



⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑪ 456.781	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	⑫ 11-3-77	

PATENTE DE INVENCION

③① PRIORIDADES:	③② FECHA	③③ PAIS
③① NUMERO		
76 06974	11-3-76	Francia.

④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01J ; C01B	

⑥④ TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA LA CONVERSION DEL ANHIDRIDO SULFUROSO EN ANHIDRIDO SULFURICO.

⑦① SOLICITANTE (S)
PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
25 Boulevard de l'Amiral Bruix 75116 PARIS (Francia)

⑦② INVENTOR (ES)
Philippe Leclercq de nacionalidad francesa.

⑦③ TITULAR (ES)

⑦④ REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU.

1 La presente invención se refiere a un nuevo catali-  
zador, que incluye hierro, cobre y por lo menos un metal al-  
calino seleccionado entre el sodio y potasio, utilizable  
para la conversión de anhídrido sulfuroso en anhídrido sul-  
5 fúrico y su reacción inversa, y capaz de soportar importan-  
tes cambios de temperatura.

En la fabricación del ácido sulfúrico según el pro-  
cedimiento de contacto, la transformación del anhídrido  
sulfuroso en anhídrido sulfúrico se realiza habitualmente  
10 en varias etapas en presencia de catalizadores que contienen  
vanadio, a una temperatura de 400°C a 600°C a una presión  
inferior o igual a 15 barías.

La legislación para la lucha contra la contaminación  
exige que los contenidos residuales en anhídrido sulfuroso  
15 de los gases evacuados sean cada vez más pequeños, lo cual  
implica unos rendimientos de conversión de  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  muy  
elevados, del orden de 0,997 a 0,998. Tales rendimientos se  
obtienen actualmente a presión atmosférica con absorción  
intermediaria del  $\text{SO}_3$  formado sea más fácilmente bajo una  
20 presión de 5 a 15 barías con o sin absorción intermediaria  
del  $\text{SO}_3$  formado.

Los catalizadores de vanadio son extremadamente ac-  
tivos, incluso utilizando solo cantidades muy pequeñas. Su-  
cede que cuando se opera a presión el gradiente de tempera-  
25 tura en la masa catalítica es muy elevado. El control de la  
estabilidad térmica de la masa catalítica es por este hecho  
muy difícil. Existen por consiguiente grandes riesgos de de-  
gradación del catalizador una vez que se sobrepasa una tem-  
peratura de 620°C aproximadamente.

30 Existe pues una necesidad industrial a la cual res-

1 ponde la presente invención, de disponer de un catalizador  
de reacción de conversión del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  que, teniendo una  
buena actividad a temperaturas del orden de  $600^\circ\text{C}$ , soporta  
5 cambios bruscos de temperatura de hasta  $850^\circ\text{C}$  sin degrada-  
ción.

La reacción inversa de retrogradación del  $\text{SO}_3$  en  $\text{SO}_2$   
a  $600^\circ\text{C}$  -  $850^\circ\text{C}$ , que intervienen principalmente para la re-  
cuperación de ácidos residuales y la transformación de la  
energía disponible a partir de reactores solares o nuclea-  
res, es muy lenta en ausencia de catalizador.

10 Existe pues igualmente una necesidad industrial de  
disponer de un catalizador susceptible de utilizarse a  $600^\circ\text{C}$   
-  $850^\circ\text{C}$  para la reacción de retrogradación del  $\text{SO}_3$  en  $\text{SO}_2$ .

15 La presente invención responde a tal necesidad y  
proporciona un catalizador para esta reacción de retrograda-  
ción del  $\text{SO}_3$  en  $\text{SO}_2$ .

El catalizador de la presente invención comprende  
hierro, cobre y por lo menos un metal alcalino seleccionado  
entre el grupo constituido por sodio y potasio. El soporte  
20 del catalizador es un soporte de silíceo del tipo tridimita.

La relación atómica del cobre respecto al hierro  
está comprendida entre 0,1 y 0,55 y, preferentemente, cerca  
de 0,35; la relación atómica del mencionado metal alcalino  
respecto al hierro se encuentra comprendida entre 1,3 y 3,2  
25 y, preferentemente cerca de 2.

La preparación del catalizador del invento compren-  
de las etapas sucesivas siguientes:

30 a) Mezcla de compuestos de hierro, cobre y del o de  
los metales alcalinos.

b) Adición del soporte silicioso.

1 c) Mezclado durante aproximadamente 30 mn de los  
compuestos de hierro, cobre, del o de los metales alcalinos  
con agua en cantidad suficiente para que el producto resul-  
tante se presente en forma de pasta homogénea. El contenido  
5 ponderal adecuado en agua se encuentra comprendido entre el  
25 y el 35% y, preferentemente, cerca del 30%.

d) Conformación en un aparato adecuado, por ejemplo  
una extrusionadora, con el fin de obtener granos de catali-  
zador cilíndricos con un diámetro de aproximadamente 6 mm  
10 y una longitud de aproximadamente 6 a 8 mm.

e) Secado en un aparato adecuado por ejemplo una es-  
tufa o un horno tunel barrido por una corriente de aire a  
100-110°C.

f) Tratamiento térmico de saturación por calenta-  
15 miento del catalizador a una temperatura comprendida entre  
550°C y 750°C, preferentemente a 600 - 620°C, durante 6 a 8  
horas, con barrido por una corriente de aire con un conteni-  
do en SO<sub>2</sub> comprendido entre 4 y 10%. Como consecuencia del  
tratamiento térmico, la cantidad de óxido de hierro presente,  
20 expresada en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se encuentra comprendida entre 7 y 15%  
y, más particularmente entre 10 y 12%.

El extrusionado mencionado en la etapa d) anterior  
no constituye más que un ejemplo de conformación del catali-  
zador. Este puede conformarse igualmente en forma de pasti-  
25 llas. En este último caso la etapa e) de secado precede a  
la etapa d) de conformación.

Los mencionados compuestos de hierro y cobre se se-  
leccionan entre los óxidos, los hidróxidos y las sales anhi-  
dras o hidratadas de anión volátil orgánico o inorgánico.  
30 Como sales de anión orgánico se pueden utilizar los acetatos.

1 los formiatos, los malatos; como sales de anión inorgánico  
se pueden utilizar los sulfatos y las sales cuyo anión es  
térmicamente menos estable que el anión sulfato, por ejem-  
plo los carbonatos y los nitratos.

5 Los mencionados compuestos de metal alcalino Na  
y/o K se encuentran seleccionados entre los carbonatos,  
los hidróxidos anhidros o de lejías, los sulfatos y silica-  
tos.

10 El soporte de silíceo utilizado para el catalizador  
de acuerdo con el invento es una sílice de estructura tri-  
dimita con unas características tales que contribuya a la  
estabilidad catalítica y mecánica del catalizador durante  
una utilización que puede comprender cambios bruscos de tem-  
peratura de hasta 800 - 850°C. Es preciso notar que los so-  
portes siliciosos que evolucionan hacia una estructura cris-  
tobalita con la temperatura no convienen. El mencionado so-  
porte silicioso tiene una dimensión media de partículas de  
aproximadamente 75  $\mu$  y una densidad aparente de aproxima-  
damente 0,8, una superficie específica del orden de 50 m<sup>2</sup>/g  
y una porosidad del orden de 0,8 - 0,85 cm<sup>3</sup>/g. La cantidad  
de soporte introducida es de 400 a 750, preferentemente cer-  
ca de 500 partes en peso, por 100 partes en peso de hierro.

25 El catalizador de la invención, teniendo una buena  
actividad para la reacción de conversión del SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub> y  
su reacción inversa, en sus ámbitos de temperatura respec-  
tivos, soporta cambios bruscos de temperatura hasta de 850°C.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención de  
forma no limitativa.

30 EJEMPLO 1

En un amasador se han vertido 128,6 g de sulfato fé-

1 rrico  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  y 56,2 g de sulfato cúprico en estado del  
Cu $\text{SO}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$ . Se han añadido 163,7 g de lejía de sosa al  
40%. Se han mezclado íntimamente los reactivos y luego se  
5 han añadido 180 g de sílice de estructura tridimita. Se han  
mezclado durante 30 mn, hasta la obtención de una pasta ho-  
mogénea. La pasta resultante se hace pasar por una extru-  
sionadora. Se han obtenido granos de catalizador cilíndri-  
cos con un diámetro de 6 mm y una longitud comprendida entre  
los 6 y 8 mm. Los granos de catalizador se secaron a 110°C.  
10 y luego se tratan térmicamente manteniéndolos a 650°C duran-  
te 6 horas con un barrido de aire que contiene un 10% de  
 $\text{SO}_2$ .

Los porcentajes de transformación del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$   
obtenidos con este catalizador en el paso de un gas con el  
15 10% de  $\text{SO}_2$  y 11% de  $\text{O}_2$  en volumen bajo una presión de 1  
baria a la velocidad de 9.000 l/h/litro de catalizador P.T.  
N. son del 7% a 560°C, del 15% a 620°C y 29% a 680°C.

#### EJEMPLO 2

20 Siguiendo el modo operatorio del ejemplo 1 se ha  
operado con una mezcla de 100,0 g de  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 43,7 g de  
Cu $\text{SO}_4$ , 5  $\text{H}_2\text{O}$  80 g de lejía de sosa al 30% y 65,3 g de lejía  
de potasa al 40% al cual se han añadido 140 g de sílice de  
estructura tridimita.

25 Se efectúa el amásado, el pase por la extrusionado-  
ra, el secado y el tratamiento térmico de acuerdo con el modo  
operatorio del ejemplo 1. Los porcentajes de transformación  
del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  obtenidos con este catalizador en las mismas  
condiciones operatorias que en el ejemplo 1 son: 5,3% a  
30 560°C, 14,1% a 620°C y 25,4% a 680°C.

1 EJEMPLO 3

5 Se ha operado de acuerdo con el modo operatorio del ejemplo 1 con una mezcla de 17,55 g de óxido de cobre CuO y 139 g de sulfato de hierro en estado de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  a los cuales se han añadido 80,0 g de una lejía de sosa al 50% y luego 140 g de sílice de estructura tridimita.

Se ha efectuado el amasado, el pase por la extrusionadora, el secado y el tratamiento térmico según el modo operatorio del ejemplo 1.

10 Los porcentajes de transformación del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  obtenidos con este catalizador en las mismas condiciones operatorias que en el ejemplo 1 son 5,7% a  $560^\circ\text{C}$ , 12,8% a  $620^\circ\text{C}$  y 22,5% a  $680^\circ\text{C}$ .

EJEMPLOS 4 y 5

15 Se ha sometido el catalizador del ejemplo 1 a un envejecimiento acelerado por un tratamiento térmico de larga duración que consiste en mantenerlo durante 100 h a  $650^\circ\text{C}$  bajo barrido de aire que contiene un 4% de  $\text{SO}_2$ . Después del tratamiento, el catalizador tiene la composición ponderal siguiente:

20

$\text{Fe}_2\text{O}_3$	: 11,36%
CuO	: 3,82%
$\text{Na}_2\text{O}$	: 10,00%
$\text{SO}_3$	: 39,28%
$\text{SiO}_2$	: 35,54%

25

30 Las medidas de los porcentajes de transformación del  $\text{SO}_2$  en  $\text{SO}_3$  han sido efectuados de acuerdo con el modo operatorio del ejemplo 1 a la presión de 1 baria (ejemplo 4) y de 6,8 barias (ejemplo 5). Se han obtenidos los resultado y de 6,8 barias (ejemplo 5). Se han obtenido los resultados siguientes:

1	Ejemplo :	560 °C	620 °C	680 °C
	Ejemplo 4.p = 1 baria	5,5 %	13,5 %	26,3 %
	Ejemplo 5.p = 6,8 barias	22 %	37 %	34 %

EJEMPLO 6

5 Sobre el catalizador preparado de acuerdo con el ejemplo 1, se hace pasar un gas que contiene un 50 % de SO<sub>3</sub> y 50 % de nitrógeno en volumen con una velocidad de paso de 4.000 l/h/litro de catalizador P.T.N.

10 Los porcentajes de transformación del SO<sub>3</sub> en SO<sub>2</sub> obtenidos a presión atmosférica son los siguientes: 58 % a 800 °C, 32 % a 735 °C y 21 % a 680 °C

En ausencia de catalizador los porcentajes de transformación del SO<sub>3</sub> en SO<sub>2</sub> obtenidos en las mismas condiciones son despreciables.

15 En resumen, la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

20 1.- Un procedimiento para la preparación de un catalizador para la conversión del anhídrido sulfuroso en anhídrido sulfúrico y su reacción inversa, que contiene hierro, cobre y por lo menos un metal alcalino seleccionado entre el sodio y el potasio, cuyo procedimiento consiste en:

25 a) combinar adecuadamente compuestos de hierro y cobre, seleccionados entre el grupo formado por óxidos, hidróxidos y sales anhídras o hidratadas de acción volátil orgánico o inorgánico, con compuestos del o los metales alcalinos, seleccionados del grupo formado por carbonatos hidróxidos anhídras o de lejías, sulfatos y silicatos.

30 b) adicionar a la combinación procedente de la etapa anterior un soporte silicioso.

1 c) tratar con suficiente cantidad de agua la combi-  
nación procedente de la etapa anterior, para obtener un pro-  
ducto en forma de pasta homogénea, en el que el contenido  
ponderal de agua se encuentra comprendido entre el 25 y 35%  
5 y preferentemente cerca del 30%.

d) conformar en el aparato adecuado el producto re-  
sultante de la etapa anterior, para obtener granos de cata-  
lizador cilíndricos con un diámetro de aproximadamente 6 mm.  
y una longitud de aproximadamente 6 a 8 mm.

10 e) secar el catalizador en el aparato adecuado, como  
una estufa o un horno túnel, en una corriente de aire de  
100-100 °C, con la condición de que esta etapa precede a la  
etapa d) en el caso de que el catalizador se conforme en  
forma de pastilla

15 f) someter a un tratamiento térmico de saturación  
por calentamiento el catalizador procedente de la etapa an-  
terior, a una temperatura comprendida entre 550 ° y 750°C,  
durante 6 a 8 horas, con barrido por una corriente de aire  
con un contenido en SO<sub>2</sub> comprendido entre 4 y 10 %, para  
20 obtener un producto en el que la cantidad de óxido de hie-  
rro presente, expresada como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se encuentra compendi-  
da entre 7 y 15 %.

25 2.- Un procedimiento según la reivindicación 1, don-  
de la relación atómica del cobre respecto al hierro se en-  
cuentra comprendida entre 0,1 y 0,55 y la relación atómica  
del metal alcalino respecto al hierro se encuentra compren-  
dida entre 1,3 y 3,2.

3.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y  
2, donde el soporte de silicio esté constituido por silice  
de estructura tridimita.

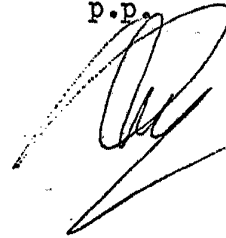
1            4.- Se reivindica por último como objeto sobre el  
que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN CATALIZADOR PARA  
LA CONVERSION DE ANHIDRIDO SULFUROSO EN ANHIDRIDO SULFURICO.

5            Todo conforme queda descrito y reivindicado en la  
presente memoria descriptiva que consta de diez páginas me-  
canografiadas.

Madrid, 11 marzo 1.977

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30

26