



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

## Estudio Preliminar Experimental de un Equipo Generador de Bioxido de Azufre para la Activación de un Catalizador a Base de $V_2 O_5$

63

T E S I S

Que para obtener el título de:  
INGENIERO QUIMICO  
P r e s e n t a

**Octavio Carreto Cordero**

México, D. F.

1974



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis  
ADQ. 1974  
FECHA  
PROC. Mit-60



Jurado asignado según el tema:

Presidente Prof.: ERNESTO RIOS MONTERO  
Vocal: " : LEOPOLDO RODRIGUEZ SANCHEZ  
Secretario: " : JORGE MARTINEZ MONTES  
1er. Suplente" : CUTBERTO RAMIREZ CASTILLO  
2o. Suplente" : ALEJANDRO LOZADA CAÑIBE

Sitio donde se desarrolló el tema:

CIUDAD DE MEXICO

Sustentante:

  
\_\_\_\_\_  
Octavio Carreto Cordero

Asesor del Tema:

  
\_\_\_\_\_  
Ing. Leopoldo Rodríguez  
Sánchez

a Angelica  
con entrañable cariño.

## INDICE GENERAL

PROLOGO

INTRODUCCION

CAPITULOS

I.- GENERALIDADES

II.- EQUIPO EXPERIMENTAL

III.- EXPERIMENTACION

IV.- CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA

## PROLOGO

La producción de Acido Sulfúrico en México actualmente se eleva a 7,500 ton/día, colocándolo como el mayor productor por mucho en América Latina. Las perspectivas para éste decenio, se anticipan prometedoras debido al gran empuje que se le está dando a la industria minera y a la de los fertilizantes, en dónde el Acido Sulfúrico tiene su mayor aplicación, esto aunado a que nuestro territorio cuenta con grandes depósitos de azufre, principal materia prima de dicho ácido, lo colocan en una situación privilegiada con respecto a muchos países en el mundo.

El catalizador a base de Pentóxido de Vanadio, agente catalítico mediante el cual el  $SO_2$  es convertido a  $SO_3$ , gas que posteriormente es absorbido en agua y así producido el ácido sulfúrico, era tradicionalmente importado en grandes cantidades de Estados Unidos, Alemania, etc., representando esto una fuga importante de divisas para nuestra economía. Sin embargo ya desde 1970 se produce en México y aunque todavía para su fabricación hay necesidad de --

comprar algunas materias primas de importación, ya se --  
inician los estudios y planes que permitirán la integra--  
ción o substitución de dichos materiales a la industria -  
nacional.

Con respecto a experiencia y conocimientos teóricos, la -  
ventaja que nos llevaban las grandes empresas extranjeras  
se ha reducido notablemente y no sería arriesgado adelan-  
tar que en unos cuantos años el catalizador nacional esté  
compitiendo activamente en el mercado mundial, principal-  
mente en toda América Latina.

Un punto muy importante y que cabe mencionar, es el que -  
ya se están dando en México los primeros pasos en el cam-  
po de la catálisis en general, área en la cual aunque se  
dispone de amplia información teórica, no existía hasta -  
solo hace unos años un campo directo de investigación y -  
ampliación; ha nacido la inquietud y el interés, solo fal  
ta que se desarrolle y se fructifique.

El presente trabajo tiene como objetivo, además de obtener  
resultados que puedan colaborar a optimizar la calidad --  
del producto que se fabrica en una empresa y el de fincar  
las bases para la elaboración de un programa de investiga-  
ción, también tiene el de presentar un panorama general -

de la producción, teoría, aplicación y experimentación --  
del catalizador a base de  $V_2O_5$ , que puede resultar de in-  
terés para los que laboran o estudian en el área donde -  
interviene este producto.

O. C. C.

## INTRODUCCION

Durante el proceso de fabricación del catalizador, hay una etapa en la cual, se le prepara para que al momento inicial de su operación en un convertidor catalítico se encuentre ya en condiciones tanto físicas como químicas para llevar a cabo inmediatamente la reacción, a esta parte del proceso se le denomina "activación".

La activación se lleva a cabo utilizando gases de bióxido de azufre, los cuales reaccionan con algunos de los otros compuestos que también forman parte del catalizador y que requieren completar su estructura química por un lado y sus características físicas finales por el otro.

El catalizador es colocado en un reactor o convertidor y se le hace circular el gas por un determinado tiempo, al final del cual es enfriado y posteriormente empacado.

Se ha observado que esta fase es de suma importancia para la calidad del producto y que como ocurre en la mayoría de los casos de transferencia de tecnología, lo que es

aplicable en un país con sus propias materias primas, no lo es para otro en donde las características o variedades de los productos disponibles, son diferentes.

Este es el caso actual por lo que se requerirá investigar y experimentar con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de operación, en las cuales se deba llevar a cabo la activación o sulfatación.

El experimento intentará simular la operación en el convertidor de proceso y a partir de ese punto, irse acercando por medio de la variación en temperaturas, volúmenes, concentraciones, etc., a las condiciones que mas favorezcan la calidad del catalizador.

Para esto se diseñará y construirá un equipo piloto en base a los datos con que se dispone y de acuerdo también a la experiencia que se tiene en la operación del convertidor de una planta de catalizador.

Cabe agregar que no se desea por el momento una investigación muy profunda, que pueda resultar tardada y costosa, sino por el contrario, se requieren resultados a corto plazo que puedan ponerse en práctica inmediatamente. Sin embargo también se busca iniciar un programa de investigación que pueda fructificar en el desarrollo de nueva tec-

nología en un futuro próximo.

El tema se desarrolló en cuatro capítulos, el primero expone todos los aspectos generales relacionados con el catalizador como: Campo de aplicación, Historia, Características, Método de fabricación, Catálisis, Cinética, y Termodinámica. Además se hace una rápida revisión a los hornos de azufre; en el segundo se describe el equipo experimental y su operación; en el tercero los resultados obtenidos durante las pruebas, y en el cuarto se establecen las conclusiones finales del trabajo.

## Capitulo I

### GENERALIDADES

El Acido Sulfúrico es el compuesto químico con el mayor número de aplicaciones industriales, pocos son los artículos comerciales que en una u otra forma no hallan tenido contacto a través de su manufactura o la de sus materias primas con dicho ácido. La producción total de ácido sulfúrico en un país es considerada como un índice de su actividad industrial. Se utiliza en gran cantidad en la industria de los fertilizantes, para la producción del Superfosfato y del Sulfato de Amonio, en la industria química, en la refinación del petróleo, en las industrias de los metales, pinturas y pigmentos, farmacéutica, explosivos, curtiduría, textil, aceites, papel y otras tantas industrias de proceso.

Dentro de sus principales características y aplicaciones podríamos citar su alto punto de ebullición, por lo que se utiliza para liberar a los ácidos volátiles de sus sales; su fuerte carácter ácido, que se aprovecha para liberar ácidos débiles y también para generar hidrógeno cuando se pone en contacto con los metales más activos; reacciona con los óxidos metálicos; es un agente muy oxidante por lo que en soluciones concentradas ataca hasta a los metales más inactivos; sus soluciones concentradas tienen baja tensión acuosa por lo que se utiliza como agente de secado y también para remover la humedad en los gases.

En la actualidad el ácido sulfúrico se produce principalmente por el método de contacto, sin embargo existen todavía algunas plantas que siguen utilizando el proceso de las cámaras de plomo, pero su tendencia es a desaparecer. No se puede señalar a ninguna persona en específico como inventor del proceso de contacto tal y como se conoce hoy en día, debido a que después de que Phillips en 1831 estableció los principios básicos del proceso, se fueron incorporando a través de toda la segunda mitad de ese siglo una gran cantidad de adelantos y modificaciones por muchos investigadores Americanos y Alemanes principalmente, y -

fué hasta 1900 cuando De Hean obtuvo la patente del proceso que en la actualidad se utiliza en todo el mundo.

Los siguientes pasos se llevan a cabo en el proceso de contacto del Acido Sulfúrico:

- 1) La producción del Bióxido de Azufre a partir de la materia prima apropiada.
- 2) El enfriamiento y purificación del gas.
- 3) Recalentamiento del gas a la temperatura adecuada para la conversión, si es que ha sido enfriado anteriormente por abajo de dicha temperatura.
- 4) Oxidación catalítica del bióxido de azufre a trióxido de azufre.
- 5) Enfriamiento del gas que contiene el trióxido de azufre
- 6) Producción del ácido sulfúrico por la absorción del trióxido de azufre en ácido sulfúrico concentrado.

La figura 1 muestra estos pasos esquemáticamente y los cuales son comunes para la mayoría de las plantas de ácido sulfúrico.

Antes de describir en forma general el proceso de fabricación, conviene analizar brevemente los métodos más usuales para la producción del  $SO_2$ :

- a) COMBUSTION DE AZUFRE

b) CALCINACION DE MINERALES

- Pirita ( $\text{FeS}_2$ )
- Pirrotita ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ )
- Blenda ( $\text{ZnS}$ )
- Calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )

c) OTRAS FUENTES DE  $\text{SO}_2$

- 1.- Combustión del coque
- 2.- Combustión del Acido Sulfhidrico
- 3.- Desechos en la combustión del petróleo
- 4.- A partir de algunos sulfatos

En el primer caso el  $\text{SO}_2$  se obtiene a partir del azufre elemental, el cual es primero fundido por medio de vapor en unas pozas especiales y posteriormente es bombeado a través de una tubería aislada, hasta el horno en donde es espreado a la vez que se alimenta el aire para la combustión.

En el segundo caso el gas se obtiene por la combustión de los sulfuros de metal en los llamados tostadores, los cuales son unos recipientes cilíndricos de gran tamaño en donde el mineral es fluidizado al mismo tiempo que se lleva a cabo la reacción.

En el último caso los procedimientos son diversos, pero -

en general el  $\text{SO}_2$  se origina por una combustión. Su aplicación es muy limitada.

Después de la producción del  $\text{SO}_2$  el proceso es el mismo - para cualquiera de los tres casos anteriores, a excepción de pequeñas modificaciones que varían de diseño a diseño dentro de las diferentes firmas de Ingeniería que cuentan con la tecnología, tales como: Monsanto, Chemico, Lurgi, Parsons, Allied, etc.

Sin embargo se puede resumir el proceso como sigue:

El gas con el  $\text{SO}_2$  obtenido es introducido a una caldera - en donde se enfría a la vez que se genera vapor, el cual se aprovecha para uso interno de la planta; inmediatamente después el gas es filtrado para eliminar las impurezas que pueda traer. En las plantas de combustión de azufre, los filtros son a base de piedra de cuarzo y en las metalúrgicas se utilizan sistemas de limpieza mas sofisticados, tales como lavadores y precipitadores electrostáticos.

Después el gas pasa a un cambiador de calor en donde se - calienta hasta la temperatura necesaria para que se lleve la conversión; posteriormente se alimenta al convertidor catalítico en el cual se encuentra el catalizador distri-

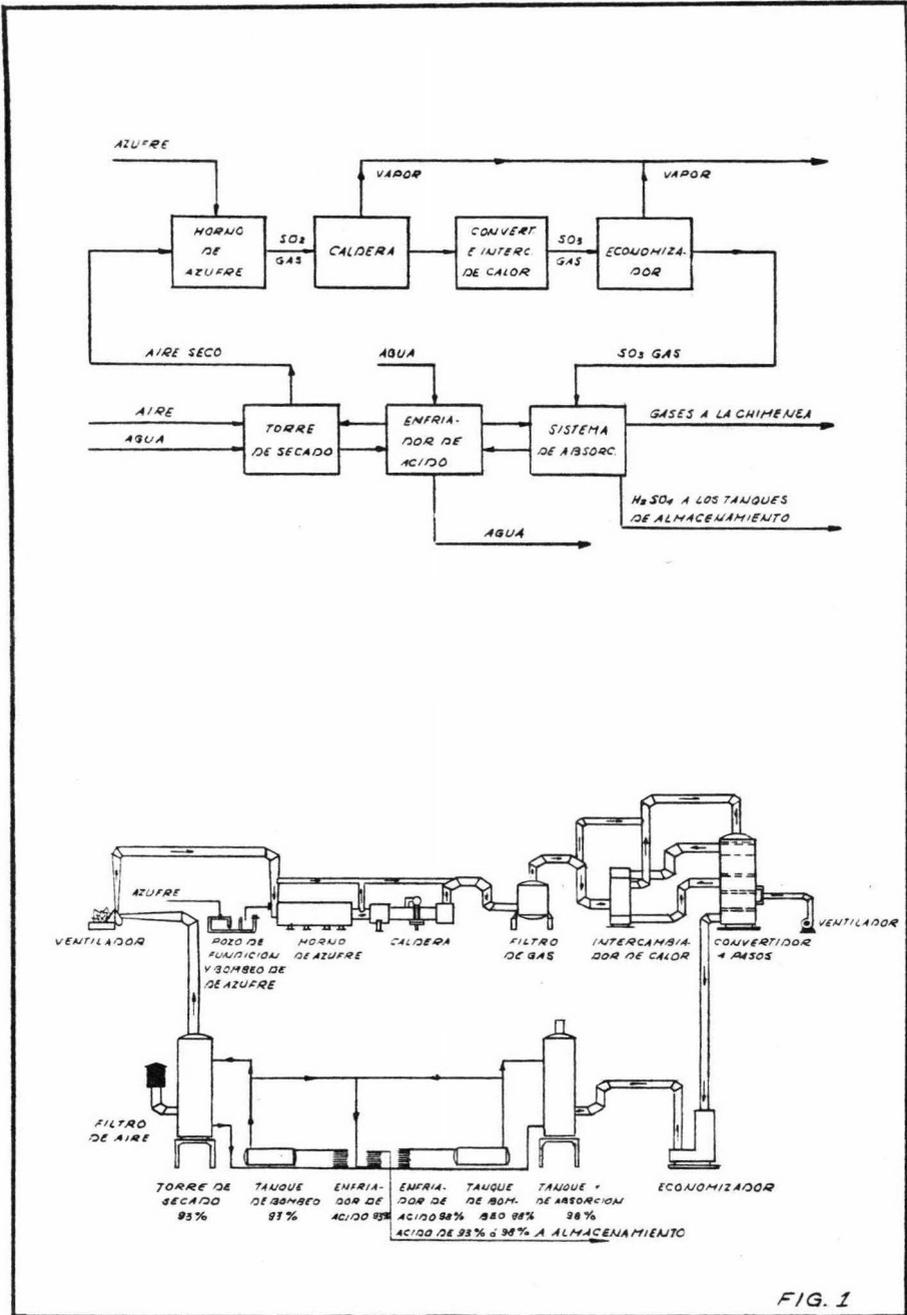


FIG. 1

buído normalmente en 4 pasos o masas catalíticas. Es en este punto en donde llevará a cabo la conversión del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Paralelamente a las masas se encuentran los cambiadores de calor, que enfrían los gases calientes que salen de cada una de las etapas antes de volverlos a meter a la siguiente. Este enfriamiento como se verá posteriormente es de suma importancia. El catalizador utilizado es a base de Pentóxido de Vanadio el cual es el compuesto que lleva a cabo la catálisis.

Al salir de la última etapa el gas pasa al último intercambiador y después es introducido a la torre de absorción, la cual se empaca con anillos o silletas de cerámica. Y por la parte superior se esprea ácido sulfúrico a una determinada concentración el cual llevará a cabo la absorción del  $\text{SO}_3$  que viene en los gases, produciéndose finalmente el ácido sulfúrico. El proceso termina con los serpentines de enfriamiento de ácido y los tanques de almacenamiento.

El aire para la combustión del azufre antes de llegar al horno es pasado a través de la torre de secado, en donde es eliminada la humedad ambiente que pueda traer. Esto se debe a que con el vapor de agua se podría generar ácido

sulfúrico en la masa catalítica al estar en contacto con el  $\text{SO}_3$  producido en el convertidor y esto perjudicaría seriamente al catalizador.

Los gases que salen de la torre de absorción, y en los cuales el contenido de  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  es ya muy bajo, son expulsados por la chimenea.

#### CATALIZADOR DE PENTOXIDO DE VANADIO ✓ INT.

El catalizador a base de pentóxido de vanadio fué una importante innovación en la industria del ácido sulfúrico - ya que a diferencia del platino que era el que antes se utilizaba como el agente catalítico, el pentóxido de vanadio es más económico, más resistente y más práctico.

Se atribuye este descubrimiento y su aplicación a De Hean quién lo patentó en 1901, sin embargo posteriormente se suscitaron muchas discusiones con algunas compañías Alemanas respecto a la verdadera propiedad de la patente.

El Vanadio, el cual forma parte del Pentóxido de Vanadio,  $\text{V}_2\text{O}_5$  que es, el compuesto activo del catalizador, fué descubierto inicialmente en México por Andrés Manuel Del Río Profesor del Real Seminario de Minería de la ciudad de México en 1801, quien observó en el plomo pardo de Zimapan (hidalgo) un nuevo elemento al que llamó Eritronio. -

Pero pasados apenas dos años, Del Río creyó que sus inves  
tigaciones eran erróneas, y que en vez de un elemento des-  
conocido, había descubierto solo un nuevo compuesto del -  
cromo, metal a la sazón recién descubierto. Contribuye--  
ron a tan equivocada rectificación; La consulta del libro  
de Fourcroy, La opinión de Humboldt a quién Del Río había  
consultado al visitar México aquél sabio; y más tarde, el  
errado análisis que de una muestra del mineral de Zimapán  
hiciera el afamado analista Francés Descotils, y que le -  
indujo a tomar por cromo lo que en realidad era eritronio  
o el nuevo elemento de Del Río. Pasados veinte y nueve -  
años, Sefström, en Suecia redescubría el eritronio, desco-  
nocido para él, en una mina de hierro de Taberg y denomi-  
nó Vanadio (en honor a la diosa Escandinava Vanadis, apo-  
do de Freya) a lo que el creía un nuevo elemento. Frente  
al hallazgo de Sefström defendieron Humboldt y Wöhler la  
prioridad del eritronio de Del Río. La paternidad de Del  
Río en el descubrimiento del eritronio o vanadio, a pe---  
sar de su desgraciada rectificación, no puede ser puesta  
en duda; un error nunca puede rectificar a la verdad. Y  
por esto desde mediados del siglo pasado, la mayoría de -  
los textos consideran al sabio español y ciudadano mexicau

no, como el verdadero descubridor del vanadio.

El vanadio está muy extendido en la tierra, por hallarse en las rocas eruptivas. Los principales yacimientos son los Andinos del Perú; y le siguen los de Africa Suroccidental y Rodesia. Se explota también en Argentina y en España. En México su explotación se limita a la vanadinita,  $Pb(VO_4)_3Cl$ , de algunos yacimientos plumbíferos.

El vanadio puede encontrarse con los siguientes estados de oxidación: +2, +3, +4, +5, sin embargo el que predomina y que da los compuestos más estables es el +5, aunque siempre de reducida estabilidad y con propiedades oxidantes que van disminuyendo conforme se pasa a los estados inferiores, los cuales son muy inestables y con propiedades reductoras.

El pentóxido de vanadio,  $V_2O_5$  es un polvo rojo pardo o cristales de color amarillo rojizo, funde a  $690^\circ C$  y se descompone a  $1750^\circ C$ , desprendiendo oxígeno. Es el óxido más estable del vanadio y su uso principal es como catalizador. Esto se debe a que la red cristalina de óxidos que lo forman se caracteriza en poder conducir cargas eléctricas, lo cual se cree que está muy relacionado con las propiedades catalíticas del compuesto.

Se podría definir en forma general un catalizador como -- aquella substancia o compuesto que interviene directamente en una reacción química alterando su velocidad y que no -- aparece entre los productos de la misma. En el presente - caso el Pentóxido de Vanadio actúa como un acelerador de - la reacción, aumentando la velocidad de conversión del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Pueden ser sólidos, líquidos o gases, sin embargo en la mayoría de los procesos industriales se utiliza el - catalizador en estado sólido. El catalizador sólido rara vez consta de un solo componente, ya que en la mayoría de los casos al compuesto activo es necesario soportarlo en un material poroso. Este soporte casi nunca interviene - químicamente en la reacción catalítica, sin embargo hay - ocasiones en que toma parte en ella como un reactivo más. Los pasos o etapas que se llevan a cabo en una reacción - en fase gaseosa catalizada por un sólido, son los siguientes:

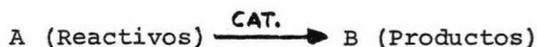
- 1.- Difusión de los reactivos, de la corriente gaseosa a la superficie exterior del catalizador.
- 2.- Difusión de los reactivos, de la superficie exterior al interior del catalizador a través de los poros.
- 3.- Adsorción química de los reactivos en el centro activo.

- 4.- Reacción química en el centro activo
- 5.- Desorción de los productos del centro activo
- 6.- Difusión de los productos a la superficie exterior - del catalizador
- 7.- Difusión de los productos a la corriente gaseosa

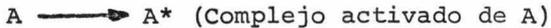
El catalizador a base de pentóxido de vanadio pertenece - al grupo de los llamados de oxidación, debido a que es este tipo de reacción la que se lleva a cabo.

El mecanismo expuesto anteriormente es el que se sigue durante la conversión catalítica del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ . Este mecanismo no obstante se ha estudiado desde principios de siglo, actualmente todavía se sigue investigando debido a - que nadie ha podido establecer la cinética química que - explique claramente la reacción. Sin embargo la mayoría de los autores coinciden en que el paso controlante, o - sea el que limita el tiempo de reacción, es la reacción - química en los centros activos del catalizador. En esta etapa el complejo activado formado a partir de los reactivos es convertido en otro complejo activado, del cual se formarán los productos.

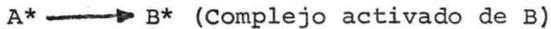
En la reacción:



La adsorción química en los centros activos sería:



La reacción química:



La desorción química:

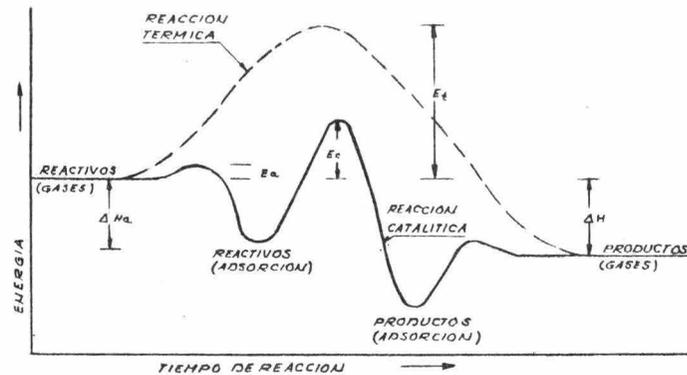


Anteriormente se había mencionado que el catalizador de Pentóxido de Vanadio, acelera la conversión del  $SO_2$  por lo tanto el tiempo de reacción necesario en el proceso catalítico es significativamente más corto que el del proceso no catalítico, obteniéndose así mayores volúmenes de producción diaria. X

En análisis termodinámico del proceso catalítico en comparación con el del no catalítico o proceso térmico como --comunmente se le denomina, explicará claramente la razón de la diferencia en los tiempos de reacción.

En la fig. 2 se representa un diagrama de energía potencial en una reacción.

Si consideramos primero la reacción no catalítica o térmica, se observa que la energía potencial de los reactivos, se eleva hasta un máximo y que la diferencia entre la energía inicial y este máximo, representa la energía de activa



$\Delta H_a$  -- ENTALPIA DE ADSORCION.  
 $\Delta H$  -- ENTALPIA DE REACCION.  
 $E_a$  -- ENERGIA DE ACTIVACION EN LA ADSORCION.  
 $E_t$  -- ENERGIA DE ACTIVACION EN EL PROCESO TERMICO.  
 $E_c$  -- ENERGIA DE ACTIVACION TOTAL EN EL PROCESO CATALITICO.

FIG. 2

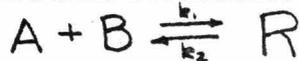
ción ( $E_t$ ) de la reacción térmica. La diferencia de energía entre los reactivos y productos se conoce como el calor de reacción ( $\Delta H$ ), como  $\Delta H$  es negativo en este caso, - indica que la reacción es exotérmica.

Ahora analicemos la reacción catalítica. Esta es realmente una serie de tres reacciones químicas: Primero está - la adsorción, la cual tiene su propia energía de activación ( $E_a$ ), y también su calor de reacción ( $\Delta H_a$ ). En seguida ocurre la reacción en la superficie y posteriormente la reacción de desorción, cada una con su energía de - activación y su calor de reacción.

Si el paso controlante es la reacción en la superficie, - entonces la energía de activación total ( $E_c$ ) para la reacción catalítica es la diferencia entre el valor máximo de energía en la etapa catalítica y la energía inicial de - los reactivos. Como se observa la energía de activación para la reacción catalítica es notoriamente mas baja que la energía de activación para la reacción térmica, debido al alto calor generado en la adsorción química. Por tanto, como la velocidad de reacción varía inversamente y exponencialmente con la energía de activación, la reacción catalítica es mucho más rápida a una determinada tempera-

tura, en comparación con la reacción térmica. Consecuentemente para una determinada velocidad se requiere de temperaturas mas bajas.

En una reacción reversible:



La velocidad de reacción en el sentido de los productos - se define como:

$$r_A = k_1 C_A^a C_B^b$$

en donde:

$r_A$  = Velocidad de reacción (moles de A convertidos/hr lt)

$C_A$  = Concentración del reactivo A (mol/lt)

$C_B$  = Concentración del reactivo B (mol/lt)

$k_1$  = Constante de velocidad, definida como:

$$k_1 = k_0 e^{-E/RT}$$

siendo:

$k_0$  = Factor de frecuencia, característica del sistema

$E$  = Energía de activación (cal/mol)

por tanto la ecuación queda:

$$r_A = k_0 e^{-E/RT} (C_A)^a (C_B)^b$$

en esta ecuación se observa facilmente la conclusión a la que se llegó anteriormente:

Mientras más alto sea el valor de E, más pequeño será el término exponencial y menor la velocidad de reacción; por otro lado si E disminuye, el término exponencial aumenta y  $V_A$  es mayor. Esto explica el porque el proceso catalítico es mucho más rápido que el proceso térmico.

En el caso particular de la reacción:



las energías de activación para ambas fracciones son:

Reacción térmica:  $E_t = 94 \text{ Kcal/mol}$  (1)

Reacción catalítica:  $E_c = 28 \text{ Kcal/mol}$  (2)

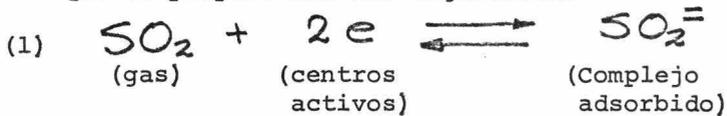
lo que significa que en el proceso catalítico se tiene un ahorro considerable de tiempo y energía en la producción de un volumen determinado de ácido sulfúrico.

Con respecto a la cinética de la reacción, como ya se ha mencionado anteriormente, todavía no existe un mecanismo plenamente aceptado; sin embargo dentro de los estudios - llevados a cabo, los de Calderbank y Eklund son los que - se consideran mas completos, el primero se menciona a continuación, el segundo se analizará posteriormente.

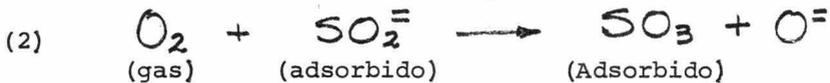
Calderbank, estudió la cinética de la oxidación del bióxido de azufre en un catalizador comercial a base de pentóxido de vanadio. Para ello utilizó un reactor continuo -

en donde los tiempos de reacción y las conversiones eran suficientemente bajas, como para permitir que las mediciones se realizaran en condiciones isotérmicas y a la vez - se evitaría la reacción reversible.

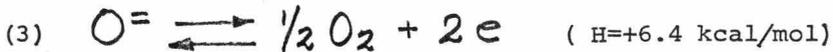
Basado en los resultados de su investigación, Calderbank concluyó que la oxidación se lleva a cabo por la reacción entre el bióxido de azufre adsorbido químicamente en el catalizador, y una molécula de oxígeno del gas. Los pasos que él propone son los siguientes:



(ADSORCION RAPIDA DE  
3<sup>er</sup> ORDEN)



(REACCION LENTA DE  
2<sup>a</sup> ORDEN)



(DESORCION RAPIDA)

Aplicando este mecanismo, observó que la velocidad de reacción en la producción del SO<sub>3</sub>, se podía establecer como:

$$\frac{d(\text{SO}_3)}{dt} = k_1 P_{\text{SO}_2}^{1/2} P_{\text{O}_2} - \frac{k_2 P_{\text{SO}_3} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{SO}_2}}$$

Esta ecuación la utilizó en el diseño de convertidores para ácido sulfúrico con el objeto de obtener la mínima can

tividad de catalizador para una determinada carga y las temperaturas óptimas de operación, que permitieran una máxima eficiencia y un tamaño mínimo de equipo.

De los demás investigadores como: Boreskov, Eklund, -- Krichevskaya, Frazer, Topsoe, etc., podríamos resumir sus investigaciones como sigue:

Mecanismos de la Oxidación que se propone.-  
-----

- a) Adsorción Química del  $O_2$  y reacción con el  $SO_2$  del gas.
- b) Adsorción Química del  $SO_2$  y reacción con el  $O_2$  del gas.
- c) Adsorción Química del  $SO_2$  y reacción con el  $O_2$  del gas, pero además se considera que la silice que forma el sopORTE tiene influencia en la catálisis del  $SO_3$ .
- d) Adsorción Química del  $SO_2$  y del  $O_2$ , y posteriormente la reacción.

Se debe mencionar que la mayoría de los autores consideran un hecho el que durante la reacción catalítica, los piro-sulfatos y sulfatos alcalinos que forman parte del catalizador, se funden produciéndose un líquido viscoso, en el que se disuelven los compuestos de vanadio, lo cual incrementa notablemente la actividad del catalizador, según comprobado experimentalmente.

Energías de Activación.-  
-----

- . Catalizador comercial a base de  $V_2O_5$  ... 23-30 Kcal/mol
- .  $V_2O_5$  puro ..... 34-38 Kcal/mol
- . Catalizador de platino ..... 23-26 Kcal/mol

Velocidades de Reacción.-

-----

- . Catalizador Comercial de  $V_2O_5$ :

$$a) \quad r = \frac{K (SO_2)^{0.5} (O_2)}{(SO_3)^{0.8}} \dots\dots\dots (3)$$

$$b) \quad r = K (SO_2)^{0.4} (O_2)^{0.8} \dots\dots\dots (4)$$

$$c) \quad r = K (SO_2)^{0.5} (O_2)^{0.5} \dots\dots\dots (5)$$

- . Pentóxido de Vanadio puro:

$$r = \frac{K (SO_2)^{0.5} (O_2)^{0.5}}{SO_3} - \frac{K_2 (SO_3)^{0.5}}{(SO_2)^{0.5}} \dots\dots (6)$$

- . Catalizador de Platino:

$$r = \frac{K (SO_2)}{(SO_3)^{0.5}} \dots\dots\dots (7)$$

REFERENCIAS:

(1) PERRY H. JOHN.- Chem.Eng.H.B., 2,563 (1941)  
(2) CALDERBANK, PHJ. Appl. Chem., 2,482 (1952)  
(3), (4), (5), (6), (7).- DUECKER, WEST. MANUFACTURE OF ACID.-  
3, 156, (1966)

#### PREPARACION Y CARACTERISTICAS DEL CATALIZADOR DE VANADIO.

Las primeras patentes sobre el catalizador de vanadio fueron registradas por De Haen en 1900-1902. A partir de esta fecha se han publicado muchas otras y ha aparecido -- gran cantidad de literatura al respecto. Durante estos -- años la investigación ha demostrado que los compuestos de sodio y potasio, actúan como promotores en el catalizador de Vanadio, incrementando su actividad comparada con la -- del Oxido de Vanadio solo (ó en combinación con otros elementos).

En 1940, se descubrió que la acción promotora de los metales alcalinos, se debía a su propiedad de formar sulfatos y piro-sulfatos, los cuales al fundirse disuelven los oxidados de vanadio. Con esto se concluyó que el catalizador comercial a las temperaturas de operación, consiste de -- una mezcla de sales fundidas impregnadas en un soporte poroso, en lugar de ser un catalizador completamente sólido como antes se pensaba.

Este efecto promotor de algunos compuestos de la familia de los metales alcalinos, fué estudiado por varios investigadores quienes en general descubrieron que el potasio es muy superior al sodio (y litio) y que el rubidio y el

el cesio a su vez superiores al potasio. Sin embargo debido a la limitada disponibilidad y al alto costo del cesio y el rubidio, en los catalizadores comerciales se utiliza potasio.

El talio tambien se ha encontrado que funciona en la misma forma que el potasio. Pero debido a su alto costo y toxicidad no se ha utilizado comercialmente.

✓ Producción.- El catalizador de vanadio se produce según el ----- fabricante, en forma de cilindros (comunmente llamados "Pellets"), pastillas, granulares ó esfericas, siendo el más usual el "pellet", cuyas dimensiones varían entre 4 y 8 mm de diámetro por 5 a 25 mm de longitud.

En la práctica normal, los pellets de catalizador se producen calcinando y sulfatando con una corriente diluida de Bióxido de Azufre a temperaturas elevadas una mezcla alcalina de vanadio, potasio y silice. Otros procedimientos similares sugieren neutralizar con ácido sulfúrico antes o durante la fase humeda. En algunos casos se agrega azufre elemental como fuente de sulfato durante el calentamiento. Dos autores describen un proceso de lecho fluido en la etapa de calcinación. La sulfatación es una operación muy exotérmica, por lo que se utilizan gases diluidos con el objeto de evitar sobre-calentamientos.

Soporte del Catalizador.- Los efectos de la silice (u  
-----  
otras sustancias soportes) han sido muy discutidos, sin  
llegar a conclusiones firmes. En general se acepta que  
la naturaleza del soporte tiene un efecto importante en  
la actividad catalítica cuyos mecanismos no están aún cla  
ros. Cabe agregar que la mayoría de los catalizadores co  
merciales, se preparan utilizando silice como soporte.  
Con respecto a la intervención del soporte en la conver  
sión catalítica se dice que la silice, participa en el me  
canismo de la reacción como un ácido, el cual desplaza al  
trióxido de azufre de los centros activos a la corriente  
gaseosa. Se demuestra por los experimentos realizados, en  
los cuales se ha observado una disminución en el efecto  
reductor del pentóxido de vanadio, al aumentar algunas  
mezclas de silice. Sin embargo en contradicción con esto  
se afirma por otros investigadores, como resultado de sus  
estudios que la silice no participa químicamente y funcio  
na únicamente como estabilizador físico.

Es interesante notar que se han desarrollado catalizadores  
bastante activos con oxido de aluminio y otros soportes.  
Aparentemente la forma física del soporte siliceo tiene  
importancia, la mayoría de las patentes especifican diato  
mita ó kieselguhr, como el soporte más adecuado, y algunos

incluso llegan a especificar el tamaño de partícula. La Silica Gel se ha utilizado, y algunas patentes también mencionan soluciones de silicato de potasio o sodio para formar estructuras artificiales zeolíticas.

La mayoría de los investigadores, afirman la importancia del soporte en la actividad del catalizador, debido su estructura física porosa que presentan.

Composición del Catalizador.- La influencia de la composición química en la actividad del catalizador ha sido parcialmente estudiada por muchos investigadores, pero no se dispone todavía de ningún trabajo completo.

El efecto que produce la concentración de vanadio (como Pentóxido de Vanadio) es uno de los puntos que más se ha estudiado; se reportan experimentos con variaciones en la concentración desde 2% hasta 11%, algunos establecen como óptima una concentración entre 5.3 - 6%; otros afirman que no han encontrado variaciones apreciables en la actividad, entre 3.7 y 9.5%. Indican que un contenido alto en la concentración de vanadio solo influye en el tiempo de vida del catalizador y no aumenta la actividad inicial. La relación entre el metal alcalino (promotor) y el vanadio aparentemente tiene una mayor importancia que el conte

nido total de vanadio. Algunos autores declaran que los catalizadores comerciales típicos tienen relaciones, potasio-vanadio de 2.5:1 y 3:1 en mol. En muchos casos la literatura no especifica ningún rango pero reportan valores típicos que varían entre 2:1 y 4:1 (mol). Recientemente se ha encontrado que relaciones altas de 4.5-6.0:1 producirán un incremento en la actividad del catalizador a bajas temperaturas. En general podríamos afirmar que un incremento en la relación potasio-vanadio, produce un aumento en la actividad. Un autor reporta que utilizando el Talio como promotor, se obtienen incrementos en la actividad al aumentarse la relación mol, sea 6:1. Esto se atribuye a que el Talio y los metales alcalinos pesados forman compuestos con el trióxido de azufre, los cuales contienen más trióxido de azufre que los piro sulfatos normales. Debido a las variaciones en la composición del catalizador (y a su naturaleza líquida), algunas veces puede ocasio--nar conclusiones erróneas o engañosas a partir de resultados analíticos o de mediciones llevadas a cabo a temperatura ambiente.

Es importante mencionar antes de terminar con este punto, que el contenido de sulfatos en un catalizador en opera--

ción variará con la temperatura a la que se encuentre y -  
con la composición del gas en contacto.

El color del catalizador varía con el ambiente en el que se encuentre, siendo verde o azul verdoso en presencia de Bióxido de Azufre sin reaccionar (o vapor de agua) y amarillo, café, café rojizo en presencia de grandes cantidades de trióxido de azufre u oxígeno. Estos cambios se atribuyen a los cambios en el estado de oxidación del vanadio.

Formación del Catalizador.- Las técnicas de formación del  
-----  
catalizador en pellets, pueden dividirse en dos grandes categorías, una por compresión de una mezcla sólida homogénea con los ingredientes y otra en la cual hay una formación preliminar del material soporte en pellet, el cual es posteriormente impregnado con la solución del material activo. Ambas técnicas se describen en la literatura y ambas se utilizan comercialmente; aunque en las patentes más antiguas se mencionan catalizadores preparados en forma irregular o granular, todos los catalizadores comerciales actuales se producen en formas cilíndricas, esféricas ó tabletas casi cilíndricas. Estas formaciones se logran por extrusión, por tabletadoras de compresión ó por dife-

rentes máquinas formadoras. Los pellets extruídos, generalmente tienen longitudes variables, ya que no hay una alimentación constante a todas las perforaciones del dado. En estos procesos de fabricación se requiere agregar algún aditivo en la formula para permitir un flujo apropiado de la pasta húmeda o para aumentar la porosidad del catalizador terminado.

Debido a que los procedimientos de fabricación del catalizador son conservados en secreto, solamente se pueden obtener en la literatura algunos métodos. Las patentes tienen algunas indicaciones, pero en ningún caso se dan detalles del proceso completo.

Proceso de Fabricación Típico.- La descripción siguiente  
-----  
se aplica para la preparación de un catalizador con "masa medio dura" en la forma de pellets, con diámetro de 4-6-7 y 8 mm.

Los catalizadores de "masa dura" se fabrican en los mismos diámetros incluso hay uno de 10 mm. La diferencia entre uno y otro se debe aparentemente a las diferentes concentraciones de vanadio, potasio y sulfato. El de masa dura contiene una concentración algo mayor de kieselguhr (o un contenido menor de vanadio) y una mayor rela--

ción potasio-vanadio.

Materia Prima para la Preparación.- A continuación se en-  
-----  
lista la materia prima típica que se utiliza en la fabri-  
cación del catalizador:

- . Pentóxido de Vanadio
- . Celite, Kieselguhr ó Arcilla
- . Potasa cáustica en solución
- . Residuos finos del catalizador
- . Acido Sulfúrico 16°BE
- . Amoniacó en solución
- . Silicato de sodio y potasio
- . Azufre
- . Aglutinante
- . Agua

Método de Preparación.- Se disuelve el pentóxido de vanadio  
-----  
con agua y potasa cáustica en un tanque con agitación a una  
temperatura de 50 °C. Cuando se termine la solución se neu-  
traliza con ácido sulfúrico hasta que una muestra represen-  
tativa colorea el papel indicador en azul claro. Se afora  
con agua hasta un volumen determinado. Por otro lado se -  
agrega el celite o kieselguhr, los residuos, el azufre y -  
aglutinante en una mezcladora de espas, mientras se mezcla

se agrega la solución de vanadio.

Después de la adición se permite el mezclado por 50 minutos, después de los cuales la masa que en un principio era polvosa se pondrá pastosa. Esta masa es posteriormente extruida en pellets con diámetros de 4-5-6-7- y 8 mm. según se requiera. Después de este punto los pellets pueden -- caer a una banda transportadora a un carro de malla o a una charola, sobre las cuales se llevará a cabo el secado del producto. Este es un paso de preparación del material para la etapa de calcinación-sulfatación, la cual requiere de determinada consistencia y humedad en los pellets. El secado se puede llevar a cabo con gases calientes o con aire caliente y el producto se obtiene con humedades de 5 a 10%. Al terminar el secado el producto es cargado en un reactor cerrado, en donde se calcina y sulfata inyectándole primeramente gases de combustión con objeto de quemar la materia orgánica y el azufre presentes y posteriormente se le alimenta Bióxido de azufre en pequeñas cantidades para completar la formación de los sulfatos.

Finalmente el producto es empacado en un envase a prueba de polvo y humedad que generalmente consiste de una bolsa gruesa de polietileno y un tambor de cartón o de lámina.

Control de Calidad del Catalizador.- Como en todo proceso  
-----  
industrial, el catalizador terminado es sometido a dife-  
rentes pruebas y análisis en el laboratorio, las cuales -  
determinan sus características y calidad.

Antes de describir los métodos convencionales mas utiliza-  
dos, conviene analizar las propiedades físicas y químicas  
del catalizador que repercutirán directamente en la opera-  
ción y producción de una planta de Acido Sulfúrico.

a) Actividad: Se podría definir como la capacidad del ca-  
talizador para convertir el  $SO_2$  a  $SO_3$  de acuerdo a las con-  
diciones específicas de operación a las que se encuentre.  
En una planta de Acido Sulfúrico se evalua en base a dife-  
rentes factores como son: Volumen de catalizador por to-  
nelada de ácido producido, temperatura de ignición y efi-  
ciencia de conversión. Normalmente estos factores fluc-  
tuan entre 160-200 lts/ton de  $H_2SO_4$ , 400-440 °C y 96-99.7  
% respectivamente. Como se puede observar, estos valores  
tienen una influencia directa en la producción y en los -  
costos de fabricación del proceso.

Independientemente del catalizador y de su actividad, la  
reacción  $SO_2 + 1/2-O_2 \longrightarrow SO_3$ , se ve restringida por -  
el equilibrio químico.

Esta reacción genera una gran cantidad de calor cuando procede hacia la derecha (productos), lo que indica que se -- trata de un proceso exotérmico, en donde la constante de - equilibrio disminuye al aumentar la temperatura de la reacción, resultando en una disminución la producción del  $SO_3$ . En contraste con este efecto desfavorable, por altas temperaturas, la velocidad de reacción (o actividad del catali-zador), aumenta rápidamente al aumentar la temperatura. - Consecuentemente para una óptima operación en un converti-dor catalítico, se requiere de un balance entre los efec--tos contrarios de la velocidad de reacción y el equilibrio. La Reacción que define el equilibrio, es la siguiente:

$$K_P = \frac{P_{SO_3}}{(P_{SO_2})(P_{O_2})^{1/2}} (\text{atm})^{-1/2}$$

en donde:

$P_{SO_3}$  = presión parcial del  $SO_3$  en el equilibrio

$P_{SO_2}$  = presión parcial del  $SO_2$  en el equilibrio

$P_{O_2}$  = presión parcial del  $O_2$  en el equilibrio

$K_P$  = constante de equilibrio

matemáticamente se puede expresar cada una de estas varia-  
bles, como sigue:

$$P_{SO_2} = a - ax$$

$$P_{O_2} = b - 1/2 ax$$

$$P_{SO_3} = ax$$

$$\log K_p = 4956/T - 4.678$$

en donde:

a = fracción mol de  $SO_2$  en el gas al iniciarse --  
la reacción

b = fracción mol de  $O_2$  en el gas al iniciarse --  
la reacción

x = conversión fraccionaria del  $SO_2$  a  $SO_3$  en el  
equilibrio

T = temperatura de operación ( $^{\circ}K$ )

Resolviendo la ecuación de equilibrio para diferentes tem  
peraturas, se obtiene una curva conversión-temperatura, --  
como la que se muestra en la fig. 3, la cual nos indicará  
los límites teóricos a los cuales puede llevarse la reac--  
ción. Como podrá observarse en la curva de la Fig. 3, el  
punto de equilibrio (valor de conversión) es mas alto al  
disminuir la temperatura y viceversa. En base a esto po-  
dría pensarse que la reacción se lleva a cabo a temperatu  
ras bajas, sin embargo tambien hay que considerar las con  
diciones de operación que requiere el catalizador.

Los catalizadores comerciales tienen un punto de ignición  
que varía entre  $400-440^{\circ}C$ , lo cual nos indica que abajo -

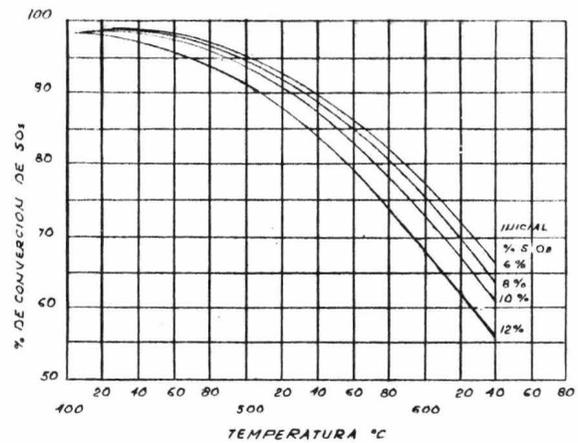


FIG. 3

de esta temperatura el catalizador no llevará a cabo la reacción, por lo tanto el gas de entrada a las camas catalíticas deberá mantenerse en este rango.

A partir de la temperatura de arranque y con cero de conversión, el gas empezará a reaccionar con el catalizador y seguirá una línea recta tal y como se indica en la fig. 4. Esta recta se calcula en base a los incrementos de temperatura debido al calor generado durante la conversión del  $\text{SO}_2$ . En el cuadro de la Fig. 4, se muestran algunos valores del calor de reacción.

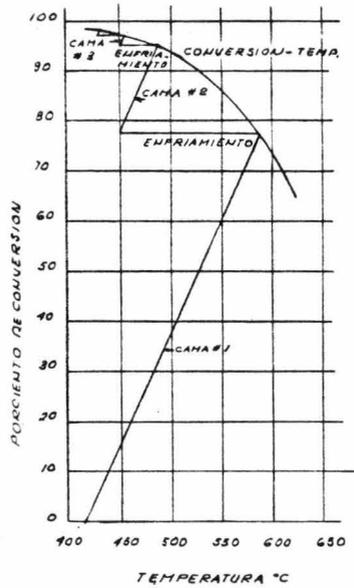
En la práctica el gas no llega a las condiciones de equilibrio, sino muy cerca de ellas. De la temperatura de equilibrio, el gas es enfriado hasta la temperatura de ignición, y se repite este ciclo en cada una de las camas catalíticas del convertidor.

Con respecto a la velocidad de reacción, el trabajo realizado por Eklund es el que se considera mas aplicable al comportamiento de un catalizador comercial. La ecuación propuesta es la siguiente:

$$r = k \sqrt{\frac{P_{\text{SO}_2}}{P_{\text{SO}_3}}} \left[ P_{\text{O}_2} - \left( \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} K} \right)^2 \right]$$

donde:

$r$  = velocidad de reacción (gmol  $\text{SO}_2$ /gr. catalizador, seg.)



CALOR GENERADO Y CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA LA REACCION  $SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons SO_3$

TEMPERATURA °C	CALOR GENERADO		CONSTANTE DE EQUILIBRIO
	(CAL/G MOLE)	(BTU/LB MOLE)	
327	23,420	42,160	4,110.0
427	25,270	41,890	257.0
527	23,080	41,540	32.0
627	22,870	41,170	6.0

$k$  = constante de velocidad (gmol SO<sub>2</sub>/gr cata, seg, atm)

$P$  = presión parcial (atm)

La constante de velocidad ( $k$ ) se ve afectada tanto por las condiciones del proceso, como por las propiedades físicas y químicas del catalizador, por lo que su valor aproximado es obtenido experimentalmente.

De todo esto se resume que mientras mayor sea la cantidad de moles de SO<sub>2</sub> convertidos en un determinado tiempo y a condiciones específicas de operación, mayor será la actividad del catalizador, pero en todos los casos el límite lo determina el equilibrio termodinámico de la reacción.

b) Dureza: Capacidad del catalizador de resistir las condiciones físicas y de operación a las cuales es sometido, con el objeto de evitar alteraciones en las condiciones -- del proceso.

Como ya se ha mencionado el catalizador es producido en -- forma de "pellets", los cuales tienen la característica de tener una gran área superficial en un mínimo de volumen y además presentar poca oposición al flujo de gases, teniendo como resultado bajas caídas de presión en el convertidor catalítico. Sin embargo el paso de los gases a altas temperaturas a través de las masas catalíticas, provoca -

una erosión en los "pellets" con un consiguiente desprendimiento de masa del mismo en forma de polvo, el cual se deposita en los Intersticios existentes entre pastilla y pastilla. Esto repercute en una caída de presión excesiva en la masa catalítica, lo cual altera las condiciones de operación del proceso.

Además el catalizador deberá resistir el manejo al que se le somete al transportarlo, cribarlo o cargarlo al convertidor.

En las plantas de ácido sulfúrico, la dureza se evalúa -- por las pérdidas obtenidas durante el cribado anual del catalizador, en donde se remueve el polvo depositado, al igual que las impurezas que pudieron pasar al filtro. -- Normalmente se tienen pérdidas entre 5 y 10%, pero dependerá finalmente de las condiciones en las que trabaje el catalizador; ya que un descuido en las temperaturas, en la composición del gas o en el paso de humedad, pueden -- provocar pérdidas anormales de catalizador.

c) Temperatura máxima de operación: Aunque es raro encontrar un caso en el que el catalizador se halla fundido de bido a la temperatura, si se presentan ocasiones en que el catalizador va perdiendo sus propiedades catalíticas -

rapidamente, esto se debe a que alguno de sus componentes, no es estable a las temperaturas de operación. En vista de esto, el catalizador fabricado deberá poder trabajarse hasta 600-610 °C, sin perder sus características físicas y químicas.

A continuación se describirán los métodos de laboratorio que se utilizan en la determinación de calidad del catalizador:

Actividad.- El equipo que fué utilizado para la evaluación de conversión del catalizador, consta de un tubo de 5 cm. de diámetro forrado con 6 cm. de aislante, que normalmente es lana mineral; a este tubo que simula un convertidor, se le calienta por medio de una resistencia eléctrica de Cupro Niquel, la cual se enrolla al tubo con un determinado número de vueltas, calculadas para alcanzar temperaturas hasta de 650 °C. La temperatura en el interior del tubo se controla por medio de un reostato y con la ayuda de un indicador de temperaturas, conectado a un termopar.

El catalizador se coloca en una parrilla soporte, la cual tiene pequeñas perforaciones que permiten el paso de los gases, los cuales se introducen por una boquilla fabricada

en tubo de 1 cm. de diámetro colocado en la parte superior del equipo.

Estos gases constan de una mezcla de Nitrógeno, Oxígeno y Bióxido de Azufre, que se extraen de 3 cilindros a presión cuyo flujo y presión de salida se controla con válvulas y medidores. Las concentraciones de entrada, son las siguientes:

Nitrógeno	_____	79 %
Oxígeno	_____	11 %
Bióxido de Azufre	_____	10 %

Esta mezcla es pasada a través del catalizador en el convertidor de pruebas, y posteriormente es analizada su concentración de  $SO_2$ , por medio de una prueba de Reich, calculándose así la conversión y por consecuencia la actividad del catalizador.

La prueba de Reich, se basa en la absorción de  $SO_2$  por medio de una solución valorada de Iodo. Consta de un matríz en donde se coloca una solución diluída 0.1N de Iodo, por la cual se harán burbujear los gases que salen del convertidor; el  $SO_2$  que no se convirtió a  $SO_3$ , reaccionará con el Iodo, mientras que el Nitrógeno, Oxígeno y  $SO_3$  saldrán por la parte superior a un matríz aforado lleno de agua. -

Conforme los gases vayan entrando, irán desplazando un volumen igual de agua, la cual saldrá por la parte inferior del matráz, colectándose en otro recipiente. El volumen de agua desplazada es evaluado por diferencia de niveles y con la cantidad de  $\text{SO}_2$  que reaccionó en el Iodo, la presión y la temperatura, se calcula la concentración de  $\text{SO}_2$  en los gases de salida, con la cual se obtiene directamente la conversión.

Las formulas que se utilizan son las siguientes:

I) Volumen desplazado a condiciones estandar ( $V_o$ )=

$$V_o = \frac{V_1 \times (P_b - P_v) \times 492}{760 (460+t_1)}$$

en donde:

$V_1$  = Volumen desplazado en el matráz

$P_b$  = Presión barométrica, mm Hg.

$P_v$  = Presión de vapor, mm Hg      temperatura  $t_1$ ,

$t_1$  = Temperatura del gas en el matráz, °F

II) Volumen de  $\text{SO}_2$  a condiciones estandar, absorbida por el Iodo ( $V^*$ ):

$$V^* = (\text{ml } I_2) \times (\text{Norm } I_2) \times 11.20$$

en donde:

ml  $I_2$  = Volumen de Iodo utilizado, ml

Norm.  $I_2$  = 0.1

III) Concentración de SO<sub>2</sub> en los gases de salida, %:

$$\% \text{ SO}_2 = \frac{100 V^*}{V_0 + V^*}$$

IV) Conversión (X), %:

$$X = \frac{(A'-B)100}{A-0.015AB}$$

en donde:

A = % SO<sub>2</sub> a la entrada del convertidor

B = % SO<sub>2</sub> a la salida del convertidor

Esta prueba para la evaluación de la actividad del catalizador, se lleva a cabo a diferentes temperaturas (400,450, 500,550 °C), obteniéndose así una curva conversión-temperatura, de la cual podrá deducirse, el posible comportamiento del catalizador en una planta de Acido Sulfúrico.

Los valores normalmente fluctuan entre:

400 °C	_____	30-60 %
450 °C	_____	60-82 %
500 °C	_____	82-85 %

Dureza.- Esta prueba tiene por objeto obtener un valor de acuerdo al método utilizado, el cual pueda compararse con evaluaciones anteriores de catalizadores que han estado o están en un convertidor y de los cuales se tenga ya una estadística referente a su comportamiento en operación; -

de esta forma se podrá decidir si el catalizador cumple con los requerimientos de calidad necesarios.

Aunque son varios los métodos, todos tienen en común que el catalizador es colocado en un recipiente el cual tiene adaptado un mecanismo que lo hace girar Y/o rotar sobre uno o varios de sus ejes, provocando que los "pellets", se golpeen y friccionen contra las paredes del recipiente y entre si mismos. En algunos casos, además se le añaden piedras de cuarzo, que además de golpear y friccionar, --llegan a moler el catalizador. Después de un determinado tiempo, el aparato se para y el catalizador es cribado en una malla específica y finalmente es pesado; los resultados son reportados como un porcentaje de la pérdida en peso.

Los recipientes pueden ser de vidrio, lámina de acero o malla; el mecanismo para el movimiento consiste de un motor eléctrico, al cual se le adaptan poleas y bandas, con las cuales se ajusta una velocidad adecuada.

Como se puede ver es un método empirico establecido por cada fabricante según sus estudios y experiencias. Sin embargo independientemente del método y valores obtenidos el fabricante deberá especificar una determinada resisten

cia de su producto, la cual se ofrece como un volumen máximo de reposición anual de catalizador.

El método que se utilizó en esta tesis consta de un aro de acero de 0.4 mts. de diámetro, conectado por medio de dos poleas a un motor eléctrico de 1/20 H.P. Un frasco de vidrio de 7 cm. de diámetro por 18 cm. de alto, en donde se coloca la muestra a analizar junto con 10 gramos de piedra de cuarzo, se ajusta el recipiente al aro y se le hace rotar por 30 minutos a una velocidad aproximada de 45 revoluciones por minuto. Después de este tiempo, el catalizador se criba en malla # 8 Ty, en donde los finos son separados y el material retenido en la malla es pesado.

La diferencia en peso de la muestra al inicio de la prueba y al final, es reportado como su dureza en por ciento. Las durezas normalmente obtenidas por éste método y que se consideran satisfactorias, fluctúan entre 5 y 10 % en pérdida.

Método de Porosidad.- Esta prueba se basa en la medición del volumen de los poros internos del pellet, en relación con su volumen real. Entendiéndose por volumen real, el obtenido por la diferencia entre el volumen que ocupa ---

una muestra de catalizador en un recipiente dado y el volumen de arena que ocupa los espacios entre los pellets. El procedimiento que se sigue en esta prueba es el siguiente:

- Se agrega catalizador a una probeta graduada de 1 litro - hasta la marca de 150 ml.
- Se agrega arena de cuarzo con tamaño de partícula entre 595 y 840 micras (mallas 20-28 T<sub>y</sub>) hasta cubrir parcialmente el catalizador. Se golpea ligeramente la probeta - en forma tal que la arena ocupe todos los espacios vacíos.
- Se repiten los pasos 1 y 2 aumentando 150 ml. el volumen de catalizador en cada adición y cubriéndolo con arena.
- Al llegar a 900 ml (última adición) se agrega arena hasta cubrir totalmente el catalizador y obtener un volumen constante. Este volumen se identifica como  $V_1$ .
- Se separa la arena del catalizador por medio de un tamíz. Se pasa nuevamente el catalizador a la probeta y se mide su volumen ( $V_2$ ).
- En la probeta vacía y limpia se vierte Petróleo hasta la marca de 700 ml. y se agrega el catalizador. Se deja que se sature con el líquido.
- El volumen del petróleo en la probeta después de 30 minu-

tos se identifica como  $V_3$ .

-Se calcula la porosidad como por ciento del volumen real, como sigue:

$$\% \text{ de Porosidad} = \frac{(V_1 - V_2) - (V_3 - 700)}{V_1 - V_2} \times 100$$

Contenido de  $V_2O_5$ .- Esta prueba como la anterior, son indicativas de la actividad que puede esperarse del catalizador, pero fundamentalmente se utilizan para llevar un control del proceso de fabricación.

A continuación se menciona el procedimiento del método químico utilizado:

-Pesar de 0.5 a 1 gm de catalizador finamente pulverizado.

-Pasarlo a un matraz Erlenmeyer de 300 cc.

-Añadir 5 gm. de Sulfato de Sodio anhidro y 5 ó 6 cc. de Acido Sulfúrico concentrado R. A.

-Hervir hasta solubilizar la parte soluble.

-Agregar 5 cc. de Acido Fosfórico y por medio de una bureta, agregar solución de  $KMnO_4$  0.1N, hasta que permanezca el color rojo y hervir nuevamente.

-Filtrar la solución en caliente.

-Añadir con una pipeta y en pequeñas proporciones solución ferrosa al 10%, cuidadosamente y al final gota a gota, probando en cada adición con una gota de la solución de va

nadio sobre una solución de ferricianuro de potasio (50 mg. de esta sal en 100 cc. de agua) hasta que dé coloración azul. La solución ferrosa decolora primeramente el permanganato y después transforma el  $V_2O_5$  a  $V_2O_4$ ; el ligero exceso de solución ferrosa es lo que dá el color azul.

- Este exceso deberá oxidarse nuevamente añadiendo con --  
cuidado, la solución de  $KMnO_4$  0.1N por medio de una bureta hasta que una gota de la solución de Vanadio no dé color azul sobre el indicador externo (Ferrocianuro de Potasio). Esta titulación debe hacerse con mucho cuidado agregando la solución de  $KMnO_4$  al final gota a gota.
- Titular la solución de vanadio con solución de  $KMnO_4$  --  
0.1N hasta tinte rosa, que permanezca aproximadamente -  
1 minuto.

$$\%V_2O_5 = \frac{ml\ KMnO_4 \times Normalidad\ KMnO_4 \times Milieq\ V_2O_5 \times 100}{\text{Peso Muestra}}$$

Peso Muestra

$$\% \text{ Vanadio} = \frac{ml\ KMnO_4 \times Normalidad\ KMnO_4 \times Milieq\ \text{Vanadio} \times 100}{\text{Peso Muestra}}$$

Peso Muestra

$$Milieq\ V_2O_5 = 0.09095$$

$$Milieq\ \text{Vanadio} = 0.05095$$

### Hornos de Azufre:

La obtención del Bióxido de Azufre se puede llevar a cabo a partir de diferentes materias primas, podríamos mencionar las siguientes como las más importantes:

1) Combustión de Azufre.- El azufre es obtenido principalmente de yacimientos naturales, utilizando ya desde hace tiempo el método de Frash, basado en la fusión del azufre y su bombeo hacia la superficie; se obtiene con una pureza de 99 - 99.5 % y sus impurezas normales son cenizas, humedad y ácido sulfúrico, pero en cantidades insignificantes.

Debido a que los yacimientos se encuentran en lugares petrolíferos, el azufre obtenido también contiene ligeras cantidades de aceite y material carbonado, lo que ocasiona que su color sea oscuro.

Este método es el más utilizado industrialmente para la producción del Bióxido de Azufre.

2) Calcinación de Sulfuros Metálicos.-

. Sulfuros de Hierro	————	32 - 52 %	Azufre
. Sulfuro de Zinc	————	28 - 32 %	Azufre
. Sulfuro de Cobre	————	más de 30%	Azufre

3) Existen otros métodos pero no tienen la importancia de

los anteriores, podríamos citar:

- . Combustión del ácido sulfhídrico
- . Combustión de algunos residuos del petróleo
- . Combustión de algunos sulfatos

En la combustión del azufre se llevan a cabo las operaciones de fusión, vaporización y reacción química.-

En algunos hornos se presentan en un mismo recipiente las tres operaciones, en otros solo la vaporización y combustión.

Se pueden dividir los hornos de azufre en tres grupos de acuerdo al método utilizado para la vaporización del azufre. En los hornos de alberca, el azufre es vaporizado de un recipiente con azufre fundido. En los hornos de cascada, la vaporización se lleva a cabo en una película de azufre fundido que cae. En los hornos de espreado, la vaporización se presenta en -- las gotas de azufre suspendidas en el gas.

A continuación se describen en una forma muy general, -- los hornos de azufre más comunes, utilizados en la industria.

**Hornos de Alberca:**

Se pueden subdividir en los siguientes tipos:

a) Vesuvio.- Consiste de un cilindro vertical, aislado, - con ladrillo refractario. Tiene un recipiente de acero en donde se funde el azufre, el cual está colocado arriba de cuatro charolas de acero fundido en forma - de platos. El aire entra a través de unas mamparas - por abajo de cada charola y arriba de la charola su--perior. Una válvula en el fondo del recipiente de fusión se abre cada 30 minutos para llenar las charolas desbordando el azufre líquido de las charolas superiores hacia las inferiores. Cuando la acumulación de - cenizas y desperdicios empieza a interferir con la - combustión, se alimenta una mayor cantidad de azufre para arrastrarlas al fondo del equipo.

b) Rotatorio.- Consiste de un cilindro de acero horizon- tal con cabezales cónicos, el cual gira a velocidades entre 0.5 a 1 RPM. Se alimenta con azufre sólido o - fundido. El aire de combustión se introduce en uno - de los extremos, y quema parte del azufre, el cual se vaporiza de la superficie del líquido depositado en el fondo del cilindro y de la capa o película que se ad--hiere a las partes internas del cilindro.

La velocidad de evaporación depende principalmente de

la cantidad de aire y de la temperatura. En un menor grado esta influenciado por la velocidad de rotación y por el espesor de la capa de líquido. Los gases del quemador se mezclan con el aire secundario y pasan a una cámara de combustión en donde se completa la combustión.

Cuando se quema azufre obscuro ("Dark"), se forma en la superficie del líquido una película de cenizas e impurezas, que en algunos casos llegan a ser bolas hasta de 15 cm. de diámetro. Esto provoca irregularidades en la vaporización, y por lo tanto es imposible mantener concentraciones constantes de Bióxido de Azufre a la salida del horno.

Esto se puede remediar, ya sea:

(1) Inclinando el cilindro hacia el lado de salida (Pendiente 1: 100); (2) Manteniendo una cantidad de líquido tal, que las impurezas circulen hacia el cono de salida a un recipiente especial; y (3) colocando aletas longitudinales en el cilindro.

c) Charola.- Consiste de una charola de acero, colocada dentro de una caja totalmente cerrada y con un fundidor de azufre colocado en la parte superior. Un ali-

mentador mantiene el nivel constante en la charola. - La velocidad de combustión se controla variando el flujo de aire. La concentración del gas depende de las dimensiones del horno y en especial de la longitud de la charola en la dirección del flujo. El gas obtenido de una charola de 20 cm<sup>2</sup>, tiene entre un 6-7 % de SO<sub>2</sub>.- Para hornos mayores, la concentración es mayor. Este tipo de equipo se fabrica en diferentes tamaños, el mayor quema 12,000 kg. de azufre/día.

Una modificación a este horno, sería el colocar el -- azufre sólido sobre la charola sin fundirlo previamente. Se reporta en la bibliografía que para concentraciones de 5 a 8 % de SO<sub>2</sub> se puede aplicar para el área de charola, un factor de 25 kg. de azufre/hr. ft<sup>2</sup>

#### Hornos de Cascado:

En este tipo de hornos, diseñado por Monsanto Co., el -- azufre se vaporiza mientras cae a través de una piramide de ladrillos refractarios. El horno consiste de un cilindro de fierro, que puede ser horizontal o vertical y -- que se recubre con ladrillos refractarios, y también lleva un aislamiento exterior; el vertical en la parte superior tiene una piramide de ladrillos, colocados como enrejado -

uno sobre el otro y soportados por un domo. En la parte inferior, se deja un espacio adicional, para terminar la combustión. El aire y el azufre fundido, se alimentan en la parte superior.

El horno horizontal está dividido en secciones o compartimentos por unas mamparas verticales; en el compartimento de enfrente, se coloca la piramide de ladrillos soportada por un arco. El azufre fundido se alimenta en la parte superior y el aire por la parte inferior. Las demás secciones se utilizan como cámaras de combustión secundarias.

Estos hornos utilizan normalmente aire seco y trabajan a presión. Su diseño permite una correcta combustión ya que no se forman taponamientos. La duración del ladrillo refractaria, depende de la temperatura de operación y varía entre 3 y 5 años.

Hornos de Esparado:

Estos hornos fueron desarrollados durante la década de 1920 a 1930 con el objeto de quemar azufre con aire seco a presión y con altas capacidades.

El equipo típico consiste de una cámara de combustión cilíndrica horizontal recubierta y aislada, provista de dos

mamparas transversales.

El azufre fundido es inyectado por uno de los lados de la cámara de combustión a través de una o mas boquillas de atomización las cuales se encuentran en la entrada de -- aire. El azufre se filtra previamente para minimizar el taponamiento de las espreas.

Muchas marcas de espreas de han utilizado en los hornos - de azufre, pero todas se encuentran en alguno de los tipos descritos mas abajo. La boquilla de atomización por presión es la más económica en precio y en operación. No - obstante que no se pueda variar su capacidad en mas de un 35% y que halla, cuando esto se requiera, que cambiarla - por una adecuada, su operación es satisfactoria a altas - capacidades.

Las boquillas de atomización con aire a presión, son reco mendables, cuando se requieran amplios rangos de variación en la capacidad.

A continuación se mencionan los quemadores más importantes que se utilizan en este tipo de hornos:

Quemador Químico:

La Chemical Construction Corp., diseñó una boquilla de ato mización a presión construída en acero al carbón, la cual

produce un cono completo de esreado. Tiene adaptada una chaqueta de vapor y se coloca en la entrada de aire a la cámara de combustión. La boquilla consiste de un tubo de paredes gruesas y termina con el orificio de esreado. - En el interior del tubo hay un cilindro con dos o cuatro aletas, las cuales hacen girar el azufre. El cilindro se coloca arriba de una barra con punta, la cual se utiliza para limpiar el orificio.

La atomización en este tipo de espreas es buena a capacidades de 15 a 20 ton. cortas/día. Para capacidades menores se puede adaptar un orificio más pequeño o reducir la presión del azufre. Sin embargo con orificios pequeños - el taponamiento es mas frecuente y a bajas presiones la - atomización no es correcta.

Quemador Tegul de Esreado:

Este quemador utiliza aire a alta presión para la atomización el cual produce también un cono de esreado completo. La boquilla tiene el orificio y el cilindro aletado pero - este se coloca en el tubo de entrada de aire, el cual tiene en el extremo una boquilla de inyección de aire a presión. Está enchaquetada con vapor y se protege de la flama con una chaqueta de agua.

La capacidad puede controlarse sin variar la presión del azufre espaciando mas o menos la distancia entre la punta de salida del aire y el orificio de expulsión. El -- orificio mas pequeño que se puede utilizar sin tener excesivos taponamientos da capacidades de 10-15 ton. cortas /día. Este quemador utiliza aire comprimido a 85 psi y - con un gasto de 5 SCFM.

Quemador Tegul de Venturi:

La Texas Gulf Sulphur Co. desarrolló un quemador el cual - emplea una boquilla de atomización con aire a baja presión que produce cono completo.

El aire a alta velocidad pasa a través del venturi mien-- tras que el azufre se alimenta a la corriente por la gar-- ganta. Este tipo de diseño permite gastos tan bajos como 0.1 ton. cortas/día, debido a que el azufre se puede ali-- mentar a bajas velocidades. Para una correcta atomización se requiere de altas velocidades de aire y de altas rela-- ciones de velocidad aire-azufre en la garganta del venturi. Para 35 ton. cortas/día, se requiere de un gasto de 550- 750 SCFM de aire a una presión máxima de 4 psi.

## CAPITULO II

### EQUIPO EXPERIMENTAL

El Azufre es un sólido cristalino a temperatura ambiente, presenta diferentes estructuras alotrópicas dependiendo de la temperatura y estado físico en el que se encuentre. Hasta 96 °C, los cristales que lo forman presentan una forma rómbica, cuando se calienta por arriba de esta temperatura cambia a una nueva estructura denominada monoclínica; mientras se lleva a cabo la transformación, la temperatura permanece constante. Con este estado alotrópico permanece hasta los 119 °C, en dónde el azufre se funde convirtiéndose en un líquido muy fluído de color ambar, sin embargo se persiste el calentamiento al llegar a los 160 °C su color oscurece y empieza a aumentar su viscosidad hasta llegar a los 200 °C en donde es un líquido ne

gro. A partir de los 250 °C su viscosidad vuelve a disminuir en tal forma, que a los 400 °C es de nuevo un líquido muy fluído, aunque su color persiste en negro. Estos cambios en la viscosidad se deben a los diferentes estados de agregación que presenta.

El punto de ebullición del azufre es de 444 °C, en donde aún siendo gas, vuelve a sufrir modificaciones en su composición.

La reacción  $S + O_2 \longrightarrow SO_2$  es sumamente exotérmica, generando 70.96 kcal/mol de  $SO_2$  producido.

En los hornos de azufre la composición del gas de salida, se controla con la temperatura de flama ya que son proporcionales, como se muestra en la Fig. 5

Se considera que la reacción que se lleva a cabo entre el  $SO_2$  y el catalizador durante la etapa de sulfatación en el proceso es la siguiente:

- (1) El  $SO_2$  se convierte a  $SO_3$ :

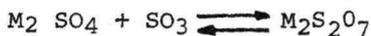


- (2) El  $SO_3$  reacciona con los vanadatos alcalinos



- (3) El  $SO_3$  también reacciona con los sulfatos para formar

los piro-sulfatos:



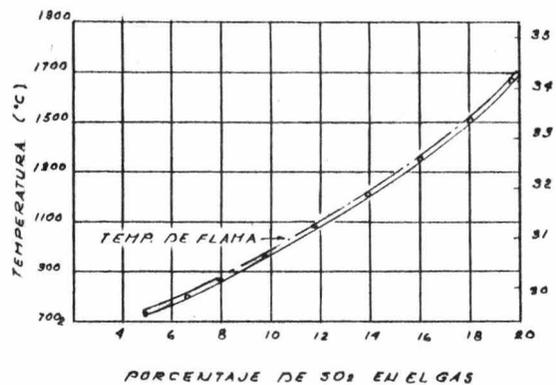


FIG. 5

Es decir el  $\text{SO}_2$  se utiliza para la formación de los sulfatos y piro-sulfatos alcalinos, que actúan como promotores durante la reacción catalítica.

Está comprobado que la resistencia del catalizador está en función directa con el grado de sulfatación, por lo que ésta etapa del proceso debe llevarse a cabo en condiciones óptimas de operación ya sea si se usan gases de combustión de azufre o gases de  $\text{SO}_2$  puro.

Selección y Diseño del Equipo: El horno de azufre que resulta más económico y práctico, tanto en fabricación como en funcionamiento, además de que se puede reducir el tiempo en obtener resultados es el tipo de charola.

El sistema consiste como se muestra en la Fig. 6 de:

Un (1) Ventilador instalado para trabajar a presión y que manejará el aire de combustión. A la succión se le adaptará una malla para evitar infiltraciones de impurezas o polvo.

Una (1) cámara de combustión, constituida por una caja cuadrada con dos compartimentos: en la parte superior circulará el agua de enfriamiento por entre varias mamparas longitudinales, y en la parte inferior se colocará una charola en donde se colocará el azufre. La cámara de combustión

cuenta con su entrada de aire y salida de gases, además - tiene dos accesos laterales, uno con tapa atornillable - por dónde se sacará e introducirá la charola y otro para el encendido inicial del azufre. Este último tiene adaptado un orificio para la colocación de un termómetro, el cual registrará la temperatura de salida de los gases.

Un (1) Enfriador de gases del tipo de doble tubo, por el tubo interno que en su parte inferior está acoplado a la cámara en dónde se lleva a cabo la combustión, circularán los gases; por la parte exterior del tubo dentro de la chaqueta circulará el agua de enfriamiento. El tubo exterior está conectado en su parte inferior al compartimiento superior de la cámara de combustión.

El agua sale por un cople en uno de los lados de este compartimiento y entra por otro cople en la parte superior - de la chaqueta.

Un (1) Convertidor o recipiente de reacción en dónde se - colocará el catalizador para que sea sulfatado. Consiste de una envolvente cilíndrica totalmente recubierta de aislante térmico, tiene su boquilla de entrada de gases y su chimenea de salida, la cual se inicia desde la parte inferior del recipiente, con el objeto de que el gas sea --

A: CHIMENEA  
 B: VALVULAS DE COMPUERTA  
 C: FILTRO  
 D: VENTILADOR  
 E: DUCTERIA  
 F: VALVULAS DE MARIPOSA  
 G: VALVULAS DE BOLA  
 H: ALIMENTACION  
 I: TUBERIA

J: BOMBA  
 K: ENFRIADOR  
 L: ACCESO  
 M: CONVERTIDOR  
 N: DESCARGA  
 O: COPLES DE MEDICION EN CHIMENEA  
 P: COPLES DE MEDICION  
 Q: COPLE DE MEDICION A LA ENTRADA DEL CONVERTIDOR  
 R: CAMBRA DE COMBUSTION

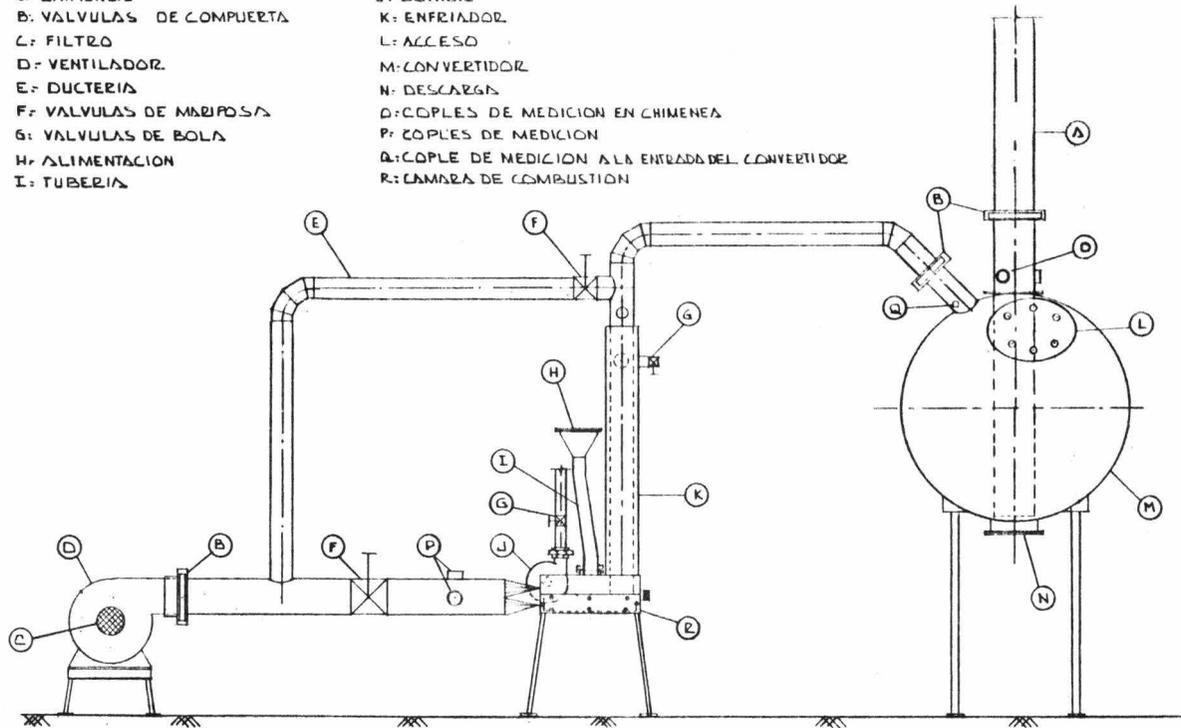


FIG. 6

forzado a pasar a través de todo el catalizador. Tiene además dos accesos abisagrados para cargar y descargar el catalizador, uno en la parte superior y otro inferior. Cuenta con orificio para termopar.

Un (1) Lote de ducteria para la interconexión de los equipos. Se incluye además un "by pass" entre el ducto de entrada al horno y el de salida del enfriador para controlar la concentración y/o temperatura de los gases de entrada al convertidor.

Tres (3) Válvulas de compuerta para control del flujo de aire y gases, localizadas en:

- Salida del ventilador
- Entrada al convertidor
- Chimenea

Dos (2) Válvulas de mariposa para el control del aire de dilución localizadas en:

- Entrada al horno
- "by pass"

Dos (2) Válvulas de bola para el control del agua de enfriamiento, localizadas en:

- Entrada al enfriador de doble tubo
- Salida de la bomba

Una (1) bomba del tipo centrífugo para el manejo del agua de enfriamiento.

El sistema también incluye las bases que soportan los equipos y las tomas y coples necesarios para colocar los equipos de control y medición.

Todo el equipo está fabricado en placa de acero al carbón, excepto el tubo interno del enfriador que es de tubo cédu la 40.

El convertidor y la cámara de combustión tienen un espesor de placa de 1/4 in, la ducteria es calibre 10.

Para el control y medición se dispone de termómetros bimetalicos de carátula, de tubo de vidrio en U para registrar la presión de termopares y de un equipo estandar de ORSAT para el análisis de gas.

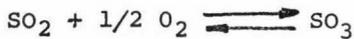
La operación del sistema, se podría resumir en la siguiente forma:

El aire será succionado por el ventilador, el cual lo -- alimentará a la cámara de combustión, en donde se encontraré el azufre encendido, se llevará a cabo la reacción, produciendose el  $SO_2$ , el cual junto con el  $O_2$  sobrante y el  $N_2$ , pasarán a través del enfriador, que los llevará a la temperatura requerida para que sean después introduci-

dos al convertidor en donde se encuentra el catalizador - que va a sulfatar.

La Reacción de sulfatación o activación que se lleva a cabo en el convertidor, es la siguiente:

1ª) El SO<sub>2</sub> se convierte a SO<sub>3</sub>:



2ª) El SO<sub>3</sub> reacciona con los Vanadatos Alcalinos:



en donde M puede representar K, Ll, Ce, Na, etc., -- cualquier metal alcalino formando los sulfatos.

3ª) El SO<sub>3</sub> produce posteriormente los Piro-sulfatos:



Esto indica que el SO<sub>2</sub> es absorbido en el catalizador durante la reacción.

Los datos de diseño que abajo se mencionan están establecidos en base a una tecnología de fabricación de catalizador, la cual está sujeta a un contrato de secresía y -- es por esto que no se dan mayores explicaciones. Sin embargo con un poco de cuidado e interés se pueden deducir.

Datos de Diseño.- Se requiere sulfatar 50 litros de catalizador en una hora, haciendole pasar un gas con 6% en volumen de SO<sub>2</sub> y a una temperatura de 350 °C. El horno de

combustión, deberá tener capacidad para 2.5 kg. de azufre sólido de buena calidad (99.9% de pureza).

Cálculos:

-----

a) Capacidad del Ventilador.- Las condiciones de diseño, establecen 2.5 kg de azufre que equivalen a 5.0 kg de SO<sub>2</sub> en una hora y a una concentración en el gas de 6% en volumen.

Como la densidad del SO<sub>2</sub> a condiciones normales (0 °C y 760 mm Hg) es de 0.178 lb/ft<sup>3</sup>, entonces el volumen - de SO<sub>2</sub> por minuto (V<sub>1</sub>) es de:

$$V_1 = \frac{5 \text{ Kg.}}{60 \text{ min.}} \times \frac{2.2 \text{ lb.}}{1 \text{ kg.}} \times \frac{1 \text{ ft}^3}{0.178 \text{ lb}} = 1.03 \text{ ft}^3/\text{min.}$$

Y el volumen total de gases (V<sub>2</sub>) a condiciones normales es de:

$$V_2 = \frac{1.03 \text{ ft}^3 \text{ SO}_2/\text{min}}{0.06 \text{ ft}^3 \text{ SO}_2/\text{ft}^3 \text{ gases}} = 17.2 \text{ ft}^3 \text{ gases/min.}$$

Corrigiendo éste valor por presión y temperatura para obtener el volumen real de aire que manejara el ventilador (V) se tiene:

$$P = 580 \text{ mm Hg (2200 mts. s.n.m.)}$$

$$T = 18 \text{ °C} = 65 \text{ °F}$$

$$\text{Factor de corrección} = \frac{460 + 65}{492} \times \frac{760}{580} = 1.4$$

Por tanto:

$$V = 17.2 \times 1.4 = 24 \text{ ft}^3/\text{min}$$

$$V = 24 \text{ ft}^3/\text{min}$$

El volumen ( $V_3$ ) que circulará por los ductos y en la -  
cama catalítica es:

$$T = 350 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{Factor de corrección} = 3.37$$

$$V_3 = 17.2 \times 3.37 = 58 \text{ ft}^3/\text{min}$$

**IMPORTANTE:**

Los volúmenes reportados en los cuadros de experimentos,  
están calculados a condiciones normales.

b) Dimensiones de la charola.- Como se mencionó anterior-  
mente, en la descripción de los hornos de azufre, la -  
bibliografía (4), recomienda utilizar, un factor de ca-  
pacidad de 25 kg de azufre quemado/hr x ft<sup>2</sup> de charola  
para los quemadores de éste tipo, por lo cual como se  
requiere para 2.5 kg/hr, entónces el área de la charo-  
la (A) será:

$$A = \frac{2.5 \text{ kg/hr}}{25} = 0.1 \text{ ft}^2 = 92 \text{ cm}^2$$

El volumen que ocupará el azufre en la charola conocien-  
dose la densidad es:

$$\text{densidad (SO}_2\text{)} = 2.06 \text{ kg/lt}$$

$$\text{volumen (SO}_2\text{)} = \frac{2.5 \text{ kg}}{2.06 \text{ kg}/10^3 \text{ cm}^3} = 1210 \text{ cm}^3$$

Se utilizará una charola cuadrada de:

30 x 30 x 2.5 cm.

equivalente a 2250 cm<sup>3</sup>, que nos evita que el azufre se derrame al fundirse.

- c) Volumen de la cámara de combustión.- Se debe diseñar para que la velocidad del aire sea suficientemente baja como para que no arrastre el azufre y halla una buena combustión:

Se usará 250 ft/min

Como el volumen de aire es 24 ft<sup>3</sup>/min, el área seccional (As), para el paso del aire, será de:

$$A_s = \frac{24}{250} = 0.096 \text{ ft}^2 = 88 \text{ cm}^2$$

considerando que los lados de la cámara, tendrán 35 cm, suficiente para colocar la charola; entónces la altura será de:

$$h_1 = \frac{88}{35} + 2.5 \text{ cm (altura de charola)} = 5 \text{ cm}$$

por tanto la cámara de combustión deberá tener:

35 x 35 x 5 cm

- d) Enfriador de Gas.- Se utilizará un cambiador de doble tubo, en el cual por el tubo interior circularán los gases de combustión y por el exterior a contra-corriente el agua de enfriamiento que entrará a 18 °C y no de

berá salir a mas de 40 °C. (Limitaciones de Enfriamiento)

Para el diseño se dispone de los siguientes datos:

- Temperatura de entrada de los gases = 800 °C
- Temperatura de salida de los gases = 400 °C
- Diámetro del tubo interno = 1 1/2 O.D.
- Calor de Reacción en la producción del SO<sub>2</sub> = 71 Kcal/mol
- Calor específico de los gases = 0.25 Kcal/Kg°C
- Densidad de los gases a 18 °C - 2200 mts. = 0.0563 lb/ft<sup>3</sup>
- Volumen de aire a 18 °C y 2200 mts. = 37 ft<sup>3</sup>/min

Por tanto:

d1) Cantidad de aire (Ma):

$$Ma = 37 \times 0.0563 \times 60 = 125 \text{ lb/hr} = 57 \text{ kg/hr}$$

d2) Cantidad de calor por remover de los gases (Q):

$$Q = 57 \times 0.25 \times (800-400) = 5700 \text{ Kcal/hr}$$

d3) Temperatura media logaritmica ( T<sub>L</sub> ):

$$T_1 = 800 \text{ °C}$$

$$T_1 = 18 \text{ °C}$$

$$T_2 = 400 \text{ °C}$$

$$T_2 = 40 \text{ °C}$$

$$\Delta T_L = 550 \text{ °C}$$

d4) Coeficiente de Transferencia de Calor (U):

Para sistemas agua-gas el coeficiente de transferencia

normalmente cae dentro del rango de:

$$85-95 \text{ kcal/hr mt}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Escogiendo un valor intermedio de:

$$U = 90 \text{ Kcal/hr mt}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

d5) Area de transferencia (A):

$$A = \frac{Q}{U \Delta T}$$
$$= \frac{5700 \text{ kcal}}{90 \times 550}$$

$$A = 0.115 \text{ mt}^2$$

d6) Longitud de Tubo (L):

Un tubo de 1 1/2 in de diámetro exterior tiene un área de transferencia de:

$$0.1175 \text{ mt}^2/\text{mt}$$

por tanto:

$$L = 0.115/0.1175 = 0.978 \text{ mt.}$$

usar:

$$L = 1 \text{ mt.}$$

e) Convertidor.- Las velocidades de los gases en los con  
vertidores catalíticos de las plantas de Acido Sulfúri  
co, se encuentran entre 10-30 mt/min medidas a condicio  
nes normales. Para el caso de la sulfatación en donde  
se requiere un mayor tiempo de contacto entre el SO<sub>2</sub> -

y el catalizador, se recomiendan velocidades mas bajas. Por la experiencia en el proceso de fabricación se utilizará 2 mt/min. Por tanto el área seccional del convertidor será:

$$A = \frac{\text{Volumen de Gases a condiciones normales}}{\text{Velocidad}}$$

$$v = 18 \text{ ft}^2/\text{min} = 0.51 \text{ m}^3/\text{min}$$

$$A = 0.51 \text{ m}^3/\text{min} = 0.255 \text{ mt}^2$$

Se escogió el convertidor en forma esférica para ya que esto permite que el flujo del gas en la parte baja de la cama, sea uniforme. Su radio será de:

$$r = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \dots\dots\dots r = \sqrt{\frac{0.255}{\pi}} = 0.285 \text{ mt.}$$

Usar diámetro = 0.61 mt.

Este aumento en el diámetro, se debe a que como la chimenea de salida de los gases se encuentra dentro del convertidor ocupará una determinada área que hay que compensar.

El Catalizador ocupará un volumen de 0.05 m<sup>3</sup> entonces la altura de la masa catalítica será de 45 cm.

El convertidor tendrá una boquilla de 10 cm de diámetro para la entrada de gases en la parte superior, y la chimenea de igual dimensión para la salida. Además -

tendrá dos accesos atornillables, uno de 35 cm de diámetro en la parte superior para cargar el catalizador y otro de 15 cm en la parte inferior para descargarlo.

f) Ducteria.- Se escogió para la ducteria un diámetro de 10 cm principalmente para poder tener acceso con el equipo de medición, además de que en esta forma mantenemos bajas las caídas de presión, las cuales se estimaron - para todo el sistema en 12 cm columna de agua.

g) Bomba.- La bomba de agua enfriamiento deberá manejar el siguiente volumen ( $V_b$ ):

$$V_b = \frac{(d) (Q)}{C_p \Delta T}$$

en donde:  $d$  = densidad del agua = 1 kg/lt

$Q$  = calor removido (kcal/hr)

$C_p$  = calor específico del agua = 1 Kcal/kg°C

$\Delta T$  = Diferencia de temperatura, °C

$$V_b = \frac{1 \times 5700}{1 \times (40-18)} = 259 \text{ lts/hr}$$

Usar:  $V_b = 5 \text{ lts/min}$

Instrumentación y Equipo de Medición:

Para el control y análisis del proceso y de sus resultados el sistema está equipado con los siguientes instrumentos - de acuerdo a las variables y a su localización:

A) Temperatura:

-----

- Cámara de Combustión \_\_\_ Termopar y Registrador \_\_\_ T-1
- Entrada al Convertidor \_ Termómetro \_\_\_\_\_ T-2
- Cama Catalítica \_\_\_\_\_ Termopar \_\_\_\_\_ T-3
- Salida del Convertidor \_ Termómetro \_\_\_\_\_ T-4

B) Concentración de SO<sub>2</sub>:

-----

- Salida del Horno \_\_\_\_\_ Analizador de Orsat \_\_\_\_\_ C-1
- Salida del Convertidor \_ Analizador de Orsat \_\_\_\_\_ C-2

C) Flujo de Gases:

-----

- Ducto de entrada al Horno - Tubo Pitot \_\_\_\_\_ F-1

D) Caída de Presión:

-----

- En la cama catalítica - Tubo en U \_\_\_\_\_ ΔP-1

E) Calidad del Producto:

-----

-Se cuenta con el equipo de laboratorio necesario para la evaluación de las características físicas y químicas del catalizador que nos determinan su calidad. Estas - pruebas ya fueron mencionadas anteriormente en este --

trabajo.

Procedimiento de Operación:

- 1) Colocar 50 lts. de catalizador en el convertidor.
- 2) Prender el quemador de gas y calcinar completamente. - No se deberá permitir que la temperatura se eleve mas de 600 °C, debido a que afectaría las propiedades del catalizador.
- 3) Llenar la charola a un mismo nivel con 2.5 kg. de azufre y cerrar hermeticamente la cámara de combustión con la tapa.
- 4) Revisar que las compuertas de la ducteria, estén abiertas, excepto la de descarga del ventilador, la cual durante el arranque deberá estar solo un 10% abierta.
- 5) Revisar el nivel de agua en el tanque de almacenamiento y las válvulas en la tubería.
- 6) Encender el motor de la bomba y observar el funcionamiento.
- 7) Encender el azufre por el acceso lateral.
- 8) Encender el motor del ventilador.
- 9) Observar la temperatura en la cámara de combustión y de acuerdo a su aumento, ir abriendo la compuerta de descarga del ventilador hasta obtener el flujo de aire neces-

- rio, medido por el tubo pitot.
- 10) Llevar bitácora de tiempo, temperatura, flujo, concentración y caídas de presión.
  - 11) Medir concentración de los gases a la entrada del reactor y controlarla con la compuerta de recirculación.
  - 12) Observar la temperatura de los gases en el termómetro T-2 y mantenerla a 450°C con la válvula de descarga de la bomba.
  - 13) Sulfatar hasta que el azufre se acabe.
  - 14) Parar la bomba de agua
  - 15) Dejar el ventilador trabajando para acelerar el enfriamiento de la masa catalítica.
  - 16) Posteriormente apagar el ventilador y descargar el catalizador.
  - 17) Enviar muestra al laboratorio para su análisis.

### CAPITULO III

#### EXPERIMENTACION

A continuación se muestra un cuadro en el cual se recopilaron las mediciones obtenidas durante las pruebas mas completas y representativas que se realizaron.

Se dividieron las pruebas en dos serie, durante la primera se llevó a cabo la experimentación preliminar o de tanteo, la cual tenía por objeto, el conocimiento práctico de la operación del sistema y la investigación de las condiciones óptimas en las cuales debía trabajarse para lograr el objetivo deseado. Después de cada prueba se realizaba el control de calidad del producto y se decidían las modificaciones pertinentes para la siguiente prueba, de acuerdo al análisis de los resultados.

No se incluyeron en el cuadro todas las pruebas realiza-

das debido a que algunas no eran representativas por fallas en el procedimiento o en las condiciones de operación obtenidas.

En la segunda serie, se realizaron las tres pruebas definitivas, las cuales se llevaron a cabo en base a los criterios obtenidos durante la experimentación preliminar y tenían por objeto determinar definitivamente los resultados que era posible esperar con este método de sulfatación -- del catalizador.



SERIE I

PRUEBA	TIEMPO (MIN)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	C-1 (% SO <sub>2</sub> )	C-2 (% SO <sub>2</sub> )	F-1 (CFM)	Δ P (Cm H <sub>2</sub> O)
1	0	18		200					
	15	250	180	210	190	3.2	2.9	20	2.5
	30	245	185	215	195				
	45	280	200	230	205	4.0	3.5	25	2.5
	60	250	190	225	205				
	75	220	160	215	290	2.5	2.2	25	2.5
	90	100	50	200	160				
	105	50	40	180	100				
2	0			230					
	15	550	400	250	270	5.3	2.5	25	2.6
	30	650	410	270	295	6.2	3.2	20	2.5
	45	660	430	300	315	6.8	3.5	20	2.5
	60	600	420	310	340	5.8	3.2	20	2.5
	65	410	310	305	305			20	
	75	70	50	180	160			20	
3	0			300					
	15	600	410	360	380	5.7	2.2	20	2.5
	30	650	430	390	400	6.6	2.3	20	2.5
	45	630	420	400	405	6.2	2.0	20	2.5
	60	550	400	410	400	5.1	1.5	20	2.5
	65	100	70	330	180				

ANALISIS DE RESULTADOS

PRUEBA No. 1

ERIE I

Las concentraciones de  $\text{SO}_2$  son muy bajas y esto se refleja en las bajas temperaturas y en las altas concentraciones de  $\text{SO}_2$  en la salida del convertidor, lo que muestra que no hubo reacción en el catalizador o fué muy baja.

Se observa también que al aumentar el flujo de aire, aumentó un poco la concentración de  $\text{SO}_2$  en el gas.

Con el objeto de corregir esta deficiencia en el horno, se colocó a la entrada del mismo una mampara orientadora del flujo de aire para dirigirlo hacia la superficie del azufre líquido y así aumentar el contacto.

En el análisis de calidad del producto obtenido en esta prueba se reportaron valores altos en dureza y altas deficiencias de  $\text{SO}_2$ .

El producto se clasificó como no vendible. Esta forma de clasificar solo indica que el producto obtenido no debe ser vendido por tener deficiencias de calidad.

ANALISIS DE RESULTADOS

PRUEBA No. 2

SERIE I

Se obtuvieron concentraciones de  $\text{SO}_2$  en el gas a la entrada del convertidor entre 5.8% y 6.8%, lo que indica que la combustión es correcta, sin embargo la emisión por la chimenea fué alta, observandose que solo el 50% del  $\text{SO}_2$  reaccionó con el catalizador. Esto probablemente se debió a que la temperatura de la masa catalítica al inicio de la sulfatación era un poco baja, por lo que para la siguiente prueba se elevará la temperatura hasta 400 °C antes de iniciar la combustión del azufre.

El laboratorio reportó una mejoría en la dureza del catalizador pero persiste la deficiencia de  $\text{SO}_2$ .

Se clasificó como no vendible.

ANALISIS DE RESULTADOS

PRUEBA No. 3

SERIE I

Aunque la emisión de  $\text{SO}_2$  por la chimenea fué menor que en la prueba anterior, esto no fué suficiente ya que la eficiencia de reacción fué de 67-70%, la cual es muy baja -- comparada con la que se esperaba en base a la experiencia que se tiene a nivel producción en la planta. Se piensa que para que se lleve a cabo la reacción eficientemente, es necesario que el catalizador se encuentre a temperaturas mas altas que las utilizadas en las pruebas anteriores por lo que se elevará la temperatura de inicio de sulfatación hasta 450 °C.

El análisis de laboratorio, reportó durezas de 25% que todavía no son aceptables y ligera deficiencia de  $\text{SO}_2$  en el catalizador.

El producto se clasificó como no vendible (pero se indicó que se encontraba en el límite)

SERIE II

PRUEBA	TIEMPO (MIN)	T <sub>1</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	C-1 (% SO <sub>2</sub> )	C-2 (% SO <sub>2</sub> )	F-1 (CFM)	Δ P (Cm H <sub>2</sub> O)
1	0			430					
	15	600	430	530	500	6.2	0.2	20	2.5
	30	650	450	560	510	6.1	0.18	20	2.5
	45	680	450	580	520	6.1	0.16	20	2.5
	55	550	420	590	520	6.3	0.21	20	2.5
	60	130	80	230	160				
2	0			450					
	15	630	450	500	480	6.0	0.15	20	2.5
	30	650	440	540	500	5.8	0.14	20	2.5
	45	640	450	600	530	6.3	0.16	20	2.5
	60	550	430	610	540	5.9	0.14	20	2.5
	65	100	70	200	130				
3	0			450					
	15	650	450	550	480	5.8	0.14	20	2.5
	30	600	410	600	520	6.1	0.12	20	2.5
	45	630	415	610	530	6.3	0.13	20	2.5
	60	620	410	610	525	6.0	0.13	20	2.5

ANALISIS DE RESULTADOS

PRUEBAS 1, 2 y 3

SERIE II

Como se observa en el cuadro, las condiciones de operación obtenidas en esta segunda serie de pruebas, fueron bastante consistentes en comparación con las reportadas en la -- primera serie.

Las temperaturas tanto en la cámara de combustión como en la cama catalítica se mantuvieron en un rango aceptable, - lo cual se confirma al observar los valores en la concen-- tración de  $SO_2$  en el gas a la entrada y a la salida del -- convertidor, dando una eficiencia promedio de reacción de 97 %.

El laboratorio clasificó el producto de estas tres pruebas como vendible; sus características se pueden observar en - el cuadro de Reportes de Laboratorio.

REPORTES DE LABORATORIO

PRUEBA	DENSIDAD APARENTE KG/LT.	POROSIDAD %	DUREZA %	HUMEDAD %	CONTENIDO DE V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	ACTIVIDAD PROMEDIO %	TIPO *	OBSERVACION
1-I	_____	_____	40	_____	_____	_____	B	DEFICIENCIA DE SO <sub>2</sub>
2-I	_____	_____	30	_____	_____	_____	B	DEFICIENCIA DE SO <sub>2</sub>
3-I	_____	_____	25	_____	_____	_____	B	DEFICIENCIA DE SO <sub>2</sub>
1-II	0.6	50	20	0.2	8.3	75	A	
2-II	0.65	48	15	0.22	8.1	78	A	
3-II	0.65	55	18	0.18	8.0	79	A	

\* - A= Vendible

B= No Vendible

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

Desde que se propuso la idea de realizar este trabajo, -- se establecieron los objetivos que se deseaban obtener y que fueron los siguientes:

- 1<sup>a</sup> Realizar un estudio Téorico-Experimental que permitiera mejorar el proceso de fabricación y por consecuencia el costo y calidad del catalizador.
- 2<sup>a</sup> Con la experiencia adquirida, se deberían establecer las bases de un programa de investigación enfocado a desarrollar tecnología.

Estos objetivos se han cumplido parcialmente y ya se realizan las modificaciones en el proceso que se supone repercutirán en la calidad del producto. Por otro lado en el laboratorio se tiene ya planeado la iniciación de un programa de investigación.

Específicamente, del presente estudio podemos concluir lo siguiente:

a) Condiciones de Operación durante la activación.- La reacción de sulfatación del catalizador en el proceso de fabricación debe ponerse especial atención y someterse a un riguroso control concretamente en los siguientes aspectos:

Temperatura: La reacción no se lleva a cabo eficientemente a temperaturas iniciales en la masa catalítica - menores de 440 °C, por lo que es necesario que antes de proceder a inyectar el gas con SO<sub>2</sub> hay que calentar la masa hasta dicha temperatura. Sin embargo tampoco se deberá elevar por arriba de 460 °C, debido a que como la reacción es exotérmica, si se inicia con una temperatura muy alta, el calor de reacción generado elevará la temperatura de la masa por arriba del rango permisible. La temperatura máximo establecida por la mayoría de los fabricantes es de 620 °C, debido principalmente a las posibles pérdidas de Vanadio por volatilización.

El aumento de temperatura anteriormente citado, ocasionaría tener que suspender la inyección de SO<sub>2</sub> y si esto sucedió en las partes altas de la cama, las partes bajas

que no llegaron a reaccionar, se verán afectadas. Se podría enfriar con aire pero tendría que ser una cantidad considerable provocando que se desalojara el  $\text{SO}_2$  libre por la chimenea, repercutiendo en tiempo y gastos extras.

Además de esto, hay que considerar que el aumento de temperatura es súbito y muy rápido, y si se presentase una falla de control por el operario, la reacción podría desbocarse muy por arriba de la temperatura máxima.

Este problema puede controlarse mucho mejor si en lugar de inyectar  $\text{SO}_2$  puro, se introducen gases de  $\text{SO}_2$  a una determinada concentración, la cual pueda subirse o bajarse fácilmente, ya que se comprobó que al disminuir la concentración por abajo de determinados valores, el aumento de temperatura es mínimo o nulo, indicando que no se llevaba a cabo la reacción.

Concentración de  $\text{SO}_2$ : Este aspecto es también muy importante de controlar, tanto para cuando se usa  $\text{SO}_2$  puro, como cuando se obtiene por combustión de azufre con aire. Para el primer caso tiene importancia en la cantidad de aire que se alimente al convertidor, duran

te la etapa del proceso en donde se requiera de oxígeno para producir el  $\text{SO}_3$  tal y como se observa en las reacciones de activación. Si la cantidad de aire diluye el  $\text{SO}_2$ , por abajo de 4% la eficiencia de la sulfatación será de un 15% o menos, repercutiendo esto en una baja dureza y pobre presentación del producto. Por otro lado si la concentración de  $\text{SO}_2$  se eleva demasiado la eficiencia también disminuirá debido a que la presión parcial del oxígeno es importante en el equilibrio de la reacción, por lo que la relación  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  no deberá ser menor a 1.1

Para cuando el gas viene de una combustión se aplica el mismo criterio, únicamente que en este caso como la conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  es inmediata, si la concentración es muy alta, la absorción de  $\text{SO}_2$  en las partes altas de la cama será rápida y el catalizador en esta zona llegará a su total activación antes del tiempo requerido evitando así que el  $\text{SO}_2$  llegue como tal a las partes inferiores para que sea absorbido. Por lo que para el primer caso se recomienda que la concentración sea de 8% de  $\text{SO}_2$ , y para el segundo de 6% constante. Estas concentraciones también evitan que las temperaturas se

eleven demasiado.

Distribución de SO<sub>2</sub>: Si el SO<sub>2</sub> no es correctamente distribuído en todo el convertidor, se pueden presentar zonas dentro de la masa catalítica en donde la sulfatación sea deficiente, esto se puede deber a varios aspectos, entre ellos podemos citar: Localización de el ducto de alimentación de gases, forma geométrica del convertidor, localización de la descarga, incorrecta distribución del catalizador durante la carga, etc., pero todas ellas ocasionan que el flujo de gas no sea parejo y por consecuencia el producto obtenido tampoco lo sea.

Como medida correctiva se pueden instalar varios puntos de alimentación de gas y que puedan utilizarse in diferentemente según convenga:

Volúmen de Gases: El volúmen de gases que se puede hacer circular por la masa catalítica durante la reacción de sulfatación tiene un rango dentro del cual el proceso se lleva a cabo con los mejores resultados, tanto de economía como de seguridad. Un volúmen muy grande de gases para una determinada cantidad de catalizador ocasionará aumentos excesivos en la temperatura de

la masa con el consecuente riesgo de perjudicar el producto, además la emisión de  $SO_2$  a la atmosfera se incrementaría, por lo que haría necesario instalar un sistema de lavado de gases. Por otro lado si el volumen de gases es pequeño, la reacción se llevaría a cabo muy lentamente repercutiendo en la producción de la planta. Sin embargo la determinación de un punto óptimo de operación no es sencillo, principalmente por tratarse de un producto cuya composición debido al mismo proceso de fabricación, es difícil de conservar constante, lo que provoca que el volumen de gas se controle por el análisis de las condiciones de operación durante cada sulfatación por separado.

b) Equipo Experimental.- Los equipos seleccionados para llevar a cabo esta investigación operaron dentro de un rango razonable alrededor de lo que se esperaba de acuerdo al diseño. No obstante es posible mejorar la operación.

La mayoría del equipo se compró y fabricó específicamente para estas pruebas, sin embargo en el caso del ventilador y de la bomba, se adaptaron unos equipos existentes, debido a que sus capacidades eran muy si-

milares a las requeridas. Para esto se llevaron a cabo pruebas preliminares con el sistema ya instalado - y se elaboraron unas curvas de operación del ventilador y de la bomba, seleccionandose las condiciones en las cuales debían trabajar estos equipos, para que el volúmen de aire, el volúmen de agua y la presión de - ambos, fueran compatibles con las estipuladas en el - diseño.

El tipo de cámara de combustión seleccionado, tiene - el problema de que no es posible mantener constante - la concentración del  $SO_2$  a la salida. Esto se debe - a que el contacto aire-azufre, no es suficientemente adecuado, además de que la producción de  $SO_2$  (gas) a partir de azufre sólido sobre una charola en lugar de fundido y esreado, implica una serie de situaciones imprevisibles y al azar durante la reacción que pro--vocan que las condiciones de operación varían continuamente. No obstante esto fué posible después de experimentar específicamente con la cámara de combustión, y familiarizarse con su funcionamiento, el lograr mantener controlada la concentración del  $SO_2$  dentro de -

un rango no mayor al  $\pm$  10% de variación, que para los fines de este experimento no representa ningún problema. Sin embargo para aplicaciones, en dónde se requiera capacidad muy por arriba a las especificadas en este trabajo, y en dónde además la concentración sea un punto importante, no se recomienda, seleccionar el quemador de charola, sino más bien inclinarse por un quemador de espreas de baja capacidad, e inyectar el azufre fundido.

El enfriador de gas funcionó perfectamente como se demuestra por las temperaturas obtenidas en las pruebas y especificadas en los cuadros.

El diseño esférico del convertidor, permitió una correcta distribución del flujo de gas en toda la masa catalítica; la localización de la chimenea fué otro aspecto que ayudó mucho a esa distribución, por lo que las temperaturas interiores permanecieron parejas y por consecuencia el producto se obtenía bastante uniforme.

Con respecto a las válvulas de control, se puede concluir que: las de mariposa operaron correctamente, -

las de compuerta tienen el inconveniente de que es su mamente difícil mantener un sello adecuado, por lo que se presentaron fugas que aunque no eran de preocupar - por la cantidad, si lo eran por tratarse de un gas -- irritante y tóxico.

El "by pass" instalado, fué de gran ayuda en el control de temperaturas y concentraciones.

Resumiendo diremos que aunque se requirió de pruebas - preliminares, de estudio y de modificaciones en el sis tema, los equipos trabajaron suficientemente bien como para que los resultados obtenidos sean confiables y -- puedan servir de base para un estudio posterior.

c) Aplicación al Proceso.- Como ya se ha mencionado, uno de los objetivos, era optimizar la calidad del catalizador, esto se pensaba lograr sulfatandolo completamente, con lo que se mejoraría la presentación y apa riencia física, que por tratarse de un producto de reciente fabricación nacional era de suma importancia. Esto se puede lograr, sin embargo deben evaluarse los pros y contras de aplicarlo industrialmente.

Como resultado de la experimentación se obtuvo que pa ra sulfatar al punto que se desea, es necesario pasar

le a 50 lts. de catalizador, una corriente de 1.8 ---  
Nmt<sup>3</sup>/hr con 6% de SO<sub>2</sub> durante 2 horas, esto es lo mis-  
mo a decir que se requiere quemar 1 kg de azufre para  
sulfatar totalmente 5 lts. de catalizador.

Lo anterior indica que si en el proceso de fabricación  
es necesario sulfatar una carga de 6000 lts., se requere  
rirán de acuerdo a los datos anteriores de 1200 kg. de  
azufre, que es ya una cantidad considerable de materia  
prima adicional, que elevaría en un porcentaje importan  
te el costo de producción; por otro lado esto también  
implica una inversión y gastos por mantenimiento ele-  
vados, los cuales no son aceptables, comparandolo con  
los beneficios que pueda traer dicha adición al proce  
so.

Otro problema que se presentaría y que surgió durante  
las pruebas efectuadas, es el de la contaminación am-  
biental; se observó que durante la fase final de la -  
sulfatación, la cantidad de SO<sub>3</sub> que salía a la atmos-  
fera era muy alta y que aunque en un equipo con la ca  
pacidad del utilizado en las pruebas, era facilmente  
controlable, esto no sucedería en un sistema con la -  
capacidad requerida para el proceso.

En vista de todo lo anterior es claro que es más económico convencer al consumidor que la calidad de un producto se mide por sus resultados, que invertir en un equipo que además del elevado costo inicial, requiere de un mantenimiento constante, personal entrenado, servicios auxiliares que por el momento no se disponen, y que además provoca un fuerte problema de contaminación. Esto es aplicable hasta donde a la fecha se ha investigado y en el caso específico de la tecnología utilizada para la fabricación del catalizador con el cual se experimentó. Sin embargo es razonable pensar que los resultados obtenidos, pueden resultar muy similares si se experimenta con cualquier catalizador a base de  $V_2O_5$ , para plantas de Acido Sulfúrico.

d) Aspectos Generales.- El equipo piloto utilizado puede aplicarse también en estudios cinéticos y termodinámicos de cualquier catalizador para Acido Sulfúrico, simulando a escala laboratorio el funcionamiento de un convertidor catalítico industrial, y en esta forma calcular las cantidades óptimas de catalizador que se deban cargar.

También puede utilizarse en la resolución de algunos de los múltiples problemas que se presentan en las plantas de Sulfúrico específicamente en las camas catalíticas, investigando para cada caso, las condiciones óptimas de operación.

Logicamente el equipo es aplicable en las plantas dónde se fabrica catalizador, para el estudio de las variables del proceso que afectan la calidad y en la experimentación de un nuevo producto previamente a su fabricación a escala industrial.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- MANUAL DEL INGENIERO QUIMICO  
2.<sup>a</sup> y 4.<sup>a</sup> edición  
John H. Perry
- 2.- TRATADO DE QUIMICA INORGANICA  
1.<sup>a</sup> edición  
Modesto Bargallo
- 3.- GENERAL CHEMISTRY  
1.<sup>a</sup> edición  
H. I. Schlesinger
- 4.- MANUAL PARA INGENIEROS AZUCAREROS  
E. Hugot
- 5.- MANUFACTURE OF SULFURIC ACID  
3.<sup>a</sup> edición  
Duecker y West
- 6.- CATALYSIS IN PRACTICE  
Charles H. Collier

7.- SULFURIC ACID MANUFACTURE AND EFFLUENT CONTROL

Marshall Sittig

8.- CHEMICAL REACTION ENGINEERING

Octave Levenspiel

9.- ELEMENTARY CHEMICAL REACTOR ANALYSIS

Rutherford Aris

10- ELEMENTARY CHEMICAL THERMODYNAMICS

Bruce H. Mahan