

412848



17 APR 1973

P.- 53.794

A Nr. 5958
"Katalyse mit grober
Kontaktmasse"

412848

F.E. 8-4-75

MEMORIA DESCRIPTIVA

Int. Cl. C. 01 B

para solicitar PATENTE DE INVENCION por 20 años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT y
NORDDEUTSCHE AFFINERIE

entidad alemana

con domicilio en Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main y
Alsterterrasse 2, 2 Hamburg 36, respectivamen
te, ambas en la Republica Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA REACCION CATALITICA DE GASES
CON CONTENIDO ELEVADO EN SO₂"

(Clase Internacional C01b)

2.4.73.

412848



El invento concierne a un procedimiento para la
reacción catalítica de gases con elevado contenido de SO_2
en lechos catalíticos con catalizadores en presencia de
oxígeno para formar SO_3 con enfriamiento intermedio de los
5 gases entre los lechos catalíticos.

En la reacción de gases que contienen SO_2 para for
mar SO_3 con subsiguiente preparación de ácido sulfúrico, la
masa de catalizador debe ser llevada por medio del gas en
primer término a la llamada temperatura de iniciación. Esta
10 temperatura de iniciación se encuentra, por ejemplo en el
caso de catalizadores a base de pentóxido de vanadio (V_2O_5)
dependiendo de la composición y del modo de preparación,
en aproximadamente $400-450^\circ\text{C}$. En la reacción de SO_2 para
formar SO_3 se produce un aumento de la temperatura, ya que
15 la reacción discurre de modo exotérmico. En el caso de ga
ses con un contenido de SO_2 hasta de aproximadamente 11%
la reacción se detiene a temperaturas en el margen de apro
ximadamente 620°C , dado que entonces se alcanza el equili
brio de la reacción $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$. En el caso de ga
20 ses con mayor contenido de SO_2 la temperatura continúa au
mentando, ya que la reacción sólo entra en equilibrio a tem
peraturas más elevadas. A temperaturas por encima de aproxi
madamente 620°C se produce sin embargo un deterioro del ca
talizador.

25 Para evitar el deterioro del catalizador como con

412848



secuencia de un calentamiento excesivo se han propuesto va
rios procedimientos para el tratamiento de gases con elevado
contenido de SO_2 .

5 Así, es sabido disminuir el contenido de SO_2 de
los gases a emplear, añadiendo a la mezcla de los gases de
partida gases que contienen SO_3 que hayan reaccionado par
cialmente (DAS 1.054.431, memoria de patente alemana 504.635,
DOS 2.026.818). En este procedimiento se debe conducir a
través de los lechos catalíticos una gran cantidad de gas,
10 haciéndose cada vez mayor la cantidad de gas al aumentar
el contenido de SO_2 . El mezclado a fondo uniforme es difí
cil de realizar en la técnica, y además el reactor catalí
tico debe ser estructurado de mayor tamaño correspondiente
mente a la cantidad de gas devuelta al mismo.

15 También es sabido hacer reaccionar gases con un
contenido de SO_2 hasta de 14% utilizando un déficit de oxí
geno, y completar el contenido de oxígeno y enfriar escalo
nadamente mediante inyección de aire frío seco (memoria de
patente de los Estados Unidos 2.180.727). Este procedimien
20 to tiene la desventaja de que para efectuar un mezclado a
fondo uniforme del gas con el aire son necesarios costosos
dispositivos y costosas regulaciones, y que la sección trans
versal del recipiente debe aumentar de una etapa a otra pro
porcionalmente al volumen de gases.

25 Es sabido además, en el caso de gases con un con



tenido de SO_2 de aproximadamente 8 a 11%, conducir una corriente parcial con una velocidad de circulación de 0,6 a 2 m/segundo a través de un catalizador previo dispuesto delante del catalizador principal, mezclar los gases que contienen SO_3 , que abandonan el catalizador previo, con gases que contienen SO_2 más fríos, y hacer reaccionar el gas mixto de modo usual en el catalizador principal (solicitud de patente austriaca A 10.932/68). Este procedimiento precisa de un catalizador previo separado y no es apropiado para gases con concentración porcentual muy elevada.

Es sabido también gobernar el máximo de temperatura en la reacción de gases que contienen SO_2 en un catalizador de lechos haciendo variar el contenido de V_2O_5 de los catalizadores (Helv. chim. Acta 24, números especiales 71 E - 79 E, 13/12, 1941, Basilea, Ges. f. chem. Ind.). En el caso de la utilización de este método para el tratamiento de gases con un elevado contenido de SO_2 son necesarios muchos lechos catalíticos y correspondientemente es elevada la pérdida de presión en la instalación catalítica.

El invento tiene como misión tratar gases con un contenido muy alto de SO_2 sin dilución con gases inertes o con adición de muy pequeñas cantidades, sólo agregando a la mezcla el oxígeno necesario para la reacción, con sencillos medios de aparatos y de trabajo.

Esta misión se resuelve de acuerdo con el inven

412848

11



to haciendo reaccionar gases con un contenido de SO_2 de aproximadamente 15-60% en volumen en lechos catalíticos en presencia de catalizadores con una superficie cerrada con una proporción de superficie recorrida por la corriente a volumen recorrido por la corriente de 120-400 m^{-1} y con un tiempo de permanencia de 0,03-0,5 segundos en el lecho catalítico.

La proporción de superficie recorrida por la corriente a volumen recorrido por la corriente $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} = \text{m}^{-1} \right)$ se calcula a partir de las dimensiones exteriores de los catalizadores individuales. Un cuerpo de catalizador de forma esférica de 50 mm de diámetro tiene por ejemplo una proporción de aproximadamente 120 m^{-1} o de 0,12 m^{-1} .

Los catalizadores pueden consistir en esferas, cilindros, ovoides o briquetas compactos. Pueden ser también cuerpos con las formas geométricas antes citadas revestidos con masa de catalizador. No debe existir ningún espacio hueco susceptible de ser recorrido por el gas, tal como por ejemplo ocurre en el caso de anillos o cilindros huecos, pero no constituyendo ningún espacio hueco los poros de los catalizadores.

La forma más favorable para los catalizadores es la forma esférica, ya que los catalizadores de forma esférica pueden ser producidos con facilidad y también

412848



almacenados con facilidad y proporcionan la mínima pérdida de presión del gas que lo atraviesa en el caso de la utilización de catalizadores compactos.

Las medidas de acuerdo con el invento son válidas especialmente para catalizadores a base de pentóxido de vanadio. El tiempo de permanencia del gas dentro del margen indicado se ajusta dependiendo de la composición y del modo de preparación de los catalizadores. Al aumentar el contenido de SO_2 y al aumentar el grado de transformación en SO_3 así como al disminuir la proporción de oxígeno aumenta el tiempo de permanencia.

Una forma de realización preferida consiste en que la proporción de superficie recorrida por la corriente a volumen recorrido por la corriente es de 200-300 m^{-1} . Este margen proporciona resultados especialmente buenos.

Una forma de realización preferida consiste en que el tiempo de permanencia es de 0,05-0,3 segundos. Este margen proporciona resultados especialmente buenos.

Otra forma de realización preferida adicional consiste en que la proporción de la concentración en volumen de $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ es de 1,25 - 2,0, preferiblemente de 1,6-1,9. A pesar de una aportación de oxígeno superior a la estequiométrica se logra en primer término un efec-

412848

11 A



to de frenado sobre la velocidad de reacción.

Una forma de realización especialmente preferida consiste en que la reacción catalítica se efectúa en un lecho doble, en el primer lecho catalítico en presencia de catalizadores a base de V_2O_5 y a continuación, sin enfriamiento intermedio, en el segundo lecho catalítico en presencia de catalizadores a base de óxido de hierro hasta la proximidad del equilibrio de la reacción $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$. En el primer lecho catalítico los gases son hechos reaccionar hasta lo que corresponde al aumento admisible de temperatura de la masa catalítica o a la temperatura más favorable para la reacción. A continuación los gases son conducidos, con esta temperatura de reacción, directamente al segundo lecho catalítico y abandonan éste con una temperatura considerablemente superior, de por ejemplo 700°C. Desaparece por lo tanto el enfriamiento intermedio de los gases después del primer lecho catalítico y los gases tienen una temperatura más elevada al abandonar el segundo lecho catalítico, con lo cual queda disponible un gradiente de temperatura mayor al efectuar el enfriamiento de los gases. El tiempo de permanencia de los gases necesario en el lecho catalítico a base de óxido de hierro depende grandemente de la composición y del modo de preparación de los catalizadores así como

412848

11



de la composición de los gases. Por lo tanto se debe de-
terminar en cada caso el tiempo de permanencia necesario
para alcanzar el equilibrio. En general el tiempo de per-
manencia necesario es más elevado que el tiempo de per-
manencia en el lecho catalítico a base de pentóxido de
5 vanadio.

Otra forma de realización consiste en que la
reacción catalítica se efectúa en al menos dos lechos
dobles dispuestos uno detrás de otro.

10 El modo de trabajo de acuerdo con el invento
con un lecho catalítico a base de pentóxido de vanadio
y un lecho catalítico a base de óxido de hierro puede
ser aplicado en tantos lechos catalíticos dispuestos
uno detrás de otro, hasta que el contenido de SO_2 haya
15 disminuido a un valor que haga posible el tratamiento
ulterior del modo usual.

Preferiblemente, los gases que salen del se-
gundo lecho catalítico del lecho doble son enfriados
indirectamente, con generación de vapor, directamente
20 a la salida del lecho catalítico. Como consecuencia de
la elevada temperatura es posible un enfriamiento de
los gases con generación de vapor saturado. El enfria-
miento que sigue directamente proporciona ahorros y
ventajas en cuanto a los aparatos y en cuanto al pro-
cedimiento.
25

412848



1973

Otra forma de realización preferida consiste en que los catalizadores a base de óxido de hierro y los catalizadores a base de pentóxido de vanadio se encuentran en dos capas separadas, una sobre otra sobre una parrilla común, y entre las dos capas está intercalada una capa 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 a base de pentóxido de vanadio, lo cual es especialmente importante en el caso de paradas, y se ahorra una parrilla, la cual además de ello sería solicitada térmicamente en grado elevado.

Una forma de realización preferente adicional consiste en que se añaden gases que contienen SO_3 a los gases que contienen SO_2 antes del empleo en el primer lecho catalítico. El efecto de los catalizadores - especialmente en el primer lecho catalítico - disminuye en el transcurso del tiempo, es decir, el grado de transformación se hace menor. Con esta medida es posible el mantenimiento de la temperatura y de la reacción deseadas en la masa catalítica, ejerciéndose en primer término un efecto de frenado mediante la adición a la mezcla de gases que contienen SO_3 , el cual efecto es disminuido de modo correspondiente a la disminución de la reac-



tividad del catalizador, de manera que se mantienen constantes la temperatura deseada y el grado de transformación deseado. Los gases que contienen SO_3 pueden ser derivados detrás de un lecho catalítico cualquiera. Preferiblemente se intercala un absorbedor en la corriente devuelta de los gases que contienen SO_3 , efectuándose el control de la cantidad devuelta de SO_3 mediante control del grado de absorción del absorbedor.

Otra forma de realización preferente consiste en que los gases son conducidos desde abajo hacia arriba a través de los lechos catalíticos. De este modo se disminuye un empeoramiento de la permeabilidad a los gases de la masa catalítica por causa de deposición de sustancias sólidas finas. Este modo de trabajo es posible, ya que con el tamaño de granos de los catalizadores de acuerdo con el invento en unión con el tiempo de permanencia de acuerdo con el invento y la velocidad de los gases que resulta de ello no se efectúa ninguna fluidificación de la masa catalítica y a pesar de ello se producen una limpieza y una purificación.

Por razones económicas se utiliza una altura de capa del catalizador lo más pequeña que sea posible en los lechos catalíticos, dado que entonces es menor la velocidad de los gases necesaria para lograr el tiempo de permanencia de acuerdo con el invento. De este modo se disminuye la pérdida de presión en los lechos catalíticos y se ha

412848

11



ce necesaria una cantidad menor de masa catalítica. Se pre
tende una altura de la masa catalítica de aproximadamente
30 a 60 cm.

El modo de trabajo de acuerdo con el invento se
5 puede utilizar tanto para una catálisis con absorción in-
termedia como para una catálisis sin absorción intermedia.

El invento es explicado con más detalle con ayu
da de los ejemplos y de la figura.

La figura muestra el grado de transformación de
10 SO_2 en SO_3 en función de la temperatura de los gases para
el Ejemplo 2b.

En todos los ejemplos se representan el grado de
transformación de SO_2 a SO_3 y las temperaturas en función
del tiempo de permanencia en los diversos lechos catalíti
15 cos y de la proporción de superficie recorrida por la co-
rriente a volumen recorrido por la corriente de los cata-
lizadores para diferentes composiciones de gases. La reac
ción se efectuó en todos los ejemplos hasta llegar a una
proporción de SO_2 a SO_3 que permite de manera conocida una
20 reacción catalítica ulterior. Esta reacción ulterior ya no
está representada. En las recopilaciones de las tablas,
las columnas 1 a 7 contienen los siguientes datos:

Columna 1 : Número del lecho catalítico.

25 Columna 2 : Tipo de los catalizadores.

412848



- Columna 3 : Temperatura de salida del gas desde el correspondiente lecho catalítico, en °C.
- Columna 4 : Temperatura de salida del gas desde el correspondiente lecho catalítico, en °C.
- 5 Columna 5 : Grado de transformación global del gas a la salida del correspondiente lecho catalítico, en %
- Columna 6 : Proporción de superficie recorrida por la corriente a volumen recorrido por la corriente de los catalizadores de forma esférica, en m⁻¹.
- 10 Columna 7 : Tiempo de permanencia del gas en el correspondiente lecho catalítico, en segundos.

La expresión "V₂O₅" en la Columna 2 significa catalizadores a base de pentóxido de vanadio.

15 La expresión "Fe" en la Columna 2 significa catalizadores a base de óxido de hierro.

Ejemplo 1 a:

20	Composición del gas a la entrada en el primer lecho catalítico:	15,0 % SO ₂
		8,0 % O ₂
	Composición del gas a la salida del primer lecho catalítico:	8,9 % SO ₂
		5,0 % O ₂
25		6,5 % SO ₃

412848



	1	2	3	4	5	6	7
	1	V ₂ O ₅	420	610	42	400	0,45

5 Ejemplo 1 b:

Composición del gas a la entrada en el
primer lecho catalítico:

35% de SO₂
20,0% de O₂

10 Composición del gas a la salida del
último lecho catalítico:

15,6 % de SO₂
10,6 % de O₂
23,4 % de SO₃

15

	1	2	3	4	5	6	7
	1	V ₂ O ₅	420	610	20	300	0,096
	2	V ₂ O ₅	420	610	40	400	0,303
	3	V ₂ O ₅	420	610	60	400	0,88
20	3a	V ₂ O ₅	420	610	60	750	0,56

Los catalizadores utilizados en el lecho catalítico número 3 tenían una proporción de superficie recorrida por la corriente a volumen recorrido por la corriente que era demasiado pequeña, de modo que se hizo demasiado

25

412848



grande el tiempo de permanencia necesario para el grado de transformación deseado en este lecho catalítico. Por lo tanto, se aumentó la proporción a una masa catalítica normal, es decir la reacción en el lecho catalítico 3a ya se efectúa de modo conocido.

Ejemplo 1 c:

Composición del gas a la entrada en el primer lecho catalítico: 60,0 % de SO₂
35,0 % de O₂

Composición del gas a la salida del último lecho catalítico: 31,7 % de SO₂
21,9 % de O₂
40,3 % de SO₃

	1	2	3	4	5	6	7
1	V ₂ O ₅	420	610	14	200	0,068	
2	V ₂ O ₅	420	610	28	240	0,191	
3	V ₂ O ₅	420	610	42	300	0,34	
4	V ₂ O ₅	420	610	56	400	0,544	

412848



Ejemplo 2 a:

5 Composición del gas a la entrada en
el primer lecho catalítico: 15,0 % de SO₂
8,0 % de O₂

Composición del gas a la salida del
último lecho catalítico: 8,4 % de SO₂
4,7 % de O₂
7,1 % de SO₃

10

	1	2	3	4	5	6	7
1	V ₂ O ₅	420	610	40	400	0,45	
2	Fe	610	641	46	400		

15

Ejemplo 2 b:

20 Composición del gas a la entrada en el
primer lecho catalítico: 35,0 % de SO₂
20,0 % de O₂

Composición del gas a la salida del
último lecho catalítico: 17,4 % de SO₂
11,5 % de O₂
21,3 % de SO₃

25

412848



	1	2	3	4	5	6	7
	1	V ₂ O ₅	420	610	20	300	0,096
	2	Fe	610	720	31,5	400	
5	3	V ₂ O ₅	420	598	50	400	0,51
	4	Fe	598	646	55	400	

En la figura se representa el transcurso de la reacción en los diversos lechos catalíticos. La curva g
 10 representa la curva de equilibrio de la reacción de
 $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$. Con las líneas llenas (—) 1a hasta
 7a se representa la reacción del gas en los lechos catalí-
 ticos que contienen catalizadores a base de pentóxido de
 vanadio.

15 Con las líneas interrumpidas (-----) 1b y 2b se
 representa la reacción del gas en los lechos catalíticos
 que contienen catalizadores a base de óxido de hierro.

Con las líneas de puntos y rayas (— . —) 1c hasta 6c se representan los enfriamientos intermedios.

20

Ejemplo 2 o:

Composición del gas a la entrada en el
 primer lecho catalítico:

60,0 % de SO₂
 35,0 % de O₂

25

3.4.73.

412848



Composición del gas a la salida del último lecho catalítico:

30,2 % de SO₂
21,1 % de O₂
42,6 % de SO₃

5

	1	2	3	4	5	6	7
	1	V ₂ O ₅	420	610	14,0	200	0,068
	2	Fe	610	780	27,0	240	
10	3	V ₂ O ₅	420	610	41,0	240	0,41
	4	Fe	610	700	47,5	240	
	5	V ₂ O ₅	420	610	64,0	400	0,638

Ejemplo 3:

15
Composición del gas a la entrada en el primer lecho catalítico:

60,0 % de SO₂
35,0 % de O₂

20

	1	2	3	4	5	6	7
	1	V ₂ O ₅	420	610	14,0	200	0,068
	2	Fe	610	750	23,5	240	
	3	V ₂ O ₅	420	610	32,0	240	0,41
	4	Fe	610	690	43,0	240	
25	5	V ₂ O ₅	420	610	58,0	400	0,638



Composición del gas a la salida del
último lecho catalítico:

30,2 % de SO₂
21,1 % de O₂
42,6 % de SO₃

5 El gas fue liberado de SO₃ en una
absorción intermedia. La composi-
ción del gas después de la absor-
ción intermedia era de

52,6 % de SO₂
36,8 % de O₂

10

1	2	3	4	5	6	7
6	V ₂ O ₅	420	610	14,5	200	0,061
7	Fe	610	740	23,0	240	
8	V ₂ O ₅	420	610	36,5	300	0,205
9	Fe	610	690	42,5	300	
10	V ₂ O ₅	420	610	56,0	400	0,405

15

Composición del gas a la salida del
último lecho catalítico:

20

26,9 % de SO₂
25,3 % de O₂
34,2 % de SO₃

El grado de transformación global
en las dos etapas fue de:

82 %.

25

El invento ofrece una posibilidad económica y

412848



técnicamente ventajosa de tratar gases con elevado conte
nido de SO_2 , tal como resultan en la creciente utilización
de oxígeno en la metalurgia - por ejemplo en el tratamien
to de minerales sulfídicos en el ciclón de fusión -, en
5 la combustión de azufre con oxígeno o en procesos de desor
ción en atención a la protección del ambiente, evitándose
las desventajas de la posterior adición de SO_3 o de aire,
y es pequeña la pérdida de presión en la instalación cata
lítica como consecuencia de las dimensiones de los catali
10 zadores de acuerdo con el invento y de la altura relativa
mente pequeña de las capas catalíticas en los lechos cata
líticos.

La presente solicitud, que corresponde a la pre
sentada en República Federal Alemana, el 21 de Marzo de
15 1972, bajo el Nº P 22 13 578.0, se acoge a los beneficios
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus
trial.

20 REIVINDICACIONES
=====

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

3.4.73.



1ª.- Procedimiento para la reacción catalítica de gases con contenido elevado en SO_2 en lechos catalíticos con catalizadores en presencia de oxígeno para formar SO_3 con enfriamiento intermedio de los gases entre los lechos catalíticos, caracterizado porque se hacen reaccionar gases con un contenido de SO_2 de aproximadamente 15 a 60% en volumen en lechos catalíticos en presencia de catalizadores con una superficie cerrada que tienen una proporción de superficie recorrida por la corriente a volumen recorrido por la corriente de $120-400 \text{ m}^{-1}$ y con un tiempo de permanencia de $0,03 - 0,5$ segundos en el lecho catalítico.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de superficie recorrida por la corriente a volumen recorrido por la corriente es de 200 a 300 m^{-1} .

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el tiempo de permanencia es de $0,05$ a $0,3$ segundos.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque la proporción de la concentración en volumen de $\text{SO}_2 : \text{O}_2$ es de $1,25-2,0$, preferiblemente de $1,6-1,9$.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la reacción catalítica se

412848



lleva a cabo en un lecho doble, en el primer lecho catalítico en presencia de catalizadores a base de V_2O_5 y a continuación, sin enfriamiento intermedio, en el segundo lecho catalítico en presencia de catalizadores a base de óxido de hierro hasta la proximidad del equilibrio de la reacción $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$.

5
10
6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque la reacción catalítica se efectúa en al menos dos lechos dobles dispuestos uno detrás de otro.

15
7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 5ª y 6ª, caracterizado porque los gases que salen del segundo lecho catalítico del lecho doble son enfriados indirectamente, con generación de vapor, directamente a la salida del lecho catalítico.

20
8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 5ª a 7ª, caracterizado porque los catalizadores a base de óxido de hierro y los catalizadores a base de pentóxido de vanadio se encuentran en dos capas separadas una sobre otra sobre una parrilla común, y entre las dos capas está intercalada una capa aislante del calor, inactiva y permeable a los gases.

25
9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque se añaden gases que contienen SO_3 a los gases que contienen SO_2 antes del empleo.

4.4.73.

412848

11



en el primer lecho catalítico.

10^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1^a a 9^a, caracterizado porque los gases son conducidos desde abajo hacia arriba a través de los lechos catalíticos.

5

11^a.- Procedimiento para la reacción catalítica de gases con contenido elevado en SO₂.

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

10

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

Madrid,

11 11 1973

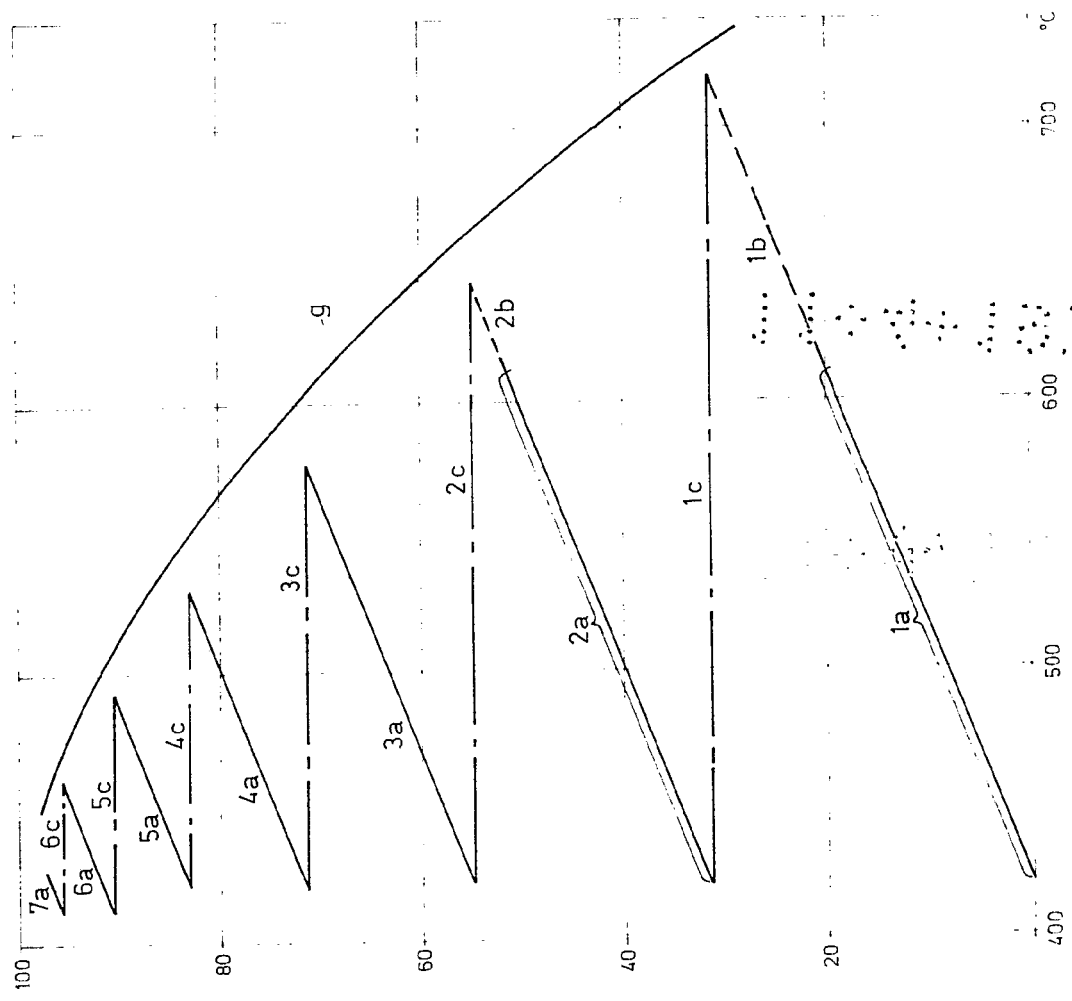
P.A.

MJP/.-

4.4.73.

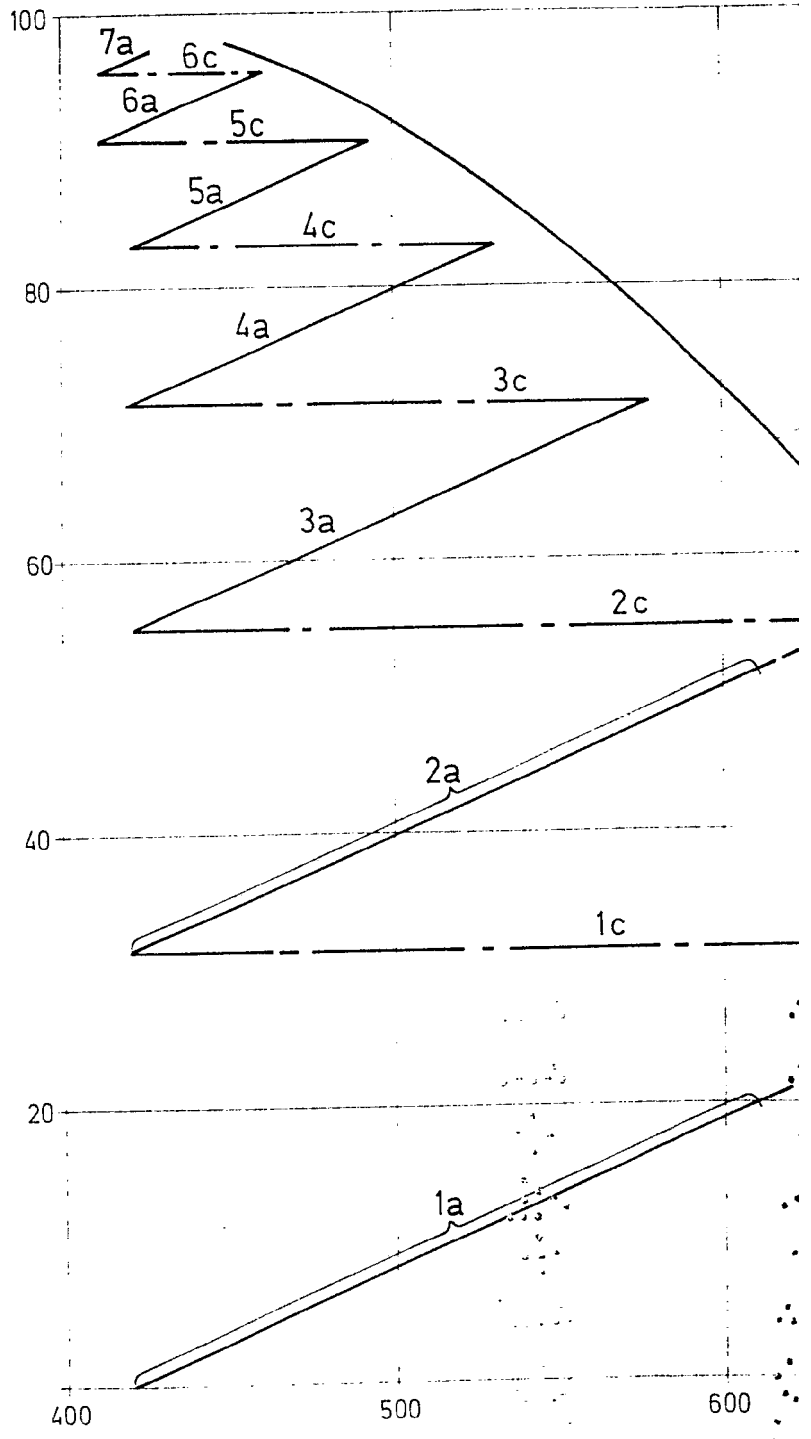
412848

412848



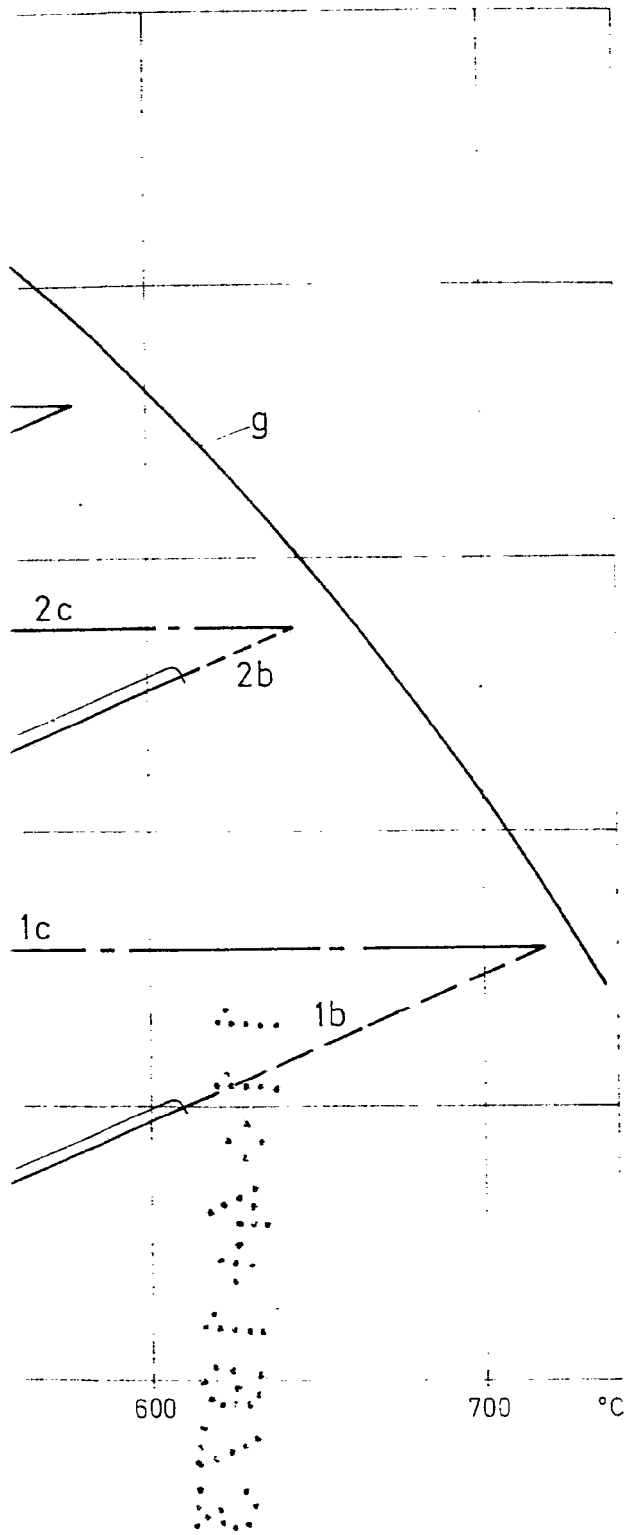
Arden

412848



412848

7: 38



Ante