

Patente Española

# MEMORIA

descriptiva sobre "Mejoras en o relacionadas con procedimientos para la oxidación catalítica de dióxido de azufre."

POR

Monsanto Chemical Works.

DE

St. Louis,

Estado de Missouri,

Estados Unidos de América.

P A T E N T E

a favor de



MONSANTO CHEMICAL WORKS, DE LA CIUDAD DE ST. LOUIS, ESTADO  
DE MISSOURI, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

por

MEJORAS EN O RELACIONADAS CON PROCEDIMIENTOS PARA  
LA OXIDACION CATALITICA DE DIOXIDO DE AZUFRE

- - - - - o - - - - -

M e m o r i a D e s c r i p t i v a

La presente invención se relaciona con procedimientos me-  
jorados para la oxidación catalítica del dióxido de azufre.

En lo pasado, el único catalista que ha obtenido un gran  
éxito comercial en la oxidación catalítica del dióxido de azu-  
fre ha sido el platino. Aunque el platino es un catalista  
muy eficiente desde el punto de vista del rendimiento, está  
expuesto a numerosas desventajas que en parte son de natura-  
leza química y en parte de naturaleza comercial. El plati-  
no es un material muy costoso, y en efecto, un gran por cien-  
to del costo de producir ácido sulfúrico por el procedimien-  
to de contacto se debe al costo enorme del catalista de pla-  
tino. El platino también está sujeto a otras desventajas  
serias y de una naturaleza química. Es sumamente sensiti-  
vo a los llamados venenos catalistas, tales como el arsénico,  
el cloro y otros semejantes. También se ha hallado nece-  
sario en lo pasado, impregnar el material que contiene plati-  
no en una fibra de amianto larga o vehículo similar, con el  
objeto de efectuar una subdivisión muy fina del catalista y  
aumentar la superficie. Como resultado de éso, el tiempo re-  
querido para cargar los convertidores es muy grande, debido  
a la gran cantidad de trabajo manual que se requiere para in-  
troducir el amianto platinizado dentro de los tubos del con-



vertidor, cuya operación necesariamente tiene que ser llevada a cabo a mano.

A pesar de las desventajas, el platino hasta ahora ha dominado el campo como catalista para la oxidación del dióxido de azufre. El único otro catalista del número que ha sido mencionado en la literatura del ramo y que ha tenido algún éxito comercial es el ácido vanádico que se ha usado en el estado libre o como un vanadato impregnado en vehículos tales como el amianto, la piedra pomez pulverizada, y otros vehículos finamente divididos. Sin embargo, el ácido vanádico cuando se usa solo o en combinación con otros compuestos catalíticos, ha fracasado completamente en desalojar el platino, debido a su sensibilidad contra los cambios de temperatura, eficiencia inferior, etc.

De acuerdo con la presente invención, el dióxido de azufre es oxidado con la ayuda de un catalista que contenga pentóxido de vanadio químicamente combinado en una forma no cambiante, en el núcleo de un zeolito artificial o cuerpo de cambio de base. Los zeolitos así producidos con el tratamiento de disoluciones de sal, no son capaces de rendir su contenido de vanadio por el cambio de base y forman cuerpos de estructura semejante al panal de miel y microporosos por la mayor parte opalescentes y de fuerza mecánica satisfactoria. Los productos pueden ser cristalinos precipitados finamente divididos, gelatinas o precipitados a semejanza de gelatina, que dependen del método usado en su producción.

Los catalistas de la presente invención son altamente resistentes a la descomposición por el calor y retienen su estructura a semejanza de panal de miel por largos periodos a la vez y con elevadas temperaturas sin ninguna tendencia notable a la incrustación, que hasta ahora ha sido una desventaja muy seria de muchos de los catalistas de óxido de vanadio que se han propuesto. Los catalistas permiten trabajar con temperaturas hasta de 560 grados Centígrado y velocidades de reacción muy elevadas, junto con los grandes rendimientos que pueden obtenerse.

No se sabe exactamente por qué los catalistas de zeolito



de pentóxido de vanadio de la presente invención demuestran una mayor eficiencia que el óxido de vanadio mismo, aunque la cantidad efectiva del óxido de vanadio presente en el zeolito es usualmente una cantidad relativamente pequeña. Es probable que la constitución física ventajosa de los catalistas de zeolito juegue un papel muy importante junto con el hecho de que los átomos catalíticos son uniformemente distribuidos en el zeolito en un estado de distribución sumamente fina. La presente invención no está limitada por ninguna teoría de acción de los catalistas, porque no se sabe definitivamente a que se debe la elevada eficiencia de esos catalistas.

Los zeolitos artificiales que contienen pentóxido de vanadio como su componente catalítico, no son en forma no cambiante, pues pueden ser cuerpos de elevada fuerza de cambio de base, o pueden ser de fuerza de cambio de base relativamente baja. La invención no está limitada a aquellos productos que demuestran fuerzas de cambio de base muy elevadas, porque aún algunas veces es conveniente producir productos parcial o completamente deshidratados, que tengan una capacidad de cambio de base relativamente débil, pero cuyos productos poseen la estructura a semejanza de panal de miel deseable, que es una característica tan importante de los catalistas zeolitos de la presente invención.

Aunque en algunos casos se pueden usar zeolitos de pentóxido de vanadio directamente como masas de contacto, por lo general son demasiado violentos en su acción y es preferible diluirlos con varios cuerpos que por ejemplo, pueden ser materiales porosos finamente divididos. Los siguientes diluyentes pueden ser incorporados durante o después de la formación de zeolito: piedra pómez, amianto, kieselguhr, arena, ácido silicio, fragmentos de porcelana, fragmentos de loza, ladrillos, tierra diatomácea, magnesia, cuarzo, rocas ricas en cuarzo, minerales resistentes a los ácidos y aleaciones metálicas que pueden ser ventajosamente asperizadas. Por supuesto, que también pueden usarse cualquier otros diluyentes adecuados.

En la forma de ejecución de preferencia de la presente in-



vención, los diluyentes están incorporados con los zeolitos antes de que éstos hayan asumido una condición final fija y una estructura física homogénea de características catalísticas muy ventajosas podrá producirse de ese modo. En algunos casos la cantidad de zeolito que se usa puede ser no suficiente para unir los diluyentes en una estructura homogénea y entonces podrán usarse varios aglutinantes adicionales tales como sulfatos neutrales o ácidos, fosfatos, cloruros y nitratos de metal alcali, metales de tierra alcalina y otros semejantes. Las disoluciones de vidrio soluble también pueden usarse ya sea para que actuen como aglutinantes durante la incorporación de los diluyentes o después que se ha formado un zeolito diluido puede ser sometido al lavado con disoluciones de vidrio soluble diluido para obtener la silificación de la superficie, cuando eso sea conveniente para aumentar la fuerza mecánica del producto.

Debe tenerse entendido que la oxidación del dióxido de azufre a una temperatura elevada, tiende a producir transformaciones químicas secundarias, en los catalistas de zeolito que se usan, y cuando se emplea la palabra "zeolito" en las reivindicaciones deberá tenerse entendido que esa palabra se usa para designar la naturaleza del catalista antes de haberse usado en la oxidación del dióxido de azufre como método común de definición en el arte catalítico. No se sabe definitivamente que es lo que son esos cambios secundarios, aunque en muchos casos se puede notar que la fuerza de cambio de base del catalista zeolito es destruida. Sin embargo, en la mayor parte de los casos la estructura física permanece la misma y los procedimientos de la presente invención no están limitados por ningún sentido a catalistas que retengan su fuerza de cambio de base o retengan sus características químicas originales durante la reacción catalítica.

La presente invención puede ser descrita en mayor detalle en conexión con los siguientes ejemplos específicos que ilustran formas de ejecución de la misma, y que también ilustran unos cuantos métodos típicos de preparar masas de contacto de la presente invención. Sin embargo, la invención no está li-

mitada a las masas de contacto exactas descritas en los ejemplos, o al método preciso de producirlas que aparecen allí descrito, pues se puede usar cualquier otro método adecuado, como aparecerá claramente al químico experto en zeolitos.

#### EJEMPLO I

2.2 partes de vanadato de amonio se mezclan con una mezcla que contenga como .77 partes de NaOH, en 25 partes de agua, y la mezcla es hervida hasta que el olor del amoniaco cese de ser perceptible. La mezcla es luego neutralizada con ácido hidroclicórico diluido hasta que se convierta en amarilla rojiza. Como 65 partes de agua son añadidas para diluir la solución a la cual se añaden luego bajo constante agitación como 9.7 partes de vidrio soluble de 38 grados Baumé, y una cantidad igual de agua. Se continúa el agitamamiento y la mezcla es gradualmente calentada hasta como 65 grados Centigrado, en cuyo punto la solución primero se descolora y luego cae <sup>en</sup> un precipitado granular a semejanza de gelatina que gradualmente va aumentando. Durante la precipitación se añade el ácido hidroclicórico diluido en pequeñas porciones de tiempo en tiempo, lo cual hace que la solución temporalmente se convierta en amarilla rojiza, pero cuyo color, sin embargo, pronto desaparece. Se continúa la operación hasta que la reacción del agente dispersante es aún ligeramente alcalina al papel de litmus. El precipitado a semejanza de gelatina es separado de la solución y después de sacarle a una temperatura menor de 100 grados Centigrado, la masa incolora es rota en pedazos como del tamaño de un guisante.

El zeolito de vanadio opalescente y altamente activo que se produce de ese modo es llenado en un convertidor de dióxido de azufre, y se hacen pasar los gases del quemador por sobre él a la temperatura de como 430-450 grados Centigrado. En corto tiempo el dióxido de azufre comienza a ser transformado en trióxido de azufre, y el rendimiento es excelente (97%). La masa de contacto retiene su actividad hasta aún 600 grados Centigrado.

En vez de usar el zeolito de vanadio arriba descrito solo se puede usar con vehículos resistentes al ácido, tales como



arena finamente pulverizada, roca rica en cuarzo, vidrio en polvo, piedra pómez pulverizada, amianto pulverizado, fibras, kieselguhr, tierra de Fuller, magnesia, ácido silicio y semejantes. Con preferencia la mezcla se efectúa amasando los vehículos diluyentes con el precipitado coagulado húmedo de zeolito de vanadio, y comprimiendo la mezcla en pastillas o fragmentos.

El gel o zeolito de vanadio seco es finamente molido o mejor dicho, en condición finamente molida, puede también ser aplicado en la forma de una capa delgada sobre los vehículos granulares más ásperos, tales como los fragmentos de porcelana, loza, piedra pómez, tierra diatomácea, piedras de filtro, cuarzo, minerales resistentes a los ácidos, o rocas o sulfatos del alcali o metales terrosos alcalinos, tales como el sulfato de magnesia. Si fuere necesario se pueden usar como agentes de cementar sulfatos ácidos o neutros, fosfatos, cuarzo o nitratos de metales, vidrio soluble, metal alcali y lejías de metal de tierra alcalina, o ácido fosfórico concentrado.

Los siguientes productos que son conocidos como catalíticamente activos en la oxidación del dióxido de azufre, tales como el dióxido de titanio, ilmenita, mineral de hierro titanífero, óxido de cromo, manganeso, bauxita, óxido de cobre, óxido de níquel, óxido de cobalto, óxido de bario, metales y aleaciones de metal, tales como cromo, ferrocromo, ferrovanadio, hierro manganeso silicio, aleaciones de hierro manganeso aluminio, ferro-manganeso, ferro-titanio, ferro-tungsteno, ferro-níquel, etc., forman vehículos excelentes.

Las masas de contacto diluidas son tratadas del mismo modo como aparece descrito en el caso de catalistas no diluidos. En algunos casos, será conveniente deshidratar en parte o completamente los zeolitos de vanadio.

EJEMPLO II

8.1 partes de  $V_2O_5$  finamente pulverizado son gradualmente disueltas en una disolución de 5.15 partes de KOH en 300 partes de agua. Si el material no se disuelve completamente se



puede hacer pasar una pequeña cantidad de cloro para completar la disolución. El ácido hidroclicórico diluido se añade hasta que la solución sea neutral al papel tornasol. La solución amarilla rojiza es luego diluida con 1200 partes de agua y 140 partes de silicato de potasio, conteniendo 20.95% ( $\text{SiO}_2$ ) y 9.5%  $\text{K}_2\text{O}$  se añaden y 60 partes de kieselguhr y 10 partes de fibras de amianto se agitan dentro de la solución.

La mezcla es luego gradualmente calentada, con agitación vigorosa a como 60-70 grados Centigrado, y el ácido hidroclicórico diluido es gradualmente añadido en pequeñas porciones hasta que el agente dispersante está solamente debilmente alcalino. La mezcla completa del zeolito y el vehículo es luego prensada ligeramente para eliminar parte del agua, secándose hasta que esté húmeda y se comprime en gránulos. Los gránulos primero son calentados a 300-400 grados Centigrado en una corriente de aire y luego se exponen a los gases de quemador diluidos a 400-450 grados Centigrado, y entonces la masa de contacto estará lista para el uso.

200.l de la masa de contacto arriba descrita conducirá una carga de 150-200 metros cúbicos de gas de quemador de 7% por hora, a una temperatura de como 450 grados Centigrado. La conversión a  $\text{SO}_3$  es mejor que 97%.

Una modificación adicional eficiente consiste en cementar el polisilicato de vanadio coagulado en vehículos granulares o asperizados, tal como aparece descrito en el Ejemplo I, o el polisilicato de vanadio seco diluido puede ser pulverizado y cementado en vehículos granulares por medio de varios materiales de cementar, tal como aparecen descritos en el ejemplo I. Una modificación adicional consiste en más o menos deshidratar completamente los silicatos de vanadio arriba descritos.

#### EJEMPLO III

Una mezcla de 3.65 partes de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , 9.66 partes de silicio finamente pulverizado, 3.21 partes de  $\text{TiO}_2$ , 1.85 partes de 90% de KOH, 10 partes de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , y 33.8 partes de borax se mezclan juntos con un calor rojo, hasta que la evolución

de  $\text{CO}_2$  cesa y el derretimiento aparece homogéneo. El derretimiento es luego vaciado en agua y lixiviado con agua corriente hasta que el agua de lixiviar cesa de mostrar la presencia del ácido bórico. El agua del lavado no contiene sino solamente vestigios de vanadio, y elimina el excedente del ácido bórico que no está químicamente combinado.

El producto es en la forma de gránulos duros y pequeños que reciben un tratamiento preliminar con  $\text{SO}_2$  diluido, y la masa de contacto está entonces lista para el uso y da un rendimiento excelente de  $\text{SO}_3$  de los gases de quemador de 7%.

Otras masas de contacto eficientes pueden ser preparadas introduciendo otros elementos catalíticamente activos, en el zeolito a través del cambio de base, como ya se ha descrito en los ejemplos anteriores.

#### N O T A

Se reivindica como objeto de la presente Patente:

1 - El procedimiento de catalíticamente oxidar dióxido de azufre, que comprende pasar gases que contienen dióxido de azufre y oxígeno a una temperatura elevada, por sobre zeolitos que contienen catalistas, por lo menos uno de los cuales contiene pentóxido de vanadio en forma no cambiante como su único componente catalítico.

2 - El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual por lo menos parte de los zeolitos están diluidos con diluyentes para formar estructuras homogéneas mecánicamente.

3 - El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el cual los zeolitos están diluidos con diluyentes finamente porosos para formar estructuras homogéneas mecánicamente.

4 - El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el cual la masa de contacto está sometida a un tratamiento preliminar con dióxido de azufre y aire.

5 - El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la masa de contacto ha sido tratada con un silicato soluble para producir silificación de la superficie.

6 - El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el cual la oxidación catalítica se efectúa con tempera-

turas más elevadas que las temperaturas con las cuales son rápidamente deteriorados los catalistas comunes de platino libres de zeolitos, pero que materialmente no exceden 600 grados centígrados.

7.- Mejoras en o relacionadas con procedimientos para la oxidación catalítica de dióxido de azufre.

Esta memoria consta de nueve hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 11 de Febrero de 1927.

Monsanto Chemical Works.



P.P.