El presente invento tiene, además la ventaja de que

110



muchos de los elementos mencionados en las referidas patentes que son difíciles de introducir en el zeolito en forma no cambiante, requiriendo en algunos casos el empleo de compuestos complejos, forman fácilmente silicatos no cambiadores de la base,

115

simples o compuestos, no siendo normalmente necesario introducirlos en forma de compuestos complejos. Si bien es una ventaja del presente invento el hecho de poderse introducir muchos de tales elementos en una forma más sencilla que en el caso de masas

120

de contacto de un zeolito, se comprenderá que el invento no se limita en modo alguno a la introducción de los referidos elementos en forma de simples compuestos y que, por el contrario, pueden introducirse en forma de cualquiera de los compuestos complejos descritos en las mencionadas patentes. Muchas

125

veces será conveniente y ventajoso emplear compuestos complejos de fácil descomposición e introducir disolventes que puedan ser fácilmente separados o destruidos calentándolos, lixiviándolos o por otros

130

medios, puesto que al introducir tales compuestos y separarlos luego puede darse una porosidad adicional a los silicatos simples o compuestos que aumenta

considerablemente su eficacia catalítica.

135

Los silicatos catalizadores del presente invento no solamente se preparan en muchos casos con mas facilidad que los zeolitos, ofreciendo una selección de elementos mas amplia, sino que participan en gran parte de las ventajas de estos últimos, tales como una adecuada resistencia a las altas temperaturas, una fuerza mecánica satisfactoria etc. Cuando se emplean conforme al invento silicatos catalizadores muy diluidos, algunas veces la cantidad de silicato no es suficiente para comunicar la gran fuerza mecánica que se desea.

140



16

145

En tales casos, será muchas veces conveniente lavar el silicato diluido con una solución diluida de un silicato soluble, tal como el vidrio soluble para producir una superficie de silificación que aumente la fuerza mecánica de la masa de contacto, incluyéndose en el invento esas masas de contacto tratadas posteriormente. Para reforzar el catalizador y darle un poder adicional de cementación pueden emplearse tambien compuestos alcalinos y metales terroso-alcalinos.

150

155

Los silicatos simples y compuestos que constituyen los nuevos catalizadores del presente invento pueden someterse en algunos casos a transformaciones químicas secundarias por un tratamiento previo de calcinación, como los descritos en nuestras anteriores patentes mencionadas, los cuales pueden naturalmente aplicarse asimismo a las masas de contacto del presente invento, o bien cambiarse en la misma catalisis. Por consiguiente

160

165

Los catalizadores y masas de contacto del presente invento van a ser descritos y reivindicados con referencia a su reciente preparación, como acostumbra a hacerse en la nomenclatura catalítica.

170

Quando los componentes catalíticamente activos se hallan presentes a la vez en combinación química con el silicato y en el disolvente, éste último pueden ser siliceo o no. De esta suerte pueden emplearse disolventes que contengan un material finamente dividido, tales como harina fósil impregnada en componentes catalíticamente activos, como queda dicho, cuerpos cambiadores de la base o sus derivados que sean catalíticamente activos.

175



Estos cuerpos catalíticamente activos cambiadores de la base que se emplean como disolventes de los silicatos catalíticamente activos pueden ser zeolitos bicomponentes o multicomponentes, cuerpos no silíceos cambiadores de la base, derivados de los zeolitos ácidos, lixiviados, o de los cuerpos no silíceos cambiadores de la base. Como se comprenderá, el empleo de los cuerpos cambiadores de la base catalíticamente activos o de sus derivados en el procedimiento de la fabricación del ácido sulfúrico por contacto no se reivindica ampliamente en el presente invento, sino que forman el objeto de las anteriores patentes mencionadas, es decir de nuestra patente número 108.783 de 3 de agosto de 1927

180

185

En esta patente el empleo de los cuerpos cambiadores de la base catalíticamente activos se reivindica únicamente y de la otra patente con ella relacionada número 113.362 de 5 de junio de 1929. En esta patente el empleo de los cuerpos cambiadores de la base catalíticamente activos se reivindica únicamente

190

195 en combinación con los silicatos no cambiadores de la base catalíticamente activos que constituyen la característica esencial del presente invento;

El invento va a ser descrito a continuación con mayor detalle y referencia a los siguientes ejemplos específicos:

EJEMPLO 1

16 partes de ácido vanádico se mezclan con 300 partes de agua para formar un lúgamo fino que se acidifica con ácido sulfúrico calentándolo hasta una ebullición moderada y haciendo pasar luego una corriente de dióxido sulfúrico hasta obtener una solución azul de sulfato radical de vanadio. Se disuelven 140 partes de viario potásico disuelto de 39° Bé. en 500 partes de agua y se vierte la solución del sulfato radical de vanadio en una fina corriente agitando fuertemente hasta que la mezcla de reacción sea neutra o ligeramente ácida con el papel de tornasol. El producto de la reacción es un color pardo-grisáceo que se separa del licor madre por medio de un filtro en el vacío constituye un polisilicato del radical vanadio, se seca luego preferentemente a una alta temperatura y se aparta en fragmentos. Si la cantidad de sulfato radical de vanadio no fuera suficiente por completo para hacer la mezcla reactiva débilmente ácida con el papel de tornasol, se agregará la cantidad necesaria de un ácido orgánico o mineral, tal como el ácido acético o el hidrocórico.

Se echan los trozos de silicato en un convertidor y se tratan durante largo tiempo por



una corriente de gases de mechero diluidos del 3 al 5 % a una temperatura de 400 a 500°C , con lo cual se obtiene una buena masa de contacto para la preparación del ácido sulfúrico por contacto;

230

En lugar de preparar un polisilicato no disuelto es preferible y resulta mucho mas económico emplear un polisilicato diluido en el cual pueden ser los disolventes inertes, activadores o cataliticamente activos por sí mismos. Un disolvente muy útil y barato es la tierra de "Celita" o los desperdicios de las briquetas de "Celita".

235



240

Los disolventes pueden ser introducidos total o parcialmente en las soluciones de sulfato radical de vanadio y de vidrio fundido. 60 a 80 partes de residuos de briquetas de "Celita" dan una masa de contacto de disolución satisfactoria y de alta eficiencia en el procedimiento de fabricación del ácido sulfúrico por contacto.

245

La masa de contacto disuelta se forma preferentemente en trozos convenientes, resultando ventajoso mezclarla previamente con materiales adecuados que posean propiedades cementadoras, tales como, por ejemplo, óxido o hidróxido cálcico, hidróxido potásico, carbonato potásico, sulfato ó

250

bisulfato potásico, nitrato potásico, cloruro potásico u otros compuestos de los metales alcalinos o terrosos-alcalinos, siendo suficiente la cantidad de material cementador agregada para dar a los granulos formados la necesaria consistencia y evitar que se deshagan.

255

De ordinario, se conseguirá este resultado con la adición de un 15 a 20 % de su peso

del polisilicato disuelto.

260

Los gránulos de la masa de contacto disuelta se echan en un convertidor, haciendo pasar sobre la masa gases de mechero o de fundición libres de polvo que contengan de un 4 a un 9 % de SO_2 , a una temperatura de 400 a 550° C., con lo que se obtiene una eficiencia de SO_2 a SO_3 de 96 a 98,5 %. Si bien los gases deben hallarse exentos de polvo, pueden contener los venenos bien conocidos por los operarios de la catálisis del platino, tales como el arsénico y sus similares.

265



270

Otras masas de contacto igualmente eficientes pueden obtenerse por un procedimiento algo modificado, transformando el sulfato radical de vanadio en el vanadato potásico de color café oscuro por medio de una solución de hidróxido potásico de 10 N. El vanadato potásico se mezcla luego con el vidrio soluble, introduciéndose gradualmente ácido sulfúrico 2 N. al mismo tiempo que se agita fuertemente hasta que la mezcla reactiva sea neutra o ácida con el papel de tornasol. Será conveniente dejar que reaccione la mezcla por espacio de una hora o dos en condiciones alcalinas o neutras con respecto a la fenolftalina, manteniéndose la temperatura entre los 50 y 60° C. Después de enfriar la mezcla se agrega el resto de ácido sulfúrico para hacerla neutra o débilmente ácida con el papel de tornasol y se la separa finalmente por presión del líquido madre. Se parte la torta seca en trozos convenientes y la gran capilaridad que posee aumenta

275

280

285

la eficiencia catalítica de la masa.

290

La tierra de "celita" que se emplea puede impregnarse si se desea con un 5 a un 10 % de su peso de sales de los ácidos metálicos de los grupos quinto y sexto del sistema periódico, tales como vanadato de aluminio, vanadato de cobre, vanadato de plata, aluminato, tungstato y sus similares o bien, en lugar de emplear tierra de "celita" impregnada,

295

puede hacerse uso de zeolitos catalíticamente activos ó inactivos, cuerpos cambiadores de la base o sus derivados, como por ejemplo, cuerpos cambiadores de la base en los cuales las bases cambiables hayan sido sustituidas por óxidos, tales como los de hierro, cobalto, níquel, cobre, aluminio y así sucesivamente. Los cuerpos cambiadores de la base que



300

hayan reaccionado con los aniones, tales como los contenidos en el ácido sulfúrico o ácidos metálicos de los grupos quinto y sexto para formar los llamados

305

cuerpos semejantes a las sales, constituyen otra clase de disolventes efectivos. Los cuerpos cambiadores de la base lixiviados, catalíticamente activos o inactivos y silíceos o no, son, pues, disolventes muy eficaces, y pueden prepararse por el tratamiento

310

de los cuerpos cambiadores de la base después de formados y fijados por un ácido disuelto, como los ácidos hidroc্লórico, nítrico o sulfúrico del 2 al 3 %.

315

Esto da por resultado la separación total o parcial de las bases alcalinas cambiables y la obtención de disolventes altamente porosos y de rica capilaridad que aumentan en una forma muy ventajosa la eficiencia catalítica de las composiciones.

EJEMPLO 2

320 Se forma un lógamo fino con 22 partes
de vanadato de amonio y 300 partes de agua y se trans-
forma esta mezcla en el vanadito azul-verdoso hacien-
do pasar una fuerte corriente de dióxido de sulfuro
en suspensión a una temperatura de 90 a 100° C. Se
325 agrega luego cantidad suficiente de 10 N. KOH has-
ta obtener el vanadito de potasio de color café os-
curo y se mezcla esta solución con 140 partes de vi-
drio fundido potásico o sódico de 39° Ré disuelto en
300 a 400 partes de agua. Se agregan a la mezcla en
una proporción de 60 a 80 partes materiales ricos en
330 SiO₂, tales como glaucoxil (el residuo de la arena
verde tratado por un ácido), tierra diatómica, frag-
mentos quebrantados de silicatos naturales o artifi-
ciales cambiadores o no de la base y cuerpos o zeoliti-
tos no silíceos cambiadores de la base y disueltos
335 en materiales ricos en silice ú óxido de aluminio.
Se agrega luego a la suspensión de un 20 a un 30 %
de solución de sulfato de aluminio hasta que la mez-
cla reactiva sea neutra o ácida con el papel de tor-
nasol. Despues de separar el líquido madre de la
340 torta del modo usual y corriente, se la seca prime-
ramente a 100° C. y se la calienta luego en una co-
rriente de aire entre los 300 y 400° C. de preferen-
cia en presencia de gases de SO₂, partiéndose por úl-
timo en trozos convenientes, con lo que se obtiene
345 una masa de contacto de una alta eficiencia para el
procedimiento de la fabricación del ácido sulfúrico
por contacto.

Esta eficiencia puede demostrarse

350

355



360

365

370

375

echando 200 a 300 c.c. de la masa en un tubo de 1-a-1 1/2'' de diámetro y haciendo pasar de 5 a 9 % de SO₂ sobre la masa de contacto a una temperatura de 400 a 550° C. la cual será convenientemente regulada y gradualmente variada en dirección de la corriente del gas, desde los 550 a los 400° C. De este modo se obtiene fácilmente eficiencias de conversión, de 96 a 98 %. Si los fragmentos de la masa de contacto no poseen suficiente fuerza física, pueden ser tratados por diferentes adherentes antes de su calcinación, tales como vidrio soluble o compuestos de los metales alcalinos o terroso-alcalinos que se agregarán en cantidades entre un 5 y un 15 % del peso de la masa de contacto disuelta. Este refuerzo puede realizarse ventajosamente, por ejemplo, lavando la torta recién preparada con una débil solución de vidrio potásico soluble.

El componente vanadita de la masa de contacto anteriormente descrita puede ser reemplazado parcialmente por otros metales y los componentes de la sal metálica, a saber; el sulfato de aluminio, pueden ser total o parcialmente sustituidos por una o mas soluciones metálicas salinas, como las sales de titanio, zirconio, torio, zinc, cadmio, cobre, plata, cromo, hierro, cobalto, níquel, cerio platino, bismuto, vanadio etc.

EjemPlo 3

Se preparan las siguientes soluciones:

(1). - Se disuelven 20 partes de V₂O₅ en 150 a 200 partes de agua que contenga aproximada-

380

mente 17 partes de KOH al 90 %.

1

385

(2). - Se disuelven 6 partes de sulfato de cobre con 5 moléculas de agua en 150 a 200 partes de agua y se agrega una solución concentrada de amoniaco hasta obtener el compuesto cupro-amónico de un color azul claro.



390

(3). - Se disuelven 2 partes de óxido de aluminio recientemente preparado en una cantidad correspondiente de N. KF para producir aluminato potásico.

395

(4). - se disuelven 80 partes de vidrio potásico soluble de 33° Bé. en dos volúmenes de agua, agregándose un 10 % de amoniaco hasta que el precipitado nebuloso obtenido primeramente vuelva a disolverse.

400

(5). - Se disuelven 60 partes de sulfato férrico con 9 moléculas de agua en 400 partes de agua.

405

Las soluciones de aluminato y de compuesto cupro-amónico se vierten juntas en el recipiente y se agregan de 80 a 90 partes de tierra de infusorios sin moler para formar una suspensión. Las soluciones de vanadato y de vidrio fundido se mezclan luego agitándolas fuertemente, mientras que la solución de sulfato férrico se vierte en una corriente fina. A continuación se hace la mezcla reactiva neutral o ligeramente ácida con el papel de tornasol, empleando si fuera necesario ácido sulfúrico 2 N. y se libra el producto obtenido del líquido madre por filtración y prensa después de lo cual se lava por trozos con unas 300 partes de agua.

410

415

Se seca luego la torta filtradora a una alta temperatura, por ejemplo a 150° C. y se parte en pequeños trozos, formandose así una masa de contacto que contiene una mezcla de silicatos compuestos de vanadio, cobre, aluminio y hierro disueltos con tierra no molida de infusorios.

420



425

Se vierte la masa de contacto en un convertidor apropiado, se calcina por aire calentado entre los 400 y 500° C. y se somete luego a un tratamiento preliminar a unos 450° C. por medio de gases de mechero disueltos. Despues de este tratamiento previo la masa puede emplearse en la fabricación de ácido sulfúrico por contacto, usándose con un 6 a un 7 % de gases de mechero y oscilando la temperatura entre los 500 y 550° C. en las partes de la masa de contacto de velocidad mas alta en su reacción y a temperaturas mas bajas de 400° C. en otras partes de la misma para su mejor equilibrio.

430

En lugar de emplear el compuesto cupro-amónico anteriormente descrito puede hacerse uso de otros compuestos complejos y sustituirse los metalatos por el aluminato. El componente sal metálica puede, por lo tanto, sustituirse total o parcialmente por cantidades correspondientes de otras sales

435

metálicas, especialmente por las de los metales pesados. Tambien se puede sustituir el vanadato potásico por una cantidad correspondiente de vanadito potásico ó en parte por cantidades correspondientes

440

de los metalatos potásicos o por los ácidos metálicos de los grupos quinto y sexto del sistema periódico, tales como tungstato, tantalato, molibdato, y sus

similares;

EjemPlo 4

445

6.5 partes de óxido de aluminio recién precipitado se disuelven en una solución N. de hidróxido potásico para formar el correspondiente aluminato potásico. A esta solución se agregan disolventes ricos en SiO_2 tales como silicatos molidos cuarzo, roca molida, tufas, lava de origen vol-

450



vánico o eruptivo zeolitos naturales o artificiales, harina fómil o tierra de infusorios, residuos de briquetas de "Celita" o sus similares. Si se emplean estos últimos residuos, la proporción conveniente será de unas 80 a 100 partes. Otros disolventes apropiados, son los coloidales SiO_2 o ácidos silícicos

455

compuestos obtenidos por la lixiviación de silicatos cambiadores de la base, naturales o artificiales con ácidos minerales disueltos, para separar tanto las bases cambiables como la parte básica no cambiante de la molécula. En algunos casos puede agregarse

460

de un 5 a un 10% de cuerpos artificiales cambiadores de la base lixiviados con ácidos minerales disueltos pero solo hasta el punto de remover total o parcialmente las bases cambiables. Estos materiales tienen

465

un poder de absorción muy alto y fortalecen la masa de contacto para su mejor eficiencia. A la suspensión de aluminato se agrega rápidamente 100 partes de solución de vidrio potásico soluble de 33° Be, disueltos en 100 partes de agua, agitando fuertemente y

470

una solución de sulfato radical de vanadio preparada del modo usual y corriente por la reducción de V_2O_5 ; esta adición se hace en una fina corriente hasta que la mezcla reactiva resulte neutra o débilmente ácida

475

con el papel de tornasol. Se obtiene un polisilicato disuelto gelatinoso o una mezcla de polisilicatos que contienen aluminio, silicio y V_2O_5 en la molécula compuesta. El líquido madre se separa del modo habitual y la torta así obtenida se seca a una alta temperatura partiéndose luego en trozos convenientes. El orden en que se hace reaccionar estas tres clases de componentes puede cambiarse a voluntad o bien variar las proporciones de dichos componentes dentro de amplios límites, produciéndose masas de contacto de eficiencia similar. El óxido de aluminio puede substituirse también por meta-

480



485

luros que contengan vanadio, tungsteno, molibdeno, plomo, zinc o cadmio.

490

Los gránulos de la masa de contacto anteriormente descrita se calcinan primeramente con aire a una temperatura de 400 a 500° C. y después con gases de mechero disueltos que contengan un 3 % aproximado de SO_2 . Después de este tratamiento un 7 a un 8 % de gases de mechero libres de polvo que contengan venenos para las masas ordinarias de contacto de platino, se hace pasar sobre la masa y se establece un procedimiento muy eficiente para la fabricación de ácido sulfúrico por contacto a temperaturas que oscilan entre 420 y 550° C. La distribución de la temperatura a través del catalizador debe ser tal que se mantenga 500 a 550° C. en la parte de la masa de contacto que se pone primeramente en contacto con los gases con-

495

centrados de SO_2 y allí donde se desee la máxima velocidad de reacción, mientras que las últimas partes de la masa de contacto son mantenidas a una tempera-

500

505

tura de 400 a 420° C. lo cual favorece el mejor equilibrio de la reacción.

510

Algunas veces será conveniente y ventajoso agregar de 2 - 5 % de un óxido metálico tal como óxido de hierro, de titanio o de cobre a los disolventes descritos en los ejemplos anteriores. Esta adición parece aumentar la eficiencia catalítica de la masa de contacto, así como su resistencia a las altas temperaturas.



16 DIC. 1929

515

EJEMPLO 5

Seis partes de V_2O_5 se transforman en vanadato potásico por medio de N. KH y se agregan 150 partes de solución de vidrio potásico soluble de 33° Bé. disueltas en 30 partes de agua. A continuación se introducen de 60 a 80 partes de tierra diatómica sin moler en la mezcla agregándose en una fina corriente mientras se agita con fuerza una solución de 40 partes de sulfato de aluminio con 18 moléculas de agua disueltas en 250 partes de agua. Después de agregar la solución de sulfato de aluminio,

520

525

la mezcla reactiva debe ser neutra o alcalina con respecto a la fenolftalina. Esto puede realizarse variando la cantidad de sulfato de aluminio empleado o agregando un ácido sulfúrico de pocos grados. La mezcla reactiva es luego separada del

530

líquido madre del modo habitual, lavada con doble cantidad de la de dicho líquido obtenido, secada y pulverizada. Este es un cuerpo no silícico cambiador de la base y se emplea como disolvente en un silicato radical de vanadio agregando el polvo a uno de los componentes antes de la reacción. Así por

535

ejemplo, se suspenden 6 partes de $V_2 O_5$ en 300 partes de agua para formar un légamo fino, se acidifica con dos a tres partes de ácido sulfúrico concentrado y se reduce luego al sulfato radical azul de vanadio por medio de gases de SO_2 que se hacen pasar a la solución a una temperatura de alta ebullición. Se mezclan 54 partes de una solución de vidrio fundido de 33° Bé. disueltas en 300 partes de agua con el zeolito catalíticamente activo y pulverizado descrito en el primer párrafo del ejemplo, incorporándose luego la suspensión a la solución de sulfato radical de vanadio mientras se agita fuertemente con lo que se precipitará un silicato radical de vanadio. Debe tenerse cuidado de que después de haber hecho reaccionar todas las soluciones la mezcla resultante sea neutra o ácida con el papel de tornasol, lo cual se realizará, en caso necesario, con el auxilio de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico. La masa compuesta obtenida se calcina a 400° C., se le trata primero con gases disueltos de SO_2 durante un corto tiempo y se hacen pasar después por ella gases de mechero en una proporción de un 1 a un 9 % y a una temperatura entre los 420 y los 500° C., obteniéndose así un procedimiento muy eficiente para la fabricación del ácido sulfúrico por contacto. La proporción entre los gases de mechero y la masa de contacto será preferentemente de 1.500 volúmenes de 7 a 9 % de gases de mechero por hora para 200 volúmenes de masa de contacto.

540

545

550

555

560

565



EJEMPLO 6

Se disuelve una mezcla de 15 partes

- de V_2O_5 y 4 partes de WO_3 en 300 partes de KOH que contengan bastante KOH para transformar los óxidos en los correspondientes metalatos potásicos. Se mezclan agitando en esta solución, unas 90 partes de tierra de "Celita" o si se desea, se la sustituye parcial o totalmente por otros disolventes distintos de los descritos en los ejemplos anteriores. Se calienta la suspensión a una temperatura de 80 a 90° C. y se la hace gradualmente algo ácida empleando 2 N. de ácido sulfúrico. V_2O_5 y WO_3 se precipitan en el disolvente. La mezcla se seca luego y se agita.
- 570
- 575
- 580
- 585
- 590
- 595



16

con los gases de mechero, como con los gases fundidos.

600

EjemPLO 7

605



610

615

620

625

Se disuelven 40 a 50 partes de SiO_2 en forma de solución de vidrio fundido potásico o sódico de 33° Bé. en 20 volúmenes de agua y se mezclan con materiales ricos en SiO_2 , tales como los descritos en los ejemplos anteriores, hasta que se obtenga una suspensión que se agitará inmediatamente. Se disuelven 18 partes de V_2O_5 en suficiente solución de potasa caústica del 10 al 20% de manera que se obtenga vanadato potásico. Otras 18 partes de V_2O_5 se reducen al sulfato azul radical de vanadio por el dióxido sulfúrico en una suspensión acuosa acidificada por el ácido sulfúrico. Se requieren aproximadamente de 200 a 300 partes de agua, separándose por ebullición el exceso de SO_2 . La mezcla de vidrio fundido y vanadato potásico se vierten juntas y se deja correr agitando fuertemente la solución de sulfato radical de vanadio, teniendo cuidado de que la mezcla reactiva acabe por ser neutra con el papel de tornasol. Si fuera necesario, puede graduarse la neutralidad con relación al papel de tornasol mediante pequeñas adiciones de hidróxido potásico N. o de ácido sulfúrico N. Se obtiene una gelatina verde, y sucia que se filtra por succión, lavándola en una pequeña cantidad de agua y secándola con lo que se constituye un silicato compuesto o una mezcla de silicatos que contienen vanadio tetravalente o pentavalente con materiales que son ricos en SiO_2 .

630 La masa de contacto se somete a un tratamiento preliminar, como se ha descrito en los ejemplos anteriores, quedando entonces dispuesta para su empleo en el procedimiento de fabricación del ácido sulfúrico por contacto y dando eficiencias de conversión del SO_2 en SO_3 que alcanzan de 96 a 98.5 %;

635 La tierra de "Celita" u otro disolvente que se incorpore a la solución de vidrio fundido, puede impregnarse también con 3 a 5 % de óxidos de hierro, níquel, plata, cobre, cobalto, aluminio u otros óxidos que puedan ser precipitados en el disolvente de las soluciones de sus sales por medio de un alcalí disuelto. Los disolventes pueden impregnarse también con vanadatos metálicos, molibdatos tungstatos, cromatos o tantalatos, especialmente las sales metálicas pesadas. Una impregnación con un 3 a un 5 % de estos metalatos da un resultado muy satisfactorio. La impregnación del disolvente aumenta la eficiencia catalítica de la masa de contacto compuesta, puesto que los disolventes son por lo menos en parte, catalíticamente activos;

640  16 DIC. 1929

645 EJEMPLO 8

650 Los silicatos o polisilicatos catalíticamente activos o las masas de contacto que los contienen, como se ha descrito en los ejemplos anteriores, pueden ser revestidos de fragmentos macizos de canteras de origen natural o artificial tales como por ejemplo materiales ricos en sílice como fragmentos de cuarzo, piedras filtradoras de cuarzo, piedras areniscas, fragmentos de gelatina silíceas, piedras diatómicas, briquetas de "Celita", fragmentos de

660

Piedra pomez, o fragmentos de silicatos naturales o artificiales, ya sean cambiadores o no de la base, especialmente los zeolitos disueltos en materiales ricos en sílice. Otros cuerpos macizos de canteras

665

pueden ser disueltos o no, cuerpos no silíceos cambiadores de la base o sus derivados, fragmentos de porcelana sin vitrificar, gránulos metálicos como



16 DIC. 1929

670

los de aluminio o gránulos de aleaciones metálicas, tales como de ferrosílice, ferrovanadio, ferrocromo y sus similares, especialmente cuando sus superficies han sido hechas ásperas. El revestimiento de los bloques o sillares macizos puede tener lugar después de haberse formado las masas de contacto o bien pueden hacerse reaccionar éstas últimas sobre dichos bloques y formarse in situ. Así por ejemplo los

675

componentes que tienen reacción alcalina, tales como el vidrio soluble y las soluciones de metalatos, pueden ser primeramente depositados sobre los fragmentos de material y esparcirse luego sobre ellos los componentes de la sal metálica en cantidad suficiente para producir silicatos no cambiadores de la base. Si se desea, puede invertirse el orden en el que son revestidos los componentes.

680

En lugar de emplear fragmentos naturales macizos de canteras pueden prepararse fragmentos artificiales por la formación de gránulos de "Celite", tierra de infusorios o harina fósil, cuarzo pulverizado, gelatina de sílice, silicatos pulverizados disueltos o no, cuerpos no silíceos cambiadores de la base o sus derivados, pudiendo emplearse

685

varios adherentes como el vidrio soluble, las sales

690

695

metálico-alcálinas y sus similares; calcinándose, naturalmente, los gránulos después de su formación, preferentemente a 400 a 500° C y sometiéndolos si se desea a un tratamiento posterior por un ácido inorgánico, tal como el sulfúrico, el hidrocblórico y sus similares.

700



705

Otro material de partida para la preparación de fragmentos artificiales de cantera, es por ejemplo, la arena verde previamente tratada con alcalí o vidrio soluble, de diferentes modos, e hidratada luego para aumentar las propiedades físicas del material, especialmente su poder de absorción. Otra masa voluminosa de cantera puede obtenerse tratando ciertas formas de sílice, como la tierra diatómica, por la cal en presencia del agua y empleando o no el calor; Pueden substituir a la cal otros óxidos o hidróxidos como los del estroncio. Se seca y pulveriza el producto o bien puede calcinarse o carbonizarse la masa húmeda. En virtud

710

de este procedimiento, se produce una cantidad conveniente de metasilicato cálcico hidratado que resulta un gran disolvente para la preparación de silicatos o polisilicatos catalíticamente activos y de sus mezclas para emplearlas en el procedimiento

715

de fabricación del ácido sulfúrico por contacto, resultando también un excelente material para la preparación de fragmentos macizos de cantera empleados en las masas de contacto descritas en este ejemplo.

720

Para obtener una buena envoltura sobre los fragmentos de cantera pueden emplearse dife-

725

rentes adherentes, como por ejemplo, sales alcalinas, neutras o ácidas de los metales que forman los alcalís, como por ejemplo, sulfatos, cloruros, nitratos, vidrio fundido, carbonatos, hidróxido y sus similares. La proporción entre los silicatos y polisilicatos catalíticamente activos y los fragmentos de cantera viene a ser de un kilo de silicato disuelto o no por cada diez litros de fragmentos de cantera del tamaño de guisantes.

730



EjemPlo 9

735

Fragmentos de cuarzo del tamaño de guisantes se tratan con una solución al 20 % aproximado de ácido hidrofúrico para corroer la superficie de los fragmentos, o bien, si se desea, puede calentarse los fragmentos de cuarzo con hidróxido potásico concentrado, o con una mezcla de este cuerpo y de aluminato como el de potasio, lavando luego la mezcla para privarla del exceso de alcalí.

740

Este tratamiento produce un efecto análogo al de la corrosión por el ácido hidrofúrico.

745

Estos fragmentos de cantera se revisitan luego con los silicatos catalíticamente activos descritos en los ejemplos anteriores, siendo la proporción de esta envoltura de una parte de su peso por diez volúmenes de fragmentos de cantera.

750

Los silicatos catalíticamente activos pueden formarse sobre dos fragmentos in situ, o bien los silicatos previamente formados pueden ser pulverizados y depositados en dichos fragmentos por el auxilio de substancias adherentes como pequeñas cantidades de vidrio soluble o sulfato de magnesia,

KOH, NaOH y sus similares.

- 755 Un silicato catalíticamente activo que puede emplearse sobre los fragmentos anteriormente descritos se obtiene transformando 2 partes de Al_2O_3 en aluminato potásico por medio de una solución N. de hidróxido potásico. Esta solución se mezcla con 40 partes de vidrio sódico soluble disueltas en cinco volúmenes de agua, vertiéndolas luego en una solución de mezcla que contenga cuatro partes de ácido cloro-platínico en forma de solución de 2 a 5 % y 15 partes de sulfato férrico con 9 moléculas de agua. Mientras se está vertiendo la solución de sulfato férrico y ácido cloro-platínico, debe agitarse fuertemente la mezcla reactiva procurando que los cuerpos de silicatos resultantes que contienen aluminio, SiO_2 hierro y platino sean neutros con el papel tornasol. Si fuera necesario podrá graduarse la neutralidad de modo habitual. Se hace salir luego el líquido madre del cuerpo de silicato, prensando éste y lavándole después de seco.
- 760 En lugar de preparar un silicato no disuelto como se describe mas arriba, puede prepararse un silicato disuelto que contenga materiales disolventes ricos en sílice, como el coloidal SiO_2 , harina fósil o tierra de infusorios y sus similares. El revestimiento de los fragmentos se verifica en el modo descrito en los ejemplos anteriores y si se emplean silicatos disueltos, se obtiene una notable economía de platino. Después de someter la masa final de contacto al tratamiento preliminar usual y corriente con un 3 % aproximado de gases de mechero a
- 765
- 770
- 775
- 780



10

785

unos 450 ° C., se transforma en una masa de contacto de platino de gran eficiencia para el procedimiento de fabricación del ácido sulfúrico por contacto.

EJEMPLO 10

790



795

16

Otra clase de masas efectivas de contacto se obtiene incorporando silicatos catalíticamente activos a los cuerpos cambiadores de la base catalíticamente inactivos, a sus derivados semejantes a las sales o a sus derivados lixiviados.

Los cuerpos cambiadores de la base pueden ser silíceos o no, debiendo ser en el primer caso bicomponentes o multicomponentes. Además de los silicatos catalíticamente activos, los cuerpos cambiadores de la base pueden contener también componentes catalíticamente activos. Una masa de contacto representativa de este tipo se prepara formando 16 partes

800

de ácido vanádico en un légamo fino con 300 partes de agua, acidificando esta mezcla con ácido sulfúrico y reduciéndola al sulfato radical azul de vanadio del modo usual y corriente. Esta solución de sulfato radical de vanadio se divide luego en dos partes en la proporción de 1:2. Una tercera parte de la solución azul se trata lentamente por una solución de potasa cáustica hasta que se forme una

805

solución de vanadito potásico de color café oscuro. Se mezcla esta con una solución que contenga 140 partes de solución de vidrio potásico soluble de 36° Bé. diluida en 500 partes de agua, agregándose los dos tercios restantes de la solución de sulfato radical de vanadio en una fina corriente mien-

810

815

tras se agita con fuerza; la masa se solidifica primeramente en una gelatina gris-verde y se transforma al seguir agitándola en agregados granulares fácilmente filtrables. Debe cuidarse de que la mezcla sea neutra o ligeramente ácida con el papel

820

de tornasol a cuyo fin se le agregará ácido sulfúrico diluido en cantidad suficiente. Se deja luego reposar la mezcla reactiva, se la decanta, prensa y lava con agua y finalmente se la muele. En lugar de silicatos insolubles puede prepararse un silicato soluble empleando materiales disolventes, por ejemplo materiales ricos en SiO_2 .



825

La composición de la masa de contacto descrita puede impregnarse en zeolitos bicomponentes o multicomponentes o en cuerpos cambiadores de la base no silíceos, por ejemplo, del siguiente modo:

830

40 partes de solución de vidrio potásico soluble de 33° Bé. se disuelven en 4 a 5 volúmenes de agua agregando a los cuerpos de silicatos descritos tierra de infusorios sin moler y

835

agitando fuertemente esta suspensión para obtener una distribución uniforme. La cantidad de disolventes agregados debe ser tal que la mezcla pueda ser bien agitada. 60 partes de sulfato de aluminio que contengan 18 moléculas de agua se disuelven

840

en 200 partes de agua y se agrega bastante amoníaco al 20% para precipitar el hidróxido de aluminio. Después de librarla del líquido madre, se lava y trata la mezcla con suficiente solución de hidró-

845

xido potásico 2N. para transformarla en el correspon-

850

diente aluminato potásico. Se vierte luego la solución de aluminato en la solución de vidrio soluble que contiene los cuerpos de silicatos y se calienta la mezcla a unos 60° C. Obtiénese así un precipitado gelatinoso que puede aumentarse por la adición gradual de ácido sulfúrico 2 N. Debe suspenderse, sin embargo, la adición del ácido en cuanto la reacción resulte debidamente alcalina con respecto a la fenolftalina produciendo un zeolito. Pero

855



claro es que si se desea podrá aumentarse la cantidad de ácido hasta que la reacción sea neutra o ligeramente ácida con el papel de tornasol en cuyo caso se obtiene un polisilicato no cambiador de la base. Se prensa el precipitado gelatinoso, se le

860

lava en pequeñas proporciones en 200 partes de agua y se le saca por último y divide en fragmentos .

2 a 4 volúmenes de la masa de contacto así producida se echan en un convertidor de ácido sulfúrico,

865

por contacto y se hace pasar sobre la masa de contacto de 1.000 a 2.000 volúmenes por hora de gases de mechero o de fusión al 7 o 9 % a temperaturas que oscilen entre 420 y 550° C. con lo que se obtiene un alto porcentaje de conversión de SO_2 en SO_3 .

870

Otra masa de contacto de este tipo puede obtenerse introduciendo los silicatos disolventes en los cuerpos cambiadores de la base no silíceos o viceversa. Un cuerpo cambiador de la

875

base no silíceo que puede incorporarse a los silicatos no cambiadores de la base catalíticamente activos se prepara del siguiente modo:

880

10 partes de Al_2O_3 recién precipitado se transforman en aluminato potásico por medio de una solución de hidróxido potásico 2N. empleándose un 10% de exceso de álcalí. Se mezclan y agitan en la solución de aluminato 70 a 80 partes de residuos de briquetas de "Celita" u otros materiales molidos resistentes a los ácidos. Acto seguido se prepara una solución disolviendo

885



890

66.6 partes de sulfato de aluminio con 18 partes de agua en unas 200 partes de agua, agregándose la solución de sulfato de aluminio a la solución de aluminato en pequeñas partes mientras se agita fuertemente y procurando que la mezcla reactiva permanezca fuertemente alcalina con el papel de tornasol.

895

Se libra el producto de reacción obtenido del líquido madre se le seca a temperaturas inferiores a 100° C. y se le pulveriza con lo que se forma un excelente disolvente. Si se desea, el cuerpo cambiador de la base no silíceo puede ser lixiviado con ácido para separar total o parcialmente el alcalí cambiabl^e ó en lugar de producir un cuerpo cambiador de la base puede hacerse la reacción neutra o ligeramente ácida con el papel de tornasol en cuyo

900

caso se obtiene un óxido complejo de aluminio no cambiador de la base. Estos disolventes pueden introducirse en los silicatos catalíticamente activos, tal como se describen en los ejemplos anteriores.

905

En lugar de emplear un cuerpo cambiador de la base no silíceo como disolvente pueden impregnarse con él silicatos catalíticamente

activos antes o durante su formación.

910

Otra modificación consiste en el hecho de hidratar fragmentos del cuerpo cambiador de la base no silíceo descrito anteriormente y sustituir parte del alcalí cambiabile por óxidos metálicos pesados, empleando por ejemplo 5 a 10% de soluciones de nitrato de plata, sulfato férrico, sulfato cúprico etc. Después de este tratamiento el cuerpo cambiador de la base puede seguir siendo

915



920

tratado con soluciones de metalatos del 5 al 10% de los grupos quinto y sexto del sistema periódico, particularmente con soluciones solubles de vanadato, tales como las de vanadato amónico y potásico. Se obtiene del cuerpo cambiador de la base no silíceo un llamado cuerpo semejante a una sal el cual se transforma en un catalizador catalíticamente efectivo para la fabricación de ácido sulfúrico por contacto. En este caso se le combina con los silicatos no cambiadores de la base catalíticamente activos como ya se ha dicho.

925

930

El componente aluminato del cuerpo cambiador de la base no silíceo puede ser sustituido parcial o totalmente por otros metales anfotéricos, así como puede serlo también el componente sulfato de aluminio por las correspondientes cantidades de una o mas soluciones de sales, tales como las del hierro, cromo, níquel, cobalto, manganeso, cobre, zirconio, torio, titanio, cadmio o cerio.

935

Otros cuerpos cambiadores de la base no silíceos y catalíticamente activos pueden combinarse con los silicatos catalíticamente activos

940

del presente invento como son por ejemplo los radicales del vanadio, los vanadatos y otros compuestos complejos similares que son cuerpos cambiadores de la base no silíceos y muchos de los cuales se describen en los tratados de esta materia.

945

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 22 de enero de 1929, bajo el número 334,365, se acoge a los beneficios del artículo 51 de la Ley de Propiedad Industrial.



- N O T A -

950

16

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de VEINTE años, son los siguientes:

955

1º.- Un método de oxidación catalítica el dióxido sulfúrico en trióxido sulfúrico, el cual comprende el paso de una mezcla gaseosa que contiene dióxido sulfúrico y oxígeno a una alta temperatura sobre una pasa de contacto que contenga por lo menos un silicato o polisilicato no cambiador de la base y catalíticamente activo, disuelto o no.

960

2º.- Un método según lo reivindicado en el punto 1º, en el cual por lo menos un silicato no cambiador de la base y catalíticamente activo es un silicato que contiene en combinación química un metal por lo menos de los grupos quinto o sexto del sistema periódico, tal como el vanadio.

965

3º.- Un método según lo reivindicado en los puntos 1º y 2º, en el cual el silicato no cambiador de la base catalíticamente activo contiene vanadio tetravalente en combinación química.

970

4º.- Un procedimiento de contacto
por ácido sulfúrico.

Tal y como se ha descrito en la Me-
moría que antecede, y con los fines que se han es-
pecificado.

975

Esta Memoria consta de treinta y
tres hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 16 de Diciembre de 1929.

P. A. Aburt

