

4 1 2 8 4 3



Int. Cl.: COLB, B01J

P.- 53.669  
A Nr.: 5979  
"Katalyse mit  
Doppelhorde"

MEMORIA DESCRIPTIVA para solicitar

PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA per VEINTE años

A nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

entidad alemana

establecida en Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main, República  
Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA REACCION CATALITICA DE GASES CON  
UN CONTENIDO ELEVADO EN SO<sub>2</sub>"

(Clase Internacional COLb)

412843



El invento concierne a un procedimiento para la reacción catalítica de gases con un elevado contenido de  $\text{SO}_2$  en lechos catalíticos con catalizadores en presencia de oxígeno para formar  $\text{SO}_3$ , conteniendo el primer lecho catalítico un catalizador diferente del catalizador del segundo lecho catalítico.

En el caso de la reacción de gases que contienen  $\text{SO}_2$  para formar  $\text{SO}_3$  con subsiguiente preparación de ácido sulfúrico, la masa de catalizador debe ser llevada en primer término a la llamada temperatura de iniciación por medio del gas. Esta temperatura de iniciación se encuentra, por ejemplo en el caso de catalizadores a base de pentóxido de vanadio ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ), dependiendo de su composición y de su modo de preparación, entre aproximadamente 400 y 450°C. En el caso de la reacción de  $\text{SO}_2$  para formar  $\text{SO}_3$  se produce un aumento de la temperatura, ya que la reacción discurre de modo exotérmico. En el caso de gases con un contenido de  $\text{SO}_2$  hasta de alrededor de 11% la reacción se detiene a temperaturas en el margen de aproximadamente 620°C, dado que entonces se alcanza el equilibrio de la reacción  $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ . En el caso de gases con mayor contenido de  $\text{SO}_2$  continúa aumentando la temperatura, dado que la reacción entra en equilibrio sólo a temperaturas más elevadas. A temperaturas por encima de alrededor de 620°C tiene lugar sin embargo un deterioro del catalizador.



-6

412843

Para evitar el deterioro del catalizador como consecuencia de un calentamiento excesivo, se propusieron varios procedimientos para el tratamiento de gases con elevado contenido de  $\text{SO}_2$ .

5 Asi, es sabido reducir el contenido de  $\text{SO}_2$  de los gases a emplear añadiendo a los gases de partida gases que contienen  $\text{SO}_3$ , parcialmente reaccionados (DAS 1.054.431, memoria de patente alemana 504.635, DOS 2.026.818). En estos procedimientos se debe conducir a  
10 través de los lechos catalíticos una gran cantidad de gas, haciéndose cada vez mayor la cantidad de gas al aumentar el contenido de  $\text{SO}_2$ . El mezclado a fondo uniforme y homogéneo es difícil de realizar técnicamente, y además el reactor catalítico debe ser estructurado con mayor tamaño  
15 de modo correspondiente a la cantidad de gas que es devuelta al mismo.

También es sabido hacer reaccionar gases con un contenido de  $\text{SO}_2$  hasta de 14% con utilización de un déficit de oxígeno, y completar el contenido de oxígeno es  
20 calonadamente por inyección de aire frío seco y luego enfriar (memoria de patente de los Estados Unidos 2.180.727). Este procedimiento tiene las siguientes desventajas: en el caso de contenidos medios de  $\text{SO}_2$  se puede impedir, desde luego, mediante regulación del déficit de oxígeno, que se  
25 sobrepase la temperatura admisible para el catalizador, pe-

412843



ro detrás de cada lecho catalítico debe añadirse una cantidad regulada y controlada de aire. Con mayores contenidos de  $\text{SO}_2$ , por ejemplo por encima de 20%, además de añadirse aire a la mezcla debe efectuarse un enfriamiento  
5 intermedio indirecto de los gases entre los diversos lechos catalíticos, ya que un enfriamiento sólo mediante inyección de aire para el siguiente lecho catalítico daría ya un exceso de oxígeno y por consiguiente conduciría a un aumento inadmisibles de la temperatura. El necesario mezclado homogéneo del aire con el gas exige considerables gastos.  
10

Es sabido además, en el caso de gases con un contenido de  $\text{SO}_2$  de aproximadamente 8 a 11%, conducir una corriente parcial con una velocidad de circulación de 0,6 - 2 m/segundo a través de un catalizador  
15 previo dispuesto delante del catalizador principal, mezclar los gases que contienen  $\text{SO}_3$  que abandonan el catalizador previo con gases más fríos que contienen  $\text{SO}_2$ , y hacer reaccionar el gas mezclado de manera usual en el catalizador principal (solicitud de patente austriaca A 10.932/68).  
20 Este procedimiento necesita un catalizador previo separado y no es apropiado para gases de alta concentración porcentual o necesita varios catalizadores previos.

Es sabido además gobernar el máximo  
25 de temperaturas en la reacción de gases que contienen  $\text{SO}_2$

412843



en un catalizador de lechos haciendo variar el contenido de  $V_2O_5$  de los catalizadores (Helv. chim. Acta 24, números extraordinarios 71 E - 79 E, 13/12, 1941, Basilea, Ges. f. chem.Ind.). La utilización de este método para  
5 el tratamiento de gases con un alto contenido de  $SO_2$  significaría que la reacción debería ser interrumpida cada vez después de haberse llegado a alrededor de  $620^\circ C$  y luego debería realizarse un enfriamiento intermedio.

En este procedimiento, para cada lecho  
10 catalítico individual existe sólo un margen de temperaturas estrechamente delimitado y, unido con ello, un limitado margen de reacción, ya que la reacción se efectúa de modo adiabático. Este margen de temperaturas, en el caso de la utilización de catalizadores a base de pentóxido de vanadio  
15 ( $V_2O_5$ ) se encuentra entre aproximadamente  $400$  y  $620^\circ C$ . Después de alcanzarse el margen superior de temperaturas se debe por lo tanto detener la reacción en cada lecho catalítico y enfriar de modo intermedio los gases, antes de que éstos sean introducidos en el siguiente lecho catalítico.

20 También es sabido conectar sucesivamente lechos catalíticos con diferentes catalizadores, siendo la temperatura de trabajo del primer lecho catalítico siempre más elevada que la temperatura de trabajo del segundo lecho catalítico (memoria de patente alemana 136.134, memoria de  
25 patente alemana 682.915, memoria de patente de los Estados

412843



Unidos 1.965.963, memoria de patente de los Estados Unidos  
2.042.665, memoria de patente de los Estados Unidos  
3.282.645). Estos procedimientos no toman en consideración  
el tratamiento de gases con elevado contenido de  $\text{SO}_2$ . Una  
5 transferencia al tratamiento de gases con alto contenido  
de  $\text{SO}_2$  daría lugar a inconvenientes.

El invento tiene como misión, en el tra  
tamiento de gases con alto contenido de  $\text{SO}_2$ , la de evitar  
o disminuir las desventajas de los procedimientos conoci-  
10 dos y especialmente la de disminuir el número de los enfria  
mientos intermedios de los gases entre los lechos catalíti-  
cos que hasta ahora era necesario para un determinado grado  
de transformación global sin que sean dañados los cataliza-  
dores.

15 Esta misión es resuelta de acuerdo con el  
invento, haciendo que la reacción se efectúe de manera de por  
sí conocida en el primer lecho catalítico en presencia de ca-  
talizadores a base de pentóxido de vanadio y que los gases,  
después de abandonar el primer lecho catalítico, sean hechos  
20 reaccionar ulteriormente en el segundo lecho catalítico en  
presencia de catalizadores a base de óxido de hierro, sin  
efectuar un enfriamiento intermedio.

El procedimiento de acuerdo con el invento  
es apropiado para gases con un contenido de  $\text{SO}_2$  de aproximada  
25 mente 11-60%.

28.3.73  
FC

412843



El segundo lecho catalítico puede estar dispuesto inmediatamente por encima o por debajo del primer lecho catalítico; de modo que ambos lechos catalíticos formen un doble lecho. En el primer lecho catalítico los gases son introducidos a la temperatura de trabajo de la masa de catalizador - es decir, a una temperatura que en general es algo superior a la temperatura de iniciación de la masa de catalizador utilizada -. La reacción se efectúa hasta llegar a un aumento de temperatura que corresponde a la temperatura máxima admisible en atención a un deterioro para la masa de catalizador o hasta la temperatura más favorable en atención a la reacción, que naturalmente debe encontrarse por debajo de la temperatura citada en primer lugar. El ajuste de esta temperatura se efectúa por medio del tiempo de permanencia del gas en el lecho catalítico. El tiempo de permanencia es ajustado de manera tal que se efectúa una reacción de  $SO_2$  para formar  $SO_3$ , que sólo proporciona un aumento de temperatura hasta las temperaturas citadas. Con esta temperatura, los gases son introducidos directamente en el segundo lecho catalítico. En este lecho catalítico tiene lugar entonces una reacción adicional, preferiblemente hasta la temperatura de equilibrio, dado que estos catalizadores son dañados sólo a temperaturas considerablemente más elevadas.

Preferiblemente, en el lecho catalítico a base

412843



de pentóxido de vanadio el contenido de  $V_2O_5$  de los catalizadores se ajusta de acuerdo con el método de por sí conocido, en el que disminuyendo la velocidad de reacción en la reacción  $SO_2 + 1/2 O_2 \rightleftharpoons SO_3$  se logra un tiempo de permanencia técnicamente favorable. Además, la velocidad de reacción puede ser disminuida mediante adición de sustancias que frenan la reacción, tales como por ejemplo óxido de manganeso.

Una forma de realización preferente consiste en que la reacción en el primer lecho catalítico se efectúa hasta llegar a una temperatura de aproximadamente 550-620°C y la reacción en el segundo lecho catalítico se efectúa hasta llegar a una temperatura de aproximadamente 690 - 760°C. Con estas temperaturas se logran reacciones especialmente favorables.

Otra forma de realización preferible adicional consiste en que los gases, después de abandonar el segundo lecho catalítico, son enfriados, en el tercer lecho catalítico son hechos reaccionar en presencia de catalizadores a base de pentóxido de vanadio y, después de abandonar el tercer lecho catalítico, son hechos reaccionar adicionalmente, sin enfriamiento intermedio, en el cuarto lecho catalítico en presencia de catalizadores a base de óxido de hierro. La reacción en estos lechos catalíticos se efectúa de modo análogo a la reacción en el primero y en el segundo

412843



lechos catalíticos, pero hasta llegar a las temperaturas válidas para el tercero y el cuarto lechos catalíticos. También estos lechos catalíticos pueden estar dispuestos inmediatamente uno sobre otro como lechos dobles.

5 Una forma de realización preferente con siste en que la reacción en el tercer lecho catalítico se efectúa hasta llegar a una temperatura de alrededor de 550-620°C y la reacción en el cuarto lecho catalítico se efectúa hasta llegar a una temperatura de aproximadamente 630-10 -710°C. A estas temperaturas se logran grados de reacción especialmente favorables.

La reacción en otros lechos catalíticos dobles combinados a base de catalizadores constituidos por pentóxido de vanadio y óxido de hierro puede efectuarse hasta que la temperatura de equilibrio del gas en esta reacción 15 sea aproximadamente igual a la temperatura máxima admisible de los catalizadores de vanadio.

La temperatura final en los lechos catalíticos con catalizadores a base de óxido de hierro se ajusta al contenido de SO<sub>2</sub> del gas que penetra en el correspondiente lecho catalítico. Con mayores contenidos de SO<sub>2</sub> la 20 temperatura se desplaza hacia el límite superior de los márgenes de temperatura indicados, y con contenidos de SO<sub>2</sub> más bajos se desplaza hacia el límite inferior del mismo margen.

25 Otra realización preferente consiste en que

412843



los catalizadores a base de pentóxido de vanadio y los catalizadores a base de óxido de hierro se encuentran situados en dos capas separadas superpuestas sobre una parrilla común y entre las dos capas está intercalada una capa  
5 aislante del calor, inactiva y permeable a los gases. De este modo se evita la transmisión de calor desde el lecho catalítico con catalizadores a base de óxido de hierro a los catalizadores constituidos por pentóxido de vanadio, lo cual es especialmente importante durante periodos de parada  
10 y se ahorra una parrilla, que además sería grandemente solicitada en el aspecto térmico.

Otra forma de realización preferente consiste en que el gas es conducido desde abajo hacia arriba a través de los lechos catalíticos. De este modo se disminuye un empeoramiento de la permeabilidad a los gases de  
15 la masa catalítica debido a deposición de sustancias sólidas finas.

Detrás de cada lecho catalítico doble se efectúa un enfriamiento indirecto y/o directo de los gases salientes hasta la temperatura de trabajo a la entrada  
20 del siguiente lecho catalítico. Con mayores contenidos de  $SO_2$  es necesario en cada caso un enfriamiento por lo menos parcialmente indirecto ya que en el caso de efectuarse exclusivamente el enfriamiento por adición de gases que contienen oxígeno se produce un enorme aumento del volumen de los  
25

412843



gases. Preferiblemente, el enfriamiento se efectúa exclusi-  
vamente de modo indirecto, ya que entonces no es acrecen-  
tado el volumen de gases y se logran condiciones de traba-  
jo constantes.

5 El invento es apropiado para procedi-  
mientos con o sin absorción intermedia del  $\text{SO}_3$  formado.

El invento es explicado con ayuda de las  
figuras 1 a 3.

10 En las figuras se representa gráficamente  
te el grado de transformación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  en función de la  
temperatura de los gases. La curva g representa la curva de  
equilibrio de la reacción  $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ .

15 Con las líneas llenas (—) la hasta 7a  
se representa la reacción del gas en los lechos catalíticos  
que contienen catalizadores a base de pentóxido de vanadio.

Con las líneas interrumpidas (- - -) 1b  
y 3b se representa la reacción del gas en los lechos catalif-  
ticos que contienen catalizadores a base de óxido de hierro.

20 Con las líneas de puntos y rayas (— .  
—) 1c hasta 6c se representan los enfriamientos interme-  
dios.

La figura 1 muestra el procedimiento pa-  
ra un gas con 15% de  $\text{SO}_2$  y 8% de  $\text{SO}_2$ .

25 La figura 2 muestra el procedimiento para  
un gas con 35% de  $\text{SO}_2$  y 20% de  $\text{O}_2$ .

412843



La figura 3 muestra el procedimiento para un gas con 60% de  $\text{SO}_2$  y 35% de  $\text{O}_2$ .

Las ventajas del invento consisten en que se disminuye el número de los enfriamientos intermedios de los gases necesarios entre los lechos catalíticos para un grado de transformación global establecido, con lo cual se producen considerables ahorros de costos de inversión y costos de funcionamiento. Además, el gradiente de temperatura entre los gases a enfriar y el medio de enfriamiento es muy elevado, de manera que se necesitan menores superficies de intercambio de calor en el enfriamiento indirecto.

Ejemplos.

En todos los ejemplos, la conversión se llevó a cabo hasta que la proporción de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  era tal que permitía llevar a cabo de manera conocida una subsiguiente reacción catalítica. La actividad del catalizador basado en pentóxido de vanadio fue disminuida por la adición de dióxido de manganeso. En cada caso la altura del catalizador de vanadio era siempre de 0,4 metros.

En las Tablas, las columnas 1 a 7 contienen los siguientes datos:

Columna 1: Número consecutivo de lechos catalíticos.

Columna 2: Tipo de catalizador

$\text{V}_2\text{O}_5$  significa: catalizador a base de pentóxido de vanadio

412843



Fe significa: catalizador a base de óxido de hierro

Columna 3: Velocidad del gas en metros por segundo.

Columna 4: Temperatura del gas que entra en el lecho catalítico, en °C

Columna 5: Temperatura del gas que abandona el lecho catalítico, en °C.

Columna 6: Conversión total del gas según entra en el lecho catalítico, en %.

Columna 7: Conversión total del gas según abandona el lecho catalítico, en %.

Ejemplo 1.

Composición del gas que entra en el primer lecho catalítico 15,0 % SO<sub>2</sub>

8,0 % de O<sub>2</sub>

	1	2	3	4	5	6	7
	1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	440	610	0	38,6
20	2	Fe	0,4	610	646	38,6	46,8

Ejemplo 2.

Composición del gas que entra en el primer lecho catalítico 30,0 % de SO<sub>2</sub>  
20,0 % de O<sub>2</sub>

412843



	1	2	3	4	5	6	7
	1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	440	610	0	21,4
5	2	Fe	0,4	610	746	21,4	38,4

Ejemplo 3.

Composición del gas que entra en el primer lecho catalítico 35,0 % de SO<sub>2</sub>  
20,0 % de O<sub>2</sub>

10

	1	2	3	4	5	6	7
	1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	440	610	0	18,7
	2	Fe	0,4	610	761	18,7	35,4
15	3	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	440	610	35,4	43,8
	4	Fe	0,4	610	645	43,8	57,6

Ejemplo 4.

Composición del gas que entra en el primer lecho catalítico 55,0 % de SO<sub>2</sub>  
30,0 % de O<sub>2</sub>

20

28.3.73  
FC





412843

de 1.972, bajo el número P 22 13 580.4, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Procedimiento para la reacción catalítica de gases con un contenido elevado en SO<sub>2</sub> en lechos catalíticos con catalizadores en presencia de oxígeno para formar SO<sub>3</sub>, en que el primer lecho catalítico contiene un catalizador diferente de catalizador del segundo lecho catalítico, caracterizado porque la reacción en el primer le  
15 cho catalítico se efectúa de manera de por sí conocida en pre

28.3.73  
FC

412843

-6



sencia de catalizadores a base de pentóxido de vanadio,  
y porque los gases, después de abandonar el primer lecho  
catalítico, sin enfriamiento intermedio, son hechos reaccio  
nar ulteriormente en el segundo lecho catalítico en presen  
5 cia de catalizadores a base de óxido de hierro.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción en el primer le-  
cho catalítico se efectúa hasta llegar a una temperatura  
de aproximadamente 550-620°C y la reacción en el segundo  
10 lecho catalítico se efectúa hasta llegar a una temperatura  
de aproximadamente 690-760°C.

3º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque los gases, después de  
abandonar el segundo lecho catalítico, son enfriados, en  
15 el tercer lecho catalítico son hechos reaccionar en pre-  
sencia de catalizadores a base de pentóxido de vanadio y  
después de abandonar el tercer lecho catalítico sin enfria-  
miento intermedio, son hechos reaccionar ulteriormente en  
el cuarto lecho catalítico en presencia de catalizadores a  
20 base de óxido de hierro.

4º.- Procedimiento según la reivindicación 3ª, caracterizado porque la reacción en el tercer lecho  
catalítico se efectúa hasta llegar a una temperatura de apro-  
ximadamente 550-620°C y la reacción en el cuarto lecho cata-  
25 lítico se efectúa hasta llegar a una temperatura de aproxi-

28.3.73  
FC

412843



madamente 630-710°C.

5 5ª.- Procedimiento según las reivin-  
dicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque los catalizado-  
res a base de pentóxido de vanadio y los catalizadores a base de óxi-  
do de hierro se encuentran dispuestos uno sobre otro  
en dos capas separadas sobre una parrilla común y entre  
las dos capas está intercalada una capa aislante del ca-  
lor, inactiva y permeable a los gases.

10 6ª.- Procedimiento según las reivindi-  
caciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el gas es conducido  
desde abajo hacia arriba a través de los lechos catalíti-  
cos.

7ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA REACCION CA-  
TALITICA DE GASES CON UN CONTENIDO ELEVADO EN SO<sub>2</sub>.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria  
que antecede, representado en los dibujos que se acompañan  
y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de dieciocho hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

20

Madrid, - 6 APR. 1973

P.A.

Alberto de Euzkura  
Per Roda

28.3.73 FC

- 18 -

412843

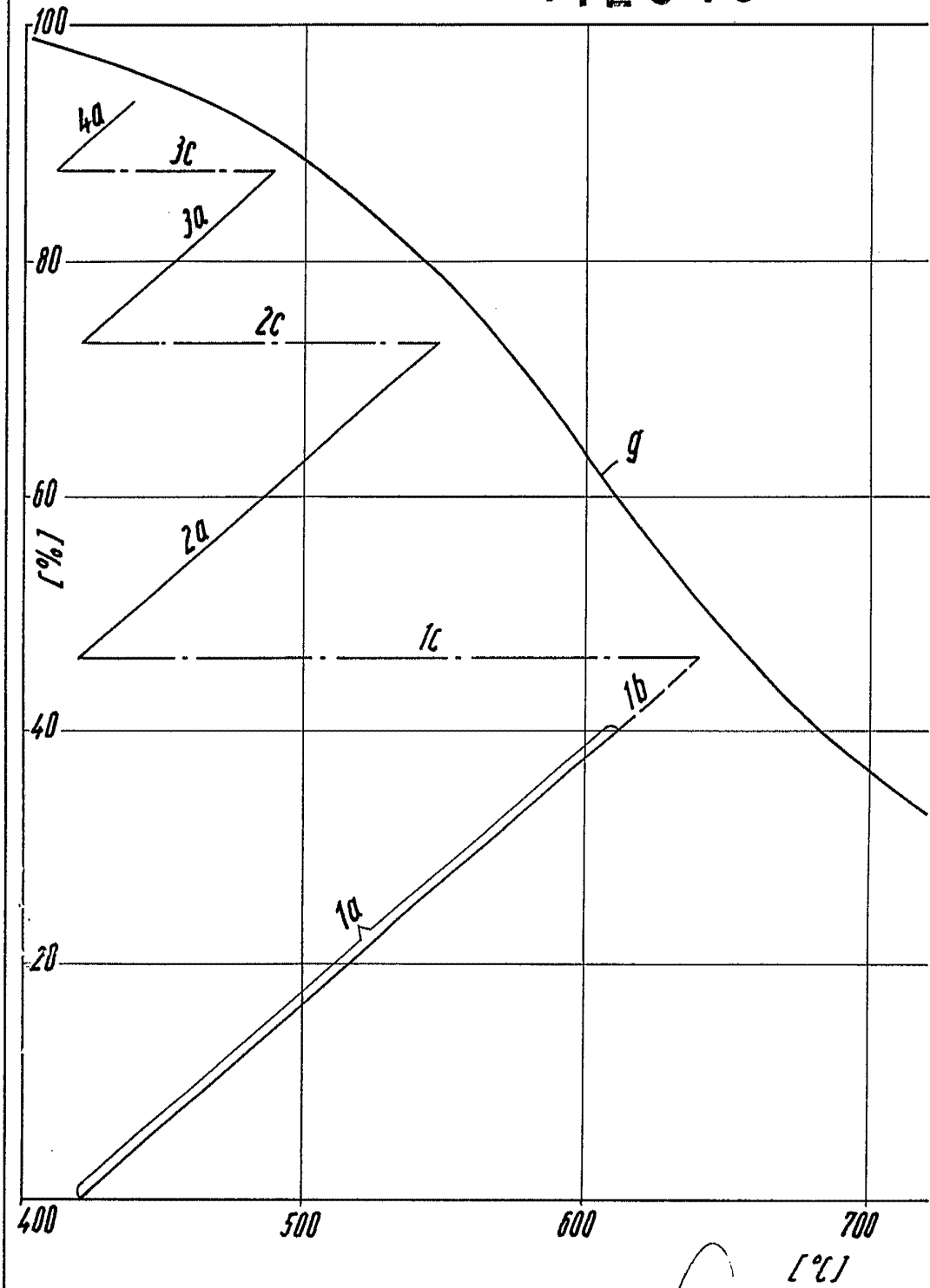


Fig. 1

Alberto de Elzaburu  
Per Poder.

412843

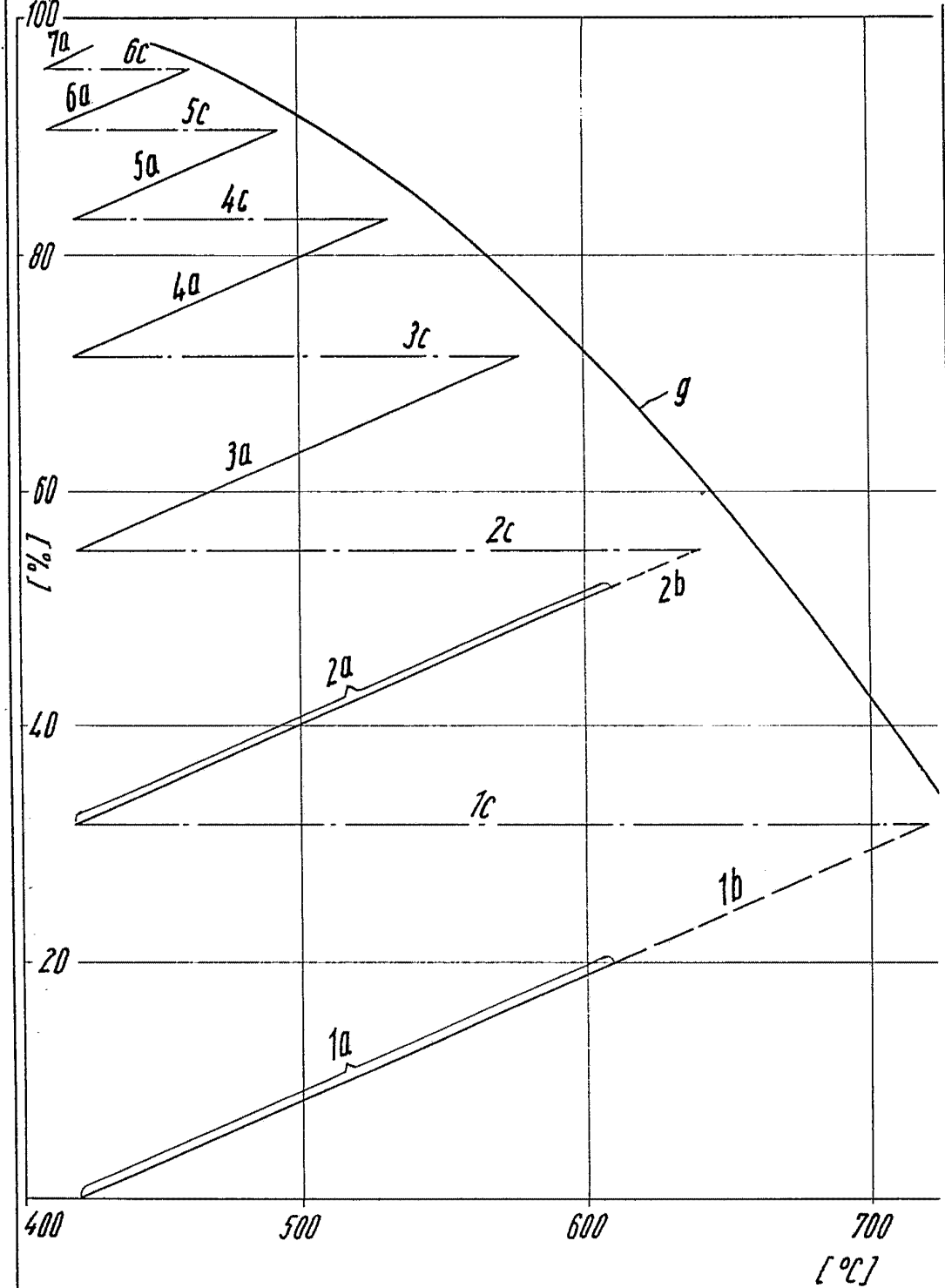


Fig. 2

Alberto de Elsburne  
Per Pöster.

13601

412843

-6 A

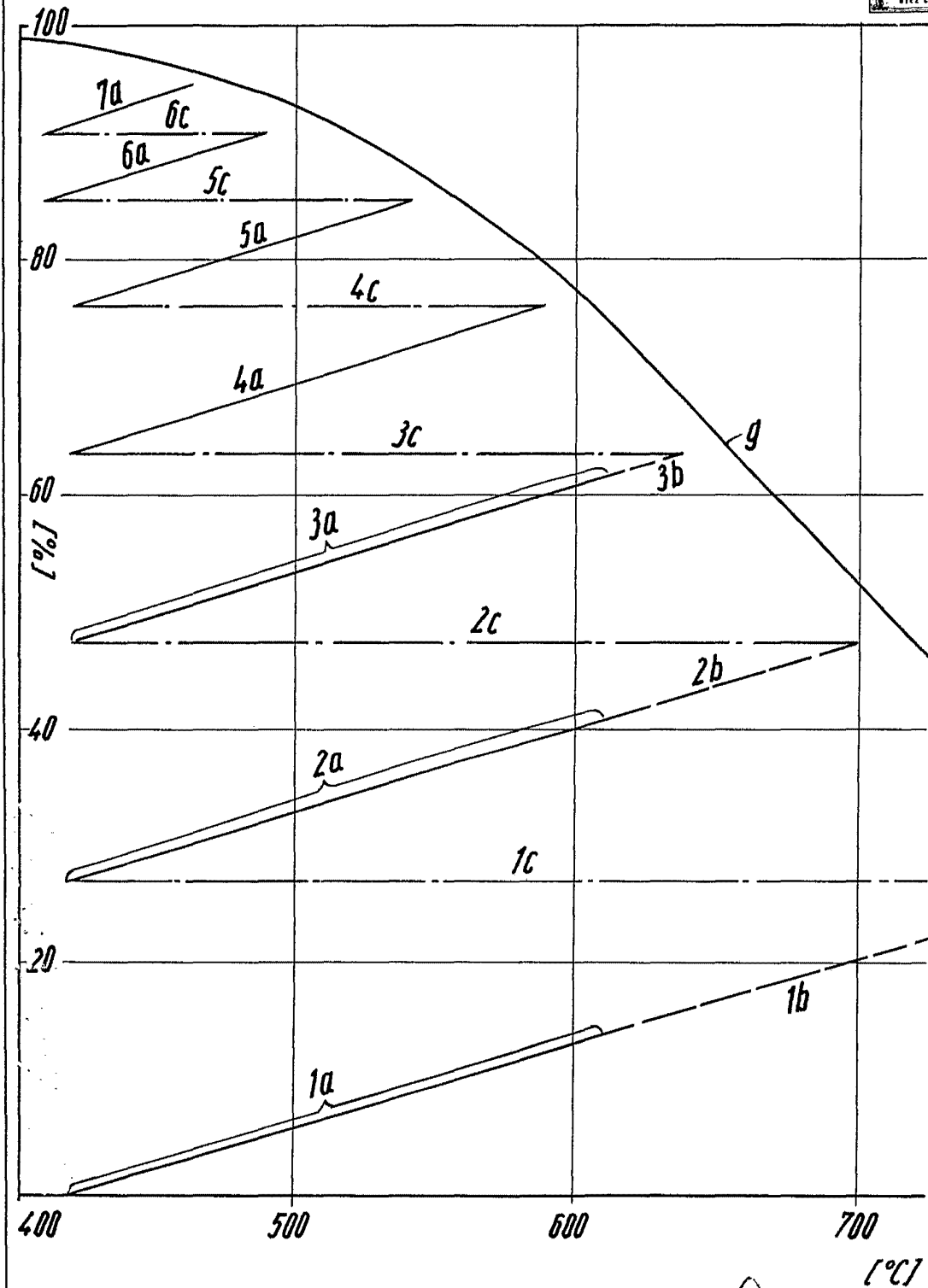


Fig. 3

Alle Rechte vorbehalten  
Für Nachdruck