

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 651 063**

51 Int. Cl.:

C01B 17/76 (2006.01)

C01B 17/79 (2006.01)

C01B 17/80 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.07.2010 PCT/EP2010/059954**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11015424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2010 E 10732357 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2462057**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de ácido sulfúrico**

30 Prioridad:

06.08.2009 DE 102009036289

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

24.01.2018

73 Titular/es:

**THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(100.0%)**

**ThyssenKrupp Allee 1
45143 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÖNEBERGER, JAN y
THIELERT, HOLGER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 651 063 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de ácido sulfúrico

5 La invención se refiere a un procedimiento para la generación de ácido sulfúrico, en el que se prepara un flujo de gas de producto que contiene dióxido de azufre, que se alimenta a un espacio de reacción, en el que en un catalizador discurre una reacción de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre y el trióxido de azufre producido se hace reaccionar en otras partes de la instalación para dar ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico pertenece a los productos químicos base más importantes. Su preparación a escala técnica se realiza en tres etapas:

1. obtención de dióxido de azufre (SO_2),
- 10 2. oxidación de dióxido de azufre (SO_2) para dar trióxido de azufre (SO_3),
3. conversión de trióxido de azufre (SO_3) en ácido sulfúrico (H_2SO_4).

15 La preparación clásica de ácido sulfúrico se designa en la bibliografía también como procedimiento de contacto. Como sustancia de partida para la preparación de ácido sulfúrico puede servir azufre elemental. Éste se produce durante la desulfurización de petróleo o gas natural en refinerías o durante la calcinación de minerales sulfídicos, así como durante la desulfurización de los gases de escape de centrales carboeléctricas. Si el azufre sirve como materia prima, la preparación de dióxido de azufre se realiza mediante la combustión del azufre en quemadores por pulverización, prensándose el azufre líquido con alta presión en la boquilla del quemador.

El dióxido de azufre puede generarse también mediante combustión o reacción catalítica de gases de escape que contienen ácido sulfhídrico, que se producen por ejemplo durante la purificación de gases de horno de coque.

20 En la combustión de la fuente de azufre, por ejemplo ácido sulfhídrico en la catálisis en húmedo o azufre líquido de instalaciones de Claus, ha de evitarse la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x). Por tanto no deben sobrepasarse temperaturas de $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Para conseguir no obstante una conversión completa de la fuente de azufre en dióxido de azufre, puede conducirse la combustión con un alto exceso de aire, produciéndose un efecto de enfriamiento mediante el nitrógeno y el oxígeno que no ha reaccionado. Sin embargo se introduce de esta manera también cada vez más humedad del aire en el procedimiento. Esto reduce la concentración que puede conseguirse como máximo del ácido de producto. Como alternativa puede alimentarse a la combustión gas frío inerte, tal como se realiza esto en el procedimiento de reciclaje de gas frío. Esta medida conduce sin embargo a grandes cantidades de gas circulado. Debido a ello deben diseñarse los aparatos necesarios en el proceso posterior para flujos de gas más grandes.

30 El gas bruto generado en la primera etapa de producción presenta en la mayoría de los casos un contenido en SO_2 entre el 3 y el 12 % en volumen. El gas bruto se enfría por regla general en una caldera recuperadora y para el ajuste de una proporción de O_2/SO_2 sobre-estequiométrica se diluye eventualmente con aire. La reacción exotérmica de SO_2 para dar SO_3 se realiza en catalizadores, por ejemplo pentóxido de vanadio (V_2O_5), a temperaturas entre 400 y $650\text{ }^\circ\text{C}$. En caso de procedimientos clásicos se conduce la reacción de SO_2 para dar SO_3 con un gran exceso de aire. Para esto existen dos fundamentos. Por un lado, una alta concentración de oxígeno desplaza el equilibrio de reacción hacia el trióxido de azufre. Por otro lado se usa el aire para el enfriamiento del gas entre dos lechos del reactor, de manera que pueden ahorrarse los intercambiadores de calor.

40 El SO_3 formado en la segunda etapa de producción se enfría y se conduce en un absorbedor. El absorbedor contiene un apilamiento de cuerpos llenadores, que se riega desde arriba con ácido sulfúrico conducido en el circuito. El gas SO_3 que fluye en contracorriente se absorbe por el ácido sulfúrico y reacciona con agua existente para dar ácido sulfúrico.

El documento US 5.288.303 A divulga un procedimiento para el tratamiento de gas de escape, en el que se convierte entre otras cosas dióxido de azufre para la generación de ácido sulfúrico de manera catalítica en trióxido de azufre. Durante una fase de calentamiento se hace fluir aire calentado previamente a través del catalizador.

45 También el documento US 6.149.886 A1 se refiere a un procedimiento para la desulfurización de un flujo de gas, en el que se convierte dióxido de azufre de manera catalítica. El catalizador está dispuesto en dos columnas conectadas en serie una detrás de otra. Por medio de los accesorios previstos puede invertirse la dirección de flujo y con ello el orden en el que se atraviesan las columnas.

50 Es objetivo de la invención poner a disposición un procedimiento, en el que se consiga un alto rendimiento de ácido sulfúrico con una baja cantidad de catalizador. Además deben dimensionarse los aparatos usados en proporción a la cantidad de ácido sulfúrico producida de la manera más pequeña posible y por consiguiente de manera económica.

Este objetivo se soluciona de acuerdo con la invención porque se alimenta al espacio de reacción de manera alterna con respecto al flujo de gas de producto un flujo de gas de oxidación.

55 De acuerdo con la invención presenta el procedimiento al menos otro espacio de reacción. En una fase mientras que se conduce por el primer espacio de reacción el flujo de gas de oxidación, fluye el flujo de gas de producto por el segundo espacio de reacción. De esta manera se permite un funcionamiento continuo de la instalación de

generación de ácido sulfúrico. Si se hace fluir el flujo de gas de oxidación a través del primer espacio de reacción, asume el segundo espacio de reacción la conversión de SO_2 en SO_3 en el flujo de gas de producto.

5 De acuerdo con la invención se alimenta en una fase, durante la cual se alimenta al primer espacio de reacción el flujo de gas de producto, al segundo espacio de reacción el flujo de gas de oxidación. Tras el desarrollo de esta fase se modifica la conducción de los flujos de gas de modo que se alimenta al primer espacio de reacción el flujo de gas de oxidación y al segundo espacio de reacción el flujo de gas de producto. Este ciclo se repite de manera cíclica.

10 Durante la primera fase de un ciclo en el espacio de reacción reacciona el SO_2 que se encuentra en el flujo de gas de producto con el oxígeno unido en el catalizador para dar SO_3 . La primera fase se designa por tanto también como fase de reacción. En el procedimiento de acuerdo con la invención se satura previamente con oxígeno la fase metálica del catalizador en el ciclo. Durante la fase de reacción están presentes en el flujo de gas de producto solo bajas cantidades de oxígeno. En una variante preferente del procedimiento contiene el flujo de gas de producto una proporción de oxígeno inferior al 1 % en mol, preferentemente inferior al 0,5 % en mol. El flujo de gas de producto puede estar también completamente libre de oxígeno. El oxígeno necesario para la oxidación lo retira el SO_2 del catalizador.

15 La proporción de dióxido de azufre en el flujo de gas de producto asciende en la entrada en el espacio de reacción preferentemente a más del 1 % en mol y a menos del 20 % en mol.

En una variante especialmente ventajosa del procedimiento contiene el flujo de gas de producto en la entrada una proporción de dióxido de azufre de más del 3 % en mol y menos del 12 % en mol.

20 Durante la segunda fase de un ciclo se hace fluir sobre el catalizador en el espacio de reacción de acuerdo con la invención un flujo de gas de oxidación. El flujo de entrada del gas de producto en este espacio de reacción se detiene durante la segunda fase.

25 En una realización ventajosa del procedimiento contiene el flujo de gas de oxidación una proporción de oxígeno de más del 10 % en volumen. Preferentemente se usa aire como flujo de gas de oxidación. Pueden usarse también mezclas de gases con una proporción de oxígeno de más del 21 % en mol o bien oxígeno puro. El flujo de gas de oxidación no contiene preferentemente componentes de gas que reducen el catalizador. En particular resulta favorable cuando el flujo de gas de oxidación está libre de dióxido de azufre.

30 Una parte del oxígeno, contenido en el flujo de gas de oxidación, se une durante la segunda fase por el catalizador. La segunda fase se designa por tanto también como fase de saturación de oxígeno. Por encima de una temperatura de 300 °C puede producirse en los apilamientos del catalizador una fluidificación de la fase metálica hasta entonces sólida sobre la superficie del catalizador. En la superficie del catalizador puede estar presente trióxido de azufre aún unido procedente de la fase de reacción, que ahora se libera. El oxígeno del flujo de gas de oxidación se transfiere a la fase metálica. Este transporte de oxígeno dura hasta que la fase metálica del catalizador esté saturada.

35 En el espacio de reacción está dispuesto un lecho de catalizador. El lecho de catalizador está configurado preferentemente como apilamiento de catalizador. El apilamiento de catalizador puede estar constituido a este respecto por piezas extruidas, sobre las cuales se ha aplicado una capa delgada de sustancia catalizadora activa. Es concebible también el uso de cuerpos moldeados monolíticos. Los monolitos pueden estar atravesados por canales, a través de los cuales fluye la mezcla de reacción. La superficie de los canales está revestida con la sustancia catalizadora activa.

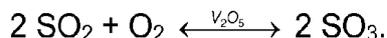
40 Resulta favorable cuando en el espacio de reacción están dispuestos varios lechos de catalizador, en los que discurre la reacción de SO_2 para dar SO_3 . De manera favorable se encuentra sobre cada base de rejilla del reactor de contacto un apilamiento de catalizador. Dado que en el caso de la conversión de SO_2 en SO_3 se trata de una reacción exotérmica, resulta ventajoso conectar posteriormente tras cada rejilla una refrigeración intermedia.

Como sustancia catalíticamente activa se usa preferentemente pentóxido de vanadio V_2O_5 , en el que discurre la conversión de SO_2 en SO_3 en una fase de metal líquido saturada con oxígeno, *Saturated Metal Phase* (SMP).

45 Por regla general, en el caso de los espacios de reacción se trata de en cada caso reactores independientes. En el procedimiento de acuerdo con la invención pueden usarse también más de dos reactores, recomendándose un número par, dado que pueden conducirse éstos siempre por parejas en el funcionamiento alterno. Existe en principio también la posibilidad de disponer dos espacios de reacción, que se conducen en el funcionamiento alterno uno contra el otro, dentro de un reactor. La realización a escala técnica del procedimiento de acuerdo con la invención puede tener lugar por consiguiente o bien a través de dos torres de contacto o a través de conceptos de reactor integrados tal como torres de múltiples lechos o reactores anulares.

55 Los espacios de reacción se hacen funcionar de manera alterna entre una fase de reacción y una fase de saturación de oxígeno. Mientras que se alimenta al primer espacio de reacción el flujo de gas de producto que contiene dióxido de azufre, fluye el flujo de gas de oxidación que contiene oxígeno por el segundo espacio de reacción. Tras esto se intercambia la conducción de los flujos de gas. Un ciclo comprende por espacio de reacción por consiguiente una fase de reacción y una fase de saturación de oxígeno.

En la reacción de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre se ajusta un equilibrio de reacción:



Dependiendo de la posición del equilibrio sigue estando presente en el lado de los productos de partida por consiguiente un resto de dióxido de azufre y oxígeno. Mediante la saturación previa de la fase metálica del catalizador con oxígeno se necesita alimentar al lecho de catalizador únicamente la proporción de oxígeno necesaria según la posición del equilibrio que va a esperarse. El oxígeno necesario para la reacción procede de la fase metálica del catalizador.

Mediante una sollicitación alterna de los lechos de catalizador con un flujo de gas de producto rico en dióxido de azufre y a continuación con un flujo de gas de oxidación rico en oxígeno se consigue una maximización de la velocidad de reacción. En el procedimiento de acuerdo con la invención es muy alta la velocidad de reacción a pesar de la baja alimentación de oxígeno. La cantidad de catalizador que se requiere para obtener un determinado equilibrio de reacción, puede reducirse claramente. Debido a ello se requiere en comparación con los procedimientos convencionales un volumen de reactor claramente más bajo.

Además, en el procedimiento de acuerdo con la invención se reduce el flujo de gas que se alimenta a los procesos aguas abajo tras la conversión de SO_2 en SO_3 , dado que el flujo de gas de producto contiene solo bajas cantidades de oxígeno. Debido a ello pueden diseñarse más pequeños los aparatos usados en los procesos aguas abajo, tal como por ejemplo intercambiadores de calor o depuradoras de gas, lo que conduce a una reducción de costes. Resulta especialmente favorable cuando se usa el flujo de gas de oxidación tras fluir a través de un espacio de reacción para la preparación del flujo de gas que contiene dióxido de azufre. En el espacio de reacción se satura el catalizador con oxígeno procedente del flujo de gas de oxidación. Debido a ello disminuye la proporción de oxígeno en el flujo de gas de oxidación. Tras el espacio de reacción presenta el flujo de gas de oxidación en promedio proporciones de oxígeno de tan solo el 15 % en mol. Debido a la proporción de oxígeno más baja se reduce la temperatura generada durante la conversión de la fuente de azufre en SO_2 . Debido a ello se reduce la formación de óxidos de nitrógeno (NO_x). Una instalación de ácido sulfúrico adecuada para la realización del procedimiento de acuerdo con la invención está dotada de accesorios para la conducción de los flujos de gas. Preferentemente se usan a este respecto válvulas de tres vías. Los accesorios pueden accionarse a través de mandos de accionamientos. Para ello pueden usarse mandos de accionamiento eléctricos, neumáticos o hidráulicos. Los accesorios pueden controlarse de acuerdo con la invención de modo que puede alimentarse un flujo de aire a los espacios de reacción de manera recíprocamente alterna con respecto al flujo de gas de producto.

En una variante especialmente ventajosa del procedimiento se conectan las válvulas, que controlan la conducción de los flujos de gas de modo que a través de los espacios de reacción respectivos fluyen el flujo de gas de producto y el flujo de gas de oxidación en cada caso en dirección opuesta.

Otras características y ventajas de la invención resultan de la descripción de ejemplos de realización por medio de dibujos y de los propios dibujos. A este respecto muestra

- la figura 1 a un diagrama esquemático de dos espacios de reacción para la conversión de SO_2 en SO_3 ,
- la figura 1 b un diagrama esquemático, en el que a través del espacio de reacción izquierdo fluye el flujo de gas de producto,
- la figura 1 c un diagrama esquemático, en el que a través del espacio de reacción derecho fluye el flujo de gas de producto,
- la figura 2 perfiles de temperatura medidos en una instalación técnica durante un funcionamiento del reactor periódico,
- la figura 3 perfiles de temperatura medidos en una instalación técnica durante un proceso de arranque,
- la figura 4 el mecanismo de reacción de la oxidación de dióxido de azufre en pentóxido de vanadio,
- la figura 5 una medición de la concentración on-line con un espectrómetro Raman durante la fase de calentamiento y el inicio de la reacción,
- la figura 6 perfiles de temperatura medidos en una instalación técnica durante una fase de calentamiento, una fase de reducción y una fase de reacción.

En la figura 1a están representados los espacios de reacción 1 y 2, que son parte de un procedimiento para la generación de ácido sulfúrico. En los espacios de reacción 1, 2 tiene lugar una conversión de SO_2 en SO_3 . Los espacios de reacción 1, 2 están realizados como reactores de contacto. En los espacios de reacción 1, 2 se encuentran los catalizadores 3, 4. Los catalizadores 3, 4 están introducidos como apilamientos en los espacios de reacción 1, 2 y forman dos lechos de catalizador, en los que discurre la reacción para dar trióxido de azufre. Los espacios de reacción 1, 2 se hacen funcionar de manera recíprocamente alterna del flujo de gas de producto 5 y del

flujo de gas de oxidación 6. La conducción del flujo de gas de producto 5 que contiene dióxido de azufre y del flujo de gas de oxidación 6 se controlan con ayuda de las válvulas de tres vías 7, 8, 9, 10, 11, 12. Adicionalmente sirven los accesorios 13, 14 para la conducción de los flujos de gas (5, 6).

5 La figura 1b muestra una fase de funcionamiento en la que se alimenta al espacio de reacción 1 el flujo de gas de producto 5. Las válvulas de tres vías 7, 8 conducen el flujo de gas de producto 5 hacia el espacio de reacción 1. En el catalizador 3 reacciona el dióxido de azufre para dar trióxido de azufre. El flujo de gas de producto 5 abandona el espacio de reacción 1 y fluye por medio de la válvula de tres vías 9 y el accesorio 14 hacia la parte de la instalación en la que tiene lugar la conversión del trióxido de azufre en el ácido sulfúrico. Durante la fase de funcionamiento representada en la figura 1b se hace fluir a través del espacio de reacción 2 el flujo de gas de oxidación 6. En el caso del flujo de gas de oxidación 6 se trata en el ejemplo de realización de un flujo de aire puro. El catalizador 4 en el espacio de reacción 2 se carga durante esta fase de funcionamiento con el oxígeno procedente del aire hasta la saturación. La proporción de oxígeno en el flujo de gas de oxidación 6 disminuye durante el flujo a través del espacio de reacción 2. Por medio de la válvula de tres vías 12 y el accesorio 13 se alimenta el flujo de gas de oxidación 6 empobrecido en oxígeno a la cámara de combustión, en la que se prepara el dióxido de azufre. En la cámara de combustión se hace reaccionar una fuente de azufre con el flujo de gas de oxidación 6 para dar SO_2 .

10 La figura 1c muestra una fase de funcionamiento, en la que se alimenta al espacio de reacción 1 el flujo de gas de oxidación 6. Las válvulas de tres vías 10, 9 conducen el flujo de gas de oxidación 6 hacia el espacio de reacción 1. En esta fase de funcionamiento se atraviesa el espacio de reacción 1 en dirección opuesta con respecto a la conducción de gas de producto. El catalizador 3 absorbe oxígeno procedente del flujo de gas de oxidación 6. La proporción de oxígeno en el flujo de gas de oxidación 6 disminuye durante el flujo a través del espacio de reacción 1. El flujo de gas de oxidación 6 empobrecido en oxígeno abandona el espacio de reacción 1 y fluye por medio de la válvula de tres vías 8 y el accesorio 13 hacia la cámara de combustión, en la que tiene lugar la preparación de dióxido de azufre. En la fase de funcionamiento representada en la figura 1c se hace fluir a través del espacio de reacción 2 el flujo de gas de producto 5. El flujo de gas de producto se alimenta por medio de las válvulas de tres vías 7, 12 al espacio de reacción 2. En esta fase de funcionamiento se atraviesa el espacio de reacción 2 en dirección opuesta con respecto a la conducción de gas de oxidación. En el catalizador 4 en el espacio de reacción 2 se hace reaccionar durante esta fase de funcionamiento el dióxido de azufre existente en el flujo de gas de producto para dar trióxido de azufre.

20 A través de la válvula de tres vías 11 y el accesorio 14 se alimenta el flujo de gas de producto 5 a la parte de la instalación, en la que se convierte el trióxido de azufre en ácido sulfúrico. La figura 2 muestra un funcionamiento del reactor periódico realizado en una instalación técnica. En el espacio de reacción de la instalación técnica están dispuestos cuatro lechos de catalizador uno sobre otro. En el diagrama representado en la figura 2 está representada gráficamente la temperatura del gas T_G en ° Celsius con respecto al tiempo t en minutos. Las líneas marcadas en el diagrama representan las siguientes curvas:

35 A: temperatura de entrada,
B: salida de lecho 1,
C: salida de lecho 2,
D: salida de lecho 3,
E: salida de lecho 4.

40 Un ciclo del funcionamiento de la instalación técnica asciende a 20 minutos. Por ciclo se hace fluir a través del reactor durante una primera fase de 10 minutos el flujo de gas de producto 5 que contiene dióxido de azufre. El flujo de gas de producto 5 que entra en el reactor se compone en el 95,5 % en mol de nitrógeno, en el 4 % en mol de dióxido de azufre y en el 0,5 % en mol de oxígeno. Durante una segunda fase de igualmente 10 minutos se alimenta al reactor el flujo de gas de oxidación 6. El flujo de gas de oxidación 6 que entra en el reactor se compone en el 79 % en mol de nitrógeno y en el 21 % en mol de oxígeno. El flujo de gas de oxidación 6 no contiene dióxido de azufre.

La figura 3 muestra perfiles de temperatura medidos en la instalación técnica en un proceso de arranque. En el diagrama representado en la figura 3 está representada gráficamente la temperatura de gas T_G en ° Celsius con respecto al tiempo t en segundos. La designación de las curvas corresponde a la del diagrama de la figura 2.

50 La reacción comienza en el momento t_0 . La temperatura de gas medida alcanza un máximo que se encuentra hasta 50 Kelvin por encima de la temperatura que se alcanza en el punto estacionario. Estas puntas de temperatura se observan en todas las condiciones de reacción y catalizadores.

El efecto SMP, efecto de fase metálica saturada, *Saturated-Metall-Phase*, puede observarse durante la puesta en marcha de una instalación técnica. La instalación se hace funcionar con aire comprimido hasta alcanzar un perfil de temperatura estacionario en el reactor. A partir de una temperatura superior a 300 °C en los apilamientos de catalizador puede observarse la formación de una ligera niebla de ácido sulfúrico en una columna de soplado. La aparición de esta niebla indica una fluidificación de la fase metálica sólida hasta ahora sobre la superficie del catalizador. El trióxido de azufre unido en la fase sólida procedente de los ensayos previos pasa a ser libre a este respecto y reacciona con el agua en la columna de soplado para dar ácido sulfúrico. Al mismo tiempo, el oxígeno procedente del aire comprimido ($x_{\text{O}_2} > 20$ % en volumen) comienza a transferirse a la fase metálica. Este transporte

de materia dura hasta que se haya saturado la fase metálica, se interrumpa la alimentación de oxígeno o llegue dióxido de azufre al reactor. Con un cambio en una mezcla de alimentación de dióxido de azufre y oxígeno ($x_{O_2} < 10$ % en volumen) comienza la reacción de inmediato y se alcanzan altas velocidades de reacción, dado que el dióxido de azufre alimentado reacciona con el oxígeno disuelto en la fase metálica. La reacción exotérmica conduce a un aumento fuerte de la temperatura de catalizador. Desde las partículas de catalizador se emite el calor de reacción al flujo de gas. Tan pronto como se haya consumido el oxígeno disuelto disminuye la velocidad de reacción, dado que ahora la absorción de oxígeno procedente de la fase de gas pasa a ser la etapa que determina la velocidad.

La figura 4 muestra el mecanismo de reacción de la oxidación de dióxido de azufre en pentóxido de vanadio. Todos los estudios más nuevos con respecto a la oxidación de dióxido de azufre en pentóxido de vanadio parten de que las reacciones discurren en la fase metálica líquida. En la publicación "Oxidation of Sulfur Dioxide to Sulfur Trioxide over Supported Vanadia Catalysts, Applied Catalysis B: Environmental, vol. 19, pág. 103-117, 1998, establece Dunn un mecanismo de reacción ampliamente aceptado de 5 reacciones sucesivas y paralelas. La reacción 5, la oxidación de V^{3+} para dar V^{5+} , se aplica en el mecanismo como etapa de reacción que determina la velocidad. En las condiciones que se ajustaron en los ensayos representados en la figura 3 en la instalación técnica, se encuentra una gran parte del vanadio en el catalizador al inicio de la reacción ya en el 5° estado de oxidación. Por consiguiente, otra etapa de reacción del mecanismo pasa a ser determinante de la velocidad. La velocidad de reacción total es por tanto en las condiciones que imperan en la instalación técnica claramente más alta que en las condiciones de reacción habituales.

En la figura 5 está representada una medición de la concentración on-line con un espectrómetro Raman durante la fase de calentamiento y el inicio de la reacción. En el diagrama representado en la figura 5 está representada gráficamente la proporción en moles de oxígeno X_{O_2} en la salida del reactor en porcentaje con respecto al tiempo t en segundos. La medición de la concentración se inicia ya durante la fase de calentamiento con aire comprimido. A partir de una temperatura de 315 °C disminuye la proporción de oxígeno en la salida del reactor de manera repentina hasta aprox. el 10 % en mol. Tras el inicio de la reacción, en el momento t_0 , disminuye la proporción de oxígeno aún más claramente. La reacción se interrumpe poco después del inicio.

En el ensayo se une inicialmente por tanto aproximadamente la mitad del oxígeno introducido con el aire comprimido en el catalizador. Con saturación creciente y temperatura creciente aumenta de nuevo también la proporción de oxígeno en el flujo de salida. Por tanto se transfiere una proporción significativa de oxígeno durante la fase de calentamiento desde el aire comprimido a la fase metálica.

En la figura 6 están representados perfiles de temperatura medidos en la instalación técnica durante una fase de calentamiento, una fase de reducción y una fase de reacción. En el diagrama representado en la figura 6 está representada gráficamente la temperatura de gas T_G en ° Celsius con respecto al tiempo t en segundos. La designación de las curvas corresponde a la del diagrama de la figura 2.

Durante la fase de calentamiento, que está representada en la zona I del diagrama, se compone el flujo de gas del 79 % en mol de nitrógeno, del 21 % en mol de oxígeno y del 0 % en mol de dióxido de azufre. Durante la fase de reducción, que está representada en la zona II del diagrama, se compone el flujo de gas del 96 % en mol de nitrógeno, del 0 % en mol de oxígeno y del 4 % en mol de dióxido de azufre. Durante la fase de reacción, que está representada en la zona III del diagrama, se compone el flujo de gas del 90 % en mol de nitrógeno, del 6 % en mol de oxígeno y del 4 % en mol de dióxido de azufre.

Durante la fase de reducción se realizaron por consiguiente ensayos en los que la mezcla de gases si bien contenía dióxido de azufre, sin embargo no contenía oxígeno. Los desarrollos de temperatura en la zona II confirman que a pesar del oxígeno ausente se produce un desarrollo de calor y por consiguiente discurre una reacción. La altura de los picos de temperatura es sin embargo claramente más baja. Esto puede aclararse con que el trióxido de azufre formado en el catalizador se descompone en la fase gaseosa de nuevo para dar oxígeno y dióxido de azufre, hasta que se haya conseguido el equilibrio químico. Esta reacción de descomposición endotérmica retira energía de la fase gaseosa, de manera que el aumento de la temperatura se evapora. Si ahora, tras el consumo por reacción del oxígeno ya disuelto, se alimenta durante la fase de reacción una mezcla de gases con dióxido de azufre y oxígeno, entonces están los picos de temperatura claramente menos pronunciados, que están representados en la zona III. Esto afianza la teoría de que el origen de los picos de temperatura y de los picos de velocidad de reacción es el oxígeno disuelto en la fase metálica.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la generación de ácido sulfúrico, en el que se prepara un flujo de gas de producto que contiene dióxido de azufre (5), que se alimenta a un espacio de reacción (1), en el que en un catalizador (3) discurre una reacción de dióxido de azufre para dar trióxido de azufre y el trióxido de azufre producido se hace reaccionar en otras partes de la instalación para dar ácido sulfúrico, **caracterizado porque** al espacio de reacción (1) se alimenta de manera alterna con respecto al flujo de gas de producto (5) un flujo de gas de oxidación (6), presentando el procedimiento al menos otro espacio de reacción (2) con catalizador (4), en el que en una fase durante la cual se conduce el flujo de gas de oxidación (6) por el primer espacio de reacción (1), el flujo de gas de producto (5) fluye por el segundo espacio de reacción(2),
y porque en una fase, durante la cual se alimenta el flujo de gas de producto (5) al primer espacio de reacción (1), se alimenta el flujo de gas de oxidación (6) al segundo espacio de reacción (2) y tras el desarrollo de esta fase se modifica la conducción de los flujos de gas (5, 6) de modo que se alimenta el flujo de gas de oxidación (6) al primer espacio de reacción (1) y el flujo de gas de producto (5) al segundo espacio de reacción (2) y se repite este ciclo periódicamente.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los catalizadores (3, 4) contienen pentóxido de vanadio.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** se usa aire como flujo de gas de oxidación (6).
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** el flujo de gas de oxidación (6) no contiene dióxido de azufre.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el flujo de gas de producto (5) contiene una proporción de oxígeno inferior al 1 % en moles, preferentemente inferior al 0,5 % en moles.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque**, tras fluir de través de un espacio de reacción (1, 2), se usa el flujo de gas de oxidación (6) para la preparación de dióxido de azufre.

25

Fig.1C

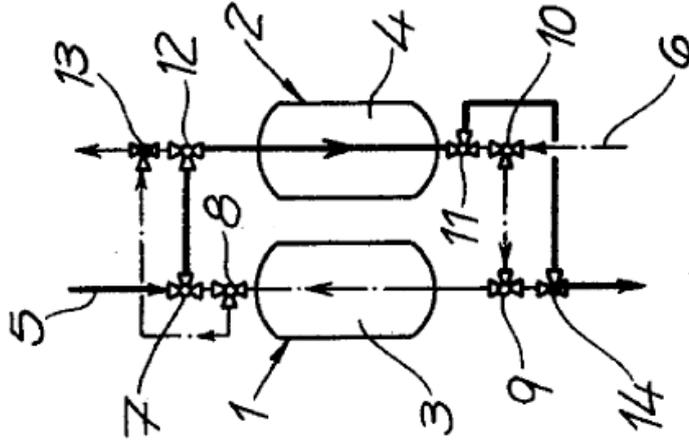


Fig.1B

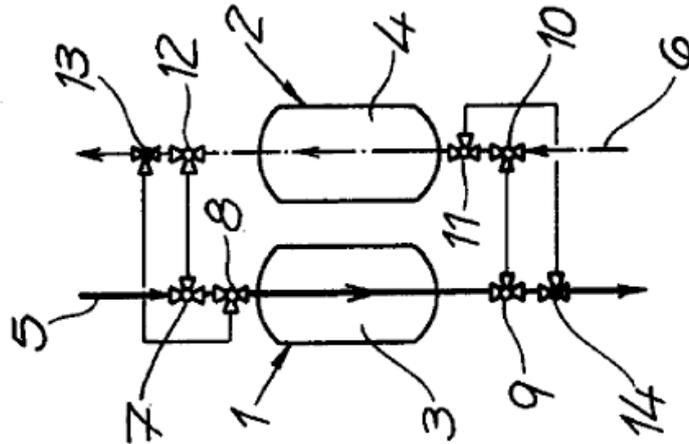


Fig.1A

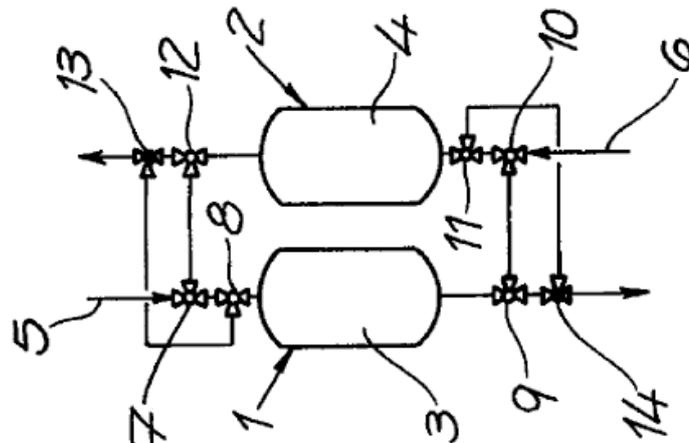


Fig.2

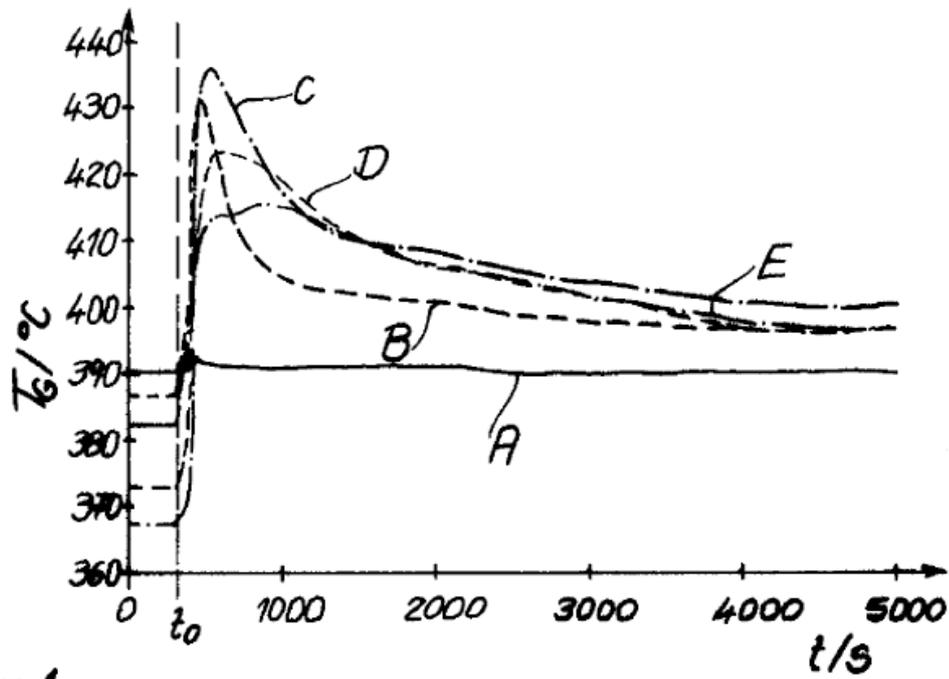
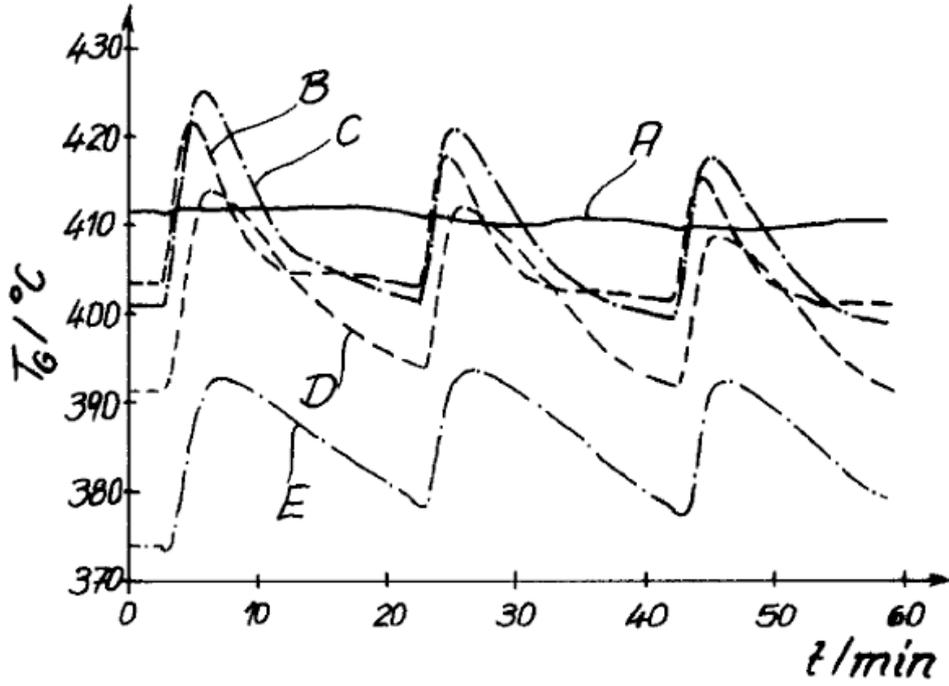


Fig.3

Fig. 4

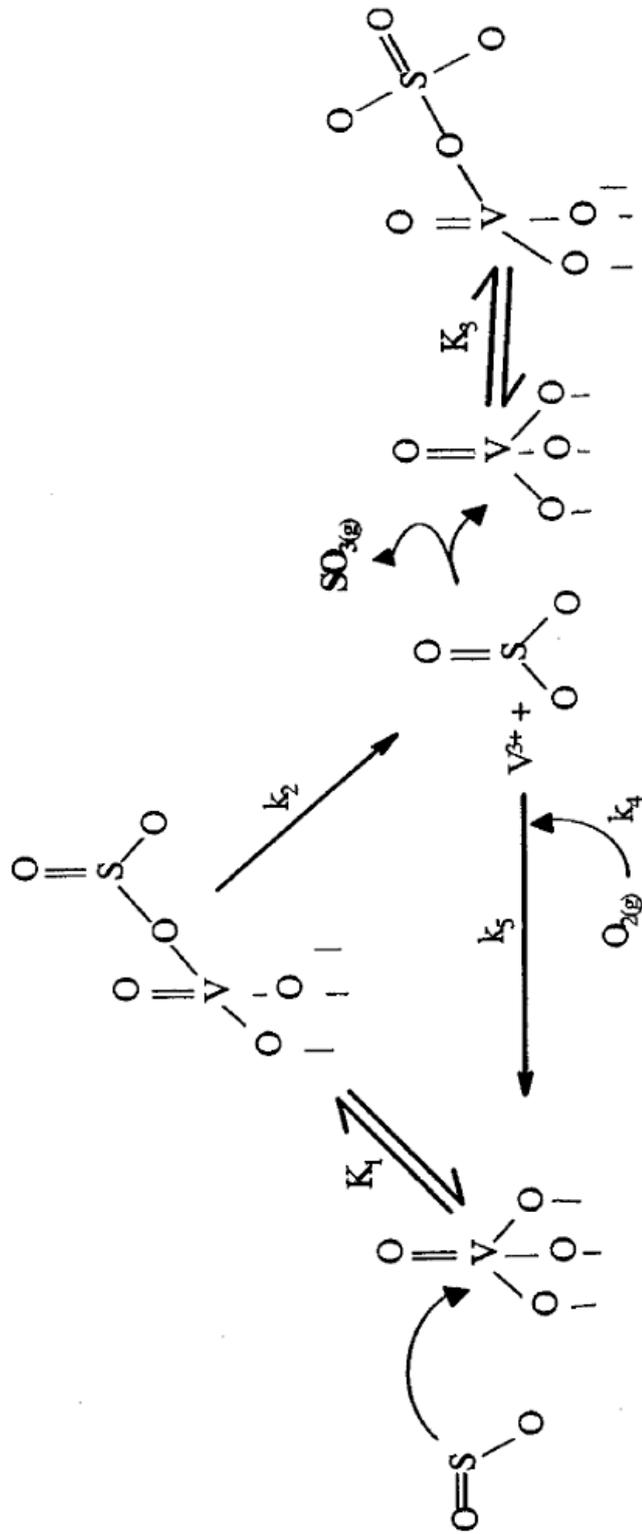


Fig.5

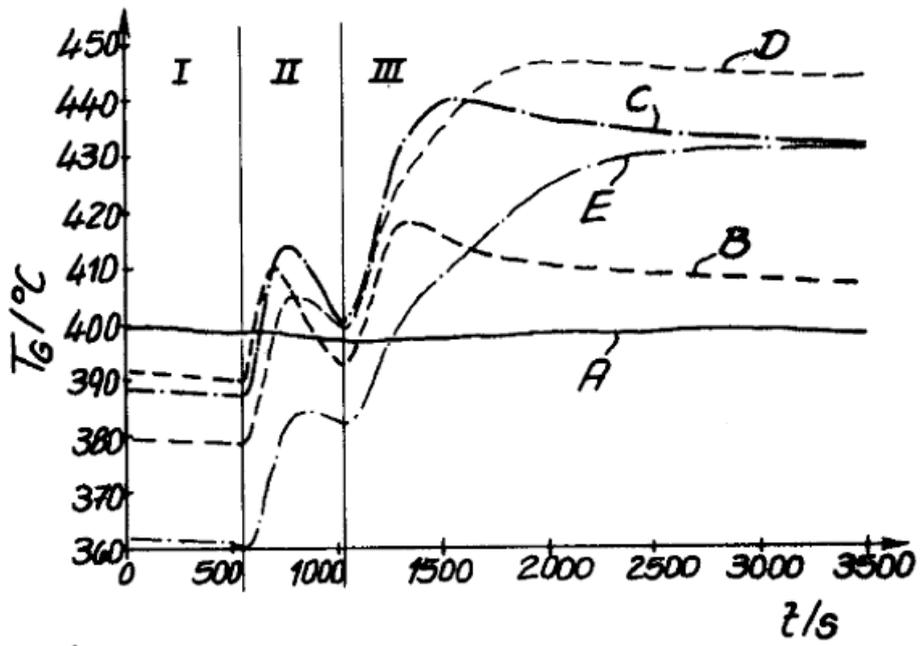
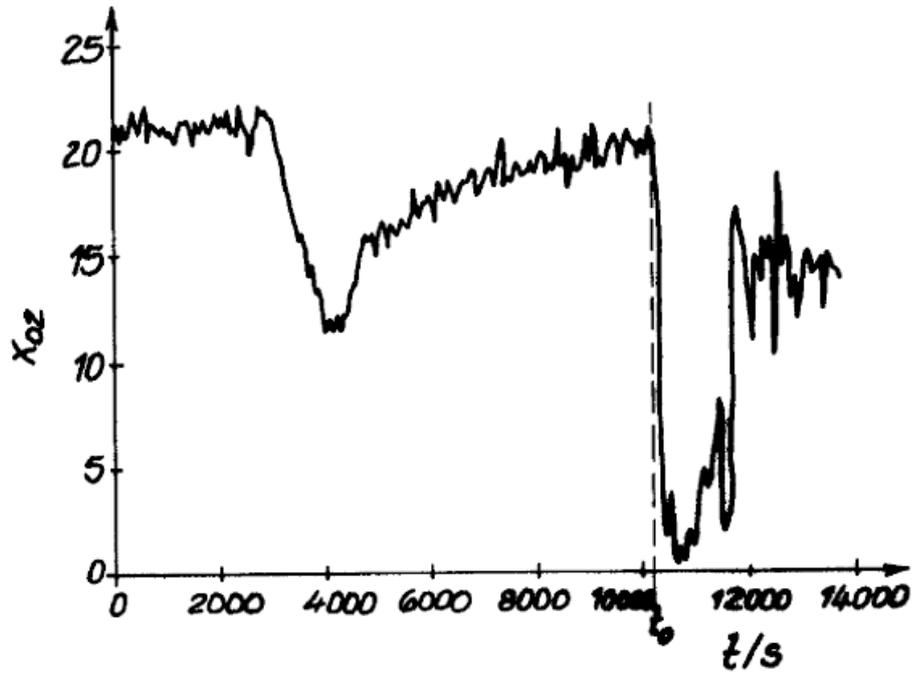


Fig.6