



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1002305-4 B1



(22) Data do Depósito: 06/07/2010

(45) Data de Concessão: 24/11/2020

(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO A PARTIR DE UM ÁCIDO SULFÚRICO QUENTE

(51) Int.Cl.: C01B 17/88.

(30) Prioridade Unionista: 07/07/2009 DK PA 2009 00833.

(73) Titular(es): HALDOR TOPSOE A/S.

(72) Inventor(es): MADS LYKKE; MORTEN MEJHOLM; PER MORSING.

(57) Resumo: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO A PARTIR DE UM ÁCIDO SULFÚRICO QUENTE, SISTEMA PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO, E, USO DO PROCESSO E SISTEMA. A invenção provê um processo e sistema para produção de ácido sulfúrico concentrado a partir de ácido sulfúrico por extração de ácido sulfúrico com ar seco. A concentração do ácido sulfúrico é 90 - 98 % em peso, e a concentração do ácido sulfúrico concentrado é 95 - 98,8 % em peso. O ar é secado em um desumidificador. O ácido sulfúrico pode ser formado por resfriamento e condensação de um gás de saída contendo trióxido de enxofre/água deste modo formando o ácido sulfúrico. O resfriamento e a condensação podem ocorrer em um resfriador de ar, e se um secador de absorção é usado, ele pode ser regenerado por ar quente sendo o ar de resfriamento transferido a partir da saída do resfriador de ar.

“PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO CONCENTRADO A PARTIR DE UM ÁCIDO SULFÚRICO QUENTE”

[001] A invenção refere-se a um processo para concentração de ácido sulfúrico. A invenção é especificamente direcionada para concentrar um ácido sulfúrico quente a 90-98% em peso em um ácido sulfúrico concentrado a 95-98,8%.

[002] Isto é especialmente utilizável em conexão com purificação de gases de combustão contendo enxofre e gases de saída, onde enxofre está presente como trióxido de enxofre e é removido como ácido, que é formado por condensação do gás contendo trióxido de enxofre/água. Este processo é chamado processo de ácido sulfúrico de gás úmido, WSA.

[003] A tecnologia de WSA provou seu valor em indústrias como refino de petróleo, metalurgia, produção petroquímica, coqueificação, gaseificação de carvão, ustuladores ou fundições de não ferrosos, plantas de energia e produção de fibras de viscose.

[004] Conhece-se remover enxofre de gás de combustão ou gás de saída oxidando compostos de enxofre em trióxido de enxofre, e então resfriando o trióxido de enxofre na presença da água no gás para formar ácido sulfúrico, seguido por condensação e concentração do ácido formado.

[005] Na patente EP 0 844 211 um processo para isso é descrito. A condensação ocorre em uma torre, e o ácido sulfúrico formado é conduzido a partir do fundo da torre para um concentrador. O calor, que é necessário para o processo de concentração, isto é evaporação de água, é adicionado por ar quente, que é usado para extrair água do ácido sulfúrico. No entanto, temperaturas elevadas em equipamento com ácido sulfúrico são muito exigentes para os materiais de construção.

[006] Outro processo para concentrar ácido sulfúrico é descrito em patente GB 17 158. Esse processo evita o uso de ar quente ao

deixar o processo de concentração, isto é evaporação, ser realizado sob vácuo.

[007] Remoção de trióxido de enxofre a partir de gases de saída e concentrando um ácido sulfúrico forte são descritos por US 6.174.510. O trióxido de enxofre é absorvido por um ácido sulfúrico a 98,5%, e ela é realizada em uma peça bastante complexa de equipamento.

[008] Como usado aqui, ácido sulfúrico quente deve, a menos que outras temperaturas sejam indicadas, ser construído como ácido sulfúrico tendo uma temperatura acima do ponto de ebulição de água, isto é 100°C em 1 atmosfera.

[009] Como usado aqui, ar ressequido deve ser construído como ar ou outro gás sendo tratado por um processo de remoção de água tal como resfriamento ou absorção, para chegar a uma umidade abaixo de saturação na temperatura de operação. Ar ressequido deve ser construído como sinônimo com ar ressequido, e não deve implicar uma ausência absoluta de água.

[0010] Como usado aqui, ar de resfriamento aquecido ou quente deve ser construído como o ar na saída de um sistema de resfriamento, e pode portanto ter qualquer temperatura.

[0011] É um objeto da invenção prover um método e um aparelho para concentrar um ácido sulfúrico a 90 - 98% sob condições brandas para os materiais de construção, para operação com números de consumo melhorados, e para obter concentrações elevadas do ácido sulfúrico.

[0012] A invenção provê um processo e sistema para produção de ácido sulfúrico concentrado a partir de ácido sulfúrico por extração do ácido sulfúrico quente com ar ressequido. A concentração do ácido sulfúrico é 90 – 98 % em peso, e a concentração do ácido sulfúrico concentrado é 95 – 98,8 % em peso. O ácido sulfúrico quente pode estar acima de 200°C. O ar pode ser secado em um desumidificador. O ácido sulfúrico

pode ser formado por resfriamento de um gás tal como um gás de saída compreendendo uma mistura de trióxido de enxofre e água e condensando o ácido sulfúrico formado. O resfriamento e condensação podem ocorrer em um resfriador de ar, e se um secador de absorção é usado, ele pode ser regenerado por ar quente transferido da saída do resfriador de ar.

[0013] Gases de saída contendo enxofre são formados por combustão de enxofre contendo combustível ou como os gases de saída formados em processos químicos, possivelmente após combustão de gases de saída. O enxofre está então presente como dióxido de enxofre.

[0014] Após oxidação catalítica do dióxido de enxofre para trióxido de enxofre o gás, também contendo água, é resfriado e ácido sulfúrico H_2SO_4 é formado durante condensação resultando em ácido sulfúrico a 90 – 98 % em peso.

[0015] Para ainda concentrar o ácido sulfúrico, a água deve ser extraída. Esta evaporação de água requer energia, que obtida, na técnica anterior, adicionando calor por extração com ar quente, 450°C - 500°C, resultando em ácido sulfúrico a 95– 98,8 % em peso.

[0016] Verificou-se agora que esta concentração pode ser obtida por extração com ar consideravelmente mais frio. O ar deve, neste caso, ser secado, por exemplo, passando através de um desumidificador.

[0017] Em uma forma de realização preferida do processo, ácido sulfúrico quente a 90 - 98% é ainda concentrado para 95 – 98,8 % em peso por fluxo descendente em um extrator com um leito recheado em contracorrente com ar a uma temperatura a partir da temperatura ambiente a 600°C, isto é, tipicamente de 20 - 600°C, preferivelmente de 220 - 450°C, mais preferivelmente 280 – 320°C e mais preferivelmente 290 – 310°C. O ar ressequido pode conter menos que 10 g de água/kg de ar, preferivelmente menos que 5 g de água/kg de ar. O fluxo de ar pode ser 0,1- 1 Nm^3 / kg

preferivelmente $0,2 - 0,6 \text{ Nm}^3$ ar por kg de ácido sulfúrico concentrado produzido. O ácido sulfúrico pode vir de um tanque de armazenamento e ser bombeado através de um aquecedor para obter uma temperatura acima de 200°C . Uma temperatura do ácido sulfúrico acima de 200°C terá o efeito de um aumento de pressão de vapor de água acima do ácido sulfúrico, e deste modo uma aumentada extração de água.

[0018] Ar atmosférico seco ou outro gás devem ser fornecidos para este processo de extração de um sistema para fornecer ar ressequido compreendendo um desumidificador

[0019] Em alguns casos, uma ou mais das seguintes unidades opcionais devem também estar presentes na corrente de ar; um filtro de ar no caso em que o ar não está limpo e livre de poeira, um meio de movimento de ar tal como um soprador de ar ressequido no evento em que o ar não é pressurizado, e um aquecedor de ar ressequido no evento em que uma temperatura mais elevada do que a temperatura de alimentação é requerida.

[0020] O desumidificador pode mais convenientemente ser um dessecante, desumidificador com absorção, e neste caso, o desumidificador é regenerado removendo a água absorvida por ar aquecido. Ar aquecido pode ser gerado em um número de formas; alguns exemplos são aquecimento elétrico, aquecimento por vapor e por calor de refugo de outros processos.

[0021] A temperatura do ar para o extrator poderia ser a temperatura de saída de soprador. Entretanto, é preferido que o ar do desumidificador passe por um aquecedor para obter uma temperatura de $20 - 30^\circ\text{C}$ acima da temperatura do ácido sulfúrico. Isso significa que mais frequentemente a temperatura de ar ressequido é $220 - 450^\circ\text{C}$, preferivelmente $290 - 310^\circ\text{C}$. Esta temperatura é elevada o bastante para evitar qualquer risco de formação de névoa e baixa o suficiente para não exceder a temperatura de projeto do equipamento.

[0022] Outra forma de realização é aplicável, quando gás contendo trióxido de enxofre é a matéria prima, então gás é resfriado e o ácido condensado em uma torre de resfriamento com tubos por ar de resfriamento. O ácido condensado deixa o resfriador de ar a 200 - 290°C.

[0023] O ar de resfriamento tendo passado o condensador pode ser apropriado para regeneração do desumidificador em, além disso, poupará alguma energia, pois usa alguma parte do teor térmico deste ar de resfriamento aquecido. Esse ar de resfriamento tendo passado o condensador é tipicamente 200 - 260°C e após misturar com ar de resfriamento frio, pode ser introduzido como meio regenerante no desumidificador mais frequentemente a 120°C ou 160°C.

[0024] Nesta forma de realização preferida, o condensador e o extrator são construídos em uma e mesma coluna, coluna de ácido sulfúrico integrada com a parte do extrator abaixo da parte condensante, de modo que o ácido formado flui diretamente para baixo no leito recheado, onde a concentração do ácido sulfúrico é aumentada.

[0025] Em ainda outra forma de realização preferida, ácido sulfúrico é formado em uma torre de condensação separada equipada com um número de tubos verticais. O ácido sulfúrico condensado é então bombeado para o topo de um extrator, onde passa para um leito de materiais de recheio.

[0026] O ar do topo do extrator é neste caso passado para a entrada de gás do condensador.

[0027] Usando ar ressequido em uma temperatura moderada para extração requer uma menor quantidade de ar comparado com o uso de ar quente. Consequentemente, usando ar ressequido tem o benefício de que as colunas podem ser menores e mais compactas, frequentemente metade do tamanho das colunas de técnica anterior.

[0028] Em todos os casos, é importante evitar as

temperaturas de ar quente de técnica anterior nas torres com ácido forte, especialmente se ocorrer uma operação irregular. Isso pode resultar em ar quente fluindo através do extrator e voltar através do condensador se presente, e especialmente se o condensador típico não foi projetado para a temperatura do ar quente da técnica anterior, isto é 450 – 500°C. Isto é evitado no processo descrito.

[0029] Além disso, o processo descrito requer menos energia para aquecimento de ar comparado à técnica anterior, e toda a energia para regeneração de desumidificador pode ser provida a partir do calor de refugo do condensador no processo descrito, e ainda uma potência de 95 - 98,8 % em peso de ácido sulfúrico é obtida.

[0030] Figura 1 é um desenho esquemático mostrando uma forma de realização preferida do processo descrito.

[0031] Figura 2 é um desenho esquemático mostrando outra forma de realização preferida do processo descrito.

[0032] Figura 3 é um desenho esquemático mostrando ainda outra forma de realização preferida do processo descrito.

[0033] Figura 4 é uma ilustração gráfica de concentrações de ácido de enxofre obtidas com o processo descrito.

[0034] Uma forma de realização específica é mostrada na Figura 1.

[0035] Ácido sulfúrico em tanque de armazenamento 30 é transferido por bomba de alimentação de ácido 31 através de um aquecedor de ácido 32 em tubo 33 para extrator 10. Em extrator 10 o ácido é passado para baixo através de um leito recheado 11 em fluxo contracorrente com ar ressequido 12. Por isso, água é removida do ácido sulfúrico e deixa o extrator 10 com o ar úmido 14, enquanto o ácido sulfúrico concentrado 16 é retirado do fundo do extrator 10.

[0036] O ar ressequido 12 é ar atmosférico, que pode ter passado um filtro de ar ressequido 20, antes de ser secado em desumidificador 21 à montante de soprador de ar ressequido 22. O ar é soprado através de aquecedor de ar ressequido 23, antes de ser introduzido para o extrator 10 no fundo.

[0037] O desumidificador 21 é mais frequentemente um secador de absorção tal como um desumidificador dessecante. Ele é regenerado pelo ar de resfriamento aquecido 25.

[0038] Outra forma de realização preferida é mostrada na Figura 2. Gás de saída contendo trióxido de enxofre 1 é introduzido em uma coluna de ácido sulfúrico integrada 15, em que ele flui à montante dentro de tubos 3. O gás é resfriado e ácido é condensado resfriando ar 4 fluindo à montante e foram como gás de resfriamento aquecido 5. O ar de resfriamento é ar atmosférico que pode ter sido limpo no filtro de ar 7 antes de ser transferido para o soprador de condensador resfriando ar 8. O ácido sulfúrico formado flui para baixo através de um leito recheado 11 em fluxo contracorrente com ar ressequido 12. Por isso, água é extraída do ácido sulfúrico e ácido sulfúrico concentrado 16 deixa a coluna 15 no fundo, enquanto o ar úmido é combinado com o gás de saída, e flui para cima nos tubos 3, onde SO_3 , e água é resfriada e condensada, enquanto o gás de saída purificado 9 deixa a coluna 15 no topo.

[0039] Também nesta forma de realização, o ar ressequido 12 é ar atmosférico, que pode ter passado por um filtro de ar ressequido 20, antes de ser secado em desumidificador 21 à montante de um soprador de ar ressequido 22. O ar é soprado através de aquecedor de ar ressequido 23, antes é introduzido para o extrator 10 no fundo.

[0040] O desumidificador 21 é nesta forma de realização regenerado pelo ar de resfriamento aquecido 5 da parte de condensador da coluna de ácido sulfúrico integrada 15.

[0041] Ainda outra forma de realização preferida é mostrada na Figura 3. O gás de saída contendo trióxido de enxofre 1 é introduzido para o fundo de condensador WSA 2, em que ele flui à montante dentro de tubos 3. O gás é resfriado e o ácido é condensado por ar de resfriamento 4 fluindo descendentemente e para fora como gás de resfriamento aquecido 5. O ar de resfriamento é ar atmosférico que pode ter sido limpo em filtro de ar 7 antes de ser transferido para o condensador por soprador de ar de resfriamento 8. O ácido sulfúrico formado flui para baixo para o fundo do condensador, enquanto o gás de saída purificado 9 deixa o topo do condensador 2. Do fundo do condensador o ácido sulfúrico 6 é bombeado para o topo do extrator WSA 10, onde é passado descendentemente através de um leito recheado 11 em fluxo contracorrente com ar ressequido 12, e água é removida do ácido sulfúrico e deixa o extrator 10 com o ar como ar úmido 14. Isso é combinado com o gás de saída 1 na entrada do condensador WSA 2, enquanto o ácido sulfúrico concentrado 16 é retirado do extrator 10 no fundo.

[0042] Também nesta forma de realização, este ar ressequido 12 é ar atmosférico, que tinha passado por um filtro de ar ressequido 20, antes de ser secado em desumidificador 21 à montante de soprador de ar ressequido 22. O ar é soprado através de aquecedor de ar ressequido 23, antes de ser introduzido para o extrator 10 no fundo.

[0043] O desumidificador 21 é mais frequentemente um secador de absorção tal como um desumidificador dessecante. Ele é regenerado pelo ar de resfriamento aquecido 5 tendo passado o condensador 2.

[0044] O processo de concentração de acordo com a invenção é um aperfeiçoamento significativo do processo WSA, que terá valor significativo nas mesmas indústrias tais como refino de petróleo, metalurgia, produção de petroquímicos, coqueificação, gaseificação de carvão, ustuladores ou fundição de não ferrosos, plantas de energia e produção de fibras de

viscose. As capacidades de planta de WSA variam de 2.600 a 1.200.000 Nm³/h de processo gás e até 1140 MTPD de ácido sulfúrico.

Exemplo 1

[0045] Gás de saída contendo trióxido de enxofre é resfriado e o ácido é condensado em um condensador e o ácido sulfúrico formado é transferido para um extrator, onde a concentração do ácido aumentado por extração com ar ressequido, de acordo com uma forma de realização correspondente à Fig.3.

[0046] As correntes, temperaturas, pressões e concentrações de entrada predominantes são dadas na Tabela 1 junto com as concentrações de saída obtidas.

Tabela 1

	Fluxo	Temperatura	Pressão/conc.	Teor de Água
Extração de, entrada (ar ressequido)	5200 Nm ³ /h	310°C	45 mbar g	0,8 % em moles
Extração de, saída (ar úmido)	7200 Nm ³ /h	233°C	35 mbar	6,79 % em moles
Ácido sulfúrico, entrada	10 000 kg/h	250°C	93 % em peso H ₂ SO ₄	7,00 % em peso
Ácido sulfúrico concentrado, saída	9 540 kg/h	207°C	96,3 % em peso H ₂ SO ₄	3,7 % em peso

[0047] Os resultados mostram que a concentração de H₂SO₄ a 93 % em peso é aumentada por 3,3 % em peso.

Exemplo 2

[0048] Gás de saída contendo trióxido de enxofre é resfriado e o ácido é condensado e a concentração do ácido sulfúrico formado é aumentada em uma coluna de ácido sulfúrico integrada, de acordo com uma

forma de realização correspondendo à Figura 2. As correntes, temperaturas, pressões e concentrações de entrada predominantes são dadas em Tabela 2 junto com as concentrações de saída obtidas.

Tabela 2

	Fluxo	Temperatura	Teor de água	H ₂ SO ₄
Extração de, entrada (ar ressequido)	830 Nm ³ /h	290°C	0,8 % em volume	n. a.
Extração de, saída (ar ressequido)	910 Nm ³ /h	259°C	5,6 % em vol	n. a.
Gás de saída purificado	19703 Nm ³ /h	100°C	4,3 % em volume	n. a.
SO ₃ , gás de saída contendo	20 435 Nm ³ /h	290°C	6,7 % em volume	n. a.
Ácido sulfúrico condensado	5694 kg/h	260°C	2 % em peso	98 % em peso
Ácido sulfúrico concentrado	5503 kg/h	239°C	1,5 % em peso	98,5 % em peso

[0049] Neste caso, o ácido condensado perfaz 98% em peso, sendo facilmente concentrado a 98,5 % em peso pelo processo descrito. Isto é importante por exemplo na indústria de refinaria, onde esta concentração elevada para um produto é necessária.

Exemplo 3 - Extrator WSA

[0050] Para concentrar em torno de 5000-5500 kg/h de ácido sulfúrico pelo processo, de acordo com uma forma de realização correspondendo à Fig.1, e pelo processo de técnica anterior, os seguintes fluxos, recheios, dimensões de leito são requeridos e mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

	Processo descrito	Técnica anterior
Fluxo de massa de ácido	5544 kg/h	5174kg/h
Fluxo de massa de ar	1532 kg/h	2178 kg/h
Temperatura, topo, ácido/gás	260/253°C	260/257°C

Temperatura, fundo, ácido/gás	233/290°C	263/440°C
Material de recheio	Selas Novalox 25mm cerâmica	Selas Novalox 38mm cerâmica
Volume de leito de recheio	0,225 m ³	0,773 m ³
Altura de leito de recheio	0,659 m	1,750 m
Diâmetro de extrator	0,659 m	0,750 m
% de H ₂ SO ₄ obtida em peso	98,5 %	98,5%

[0051] H₂SO₄ a 98,5 % em peso é obtido tanto pelo processo descrito como pelo processo da técnica anterior. Mas é visto que consideravelmente menos ar bem como um extrator menor e leito menor são requeridos pelo processo descrito comparado à técnica anterior.

Exemplo 4

[0052] Em uma coluna com 40 m² área de contato, 5415 kg/h de ácido sulfúrico, 97,44 % em peso, 260°C, são extraídos com 1000 Nm³/h de ar, em um processo de acordo com uma forma de realização correspondendo à Figura 1. Ar com três diferentes graus de umidade é usado a 20 – 600°C. As umidades correspondem a 0,80, 2,36 e 3,22 % em volume de água no ar.

[0053] As concentrações de ácido e temperaturas obtidas são mostradas na Tabela 4 e Figura 4.

Tabela 4

Ar(H ₂ O):	0,80% em vol)	=5g/kg	2,36% em vol)	=14,8 g/kg	3,22% em vol)	=20,3g/kg
T (ar presente)	% (Ácido)	T (Ácido)	% (Ácido)	T (Ácido)	% (Ácido)	T (Ácido)
20	98,35	193	98,12	198	97,99	199
100	98,35	204	98,12	209	97,99	212
210	98,35	220	98,12	225	97,99	227
290	98,37	230	98,14	235	98,02	237
350	98,38	237	98,17	242	98,05	244
450	98,43	250	98,23	253	98,13	255

600				98,38	269		98,29	270
-----	--	--	--	-------	-----	--	-------	-----

[0054] Estes resultados são também mostrados na Figura 4, onde as concentrações de saída para as três unidades são mostradas como função da temperatura de entrada de ar. As três curvas claramente mostram a vantagem da extração com ar ressequido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de ácido sulfúrico concentrado tendo uma concentração de 95 a 98,8% em peso por oxidação catalítica de um gás compreendendo dióxido de enxofre e água em um gás compreendendo uma mistura de trióxido de enxofre e água, resfriamento do referido gás compreendendo uma mistura de trióxido de enxofre e água, condensação de um ácido sulfúrico quente tendo uma temperatura de 200 a 290°C e tendo uma concentração de 90 a 98% em peso, caracterizado pelo fato de que o ácido sulfúrico quente é extraído com ar ressequido de 0,1 a 1 Nm³ de ar ressequido/kg de ácido sulfúrico concentrado produzido, a uma temperatura de 20 a 600 °C, contendo menos do que 10 g de água/kg de ar.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a temperatura do ácido sulfúrico quente está acima de 200°C e abaixo de 260°C.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o ar ressequido contém menos do que 5 g de água/kg de ar.

4. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o ar ressequido está a uma temperatura de 20°C a 450°C, ou 220°C a 450°C, ou 280°C a 320°C, ou 290°C a 310°C.

5. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que o ar ressequido é alimentado a partir de um desumidificador sendo um desumidificador de absorção ou desumidificador dessecante.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o desumidificador é adaptado para ser regenerado por ar quente.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 6, caracterizado pelo fato de que o ácido sulfúrico é extraído com 0,2 a 0,6 Nm³ ar ressequido/kg ácido sulfúrico concentrado produzido.

8. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o resfriamento e condensação do gás compreendendo uma mistura de trióxido de enxofre e água ocorre em um resfriador de ar.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o secador de absorção é adaptado para ser regenerado por ar quente sendo transferido a partir da saída do resfriador de ar.

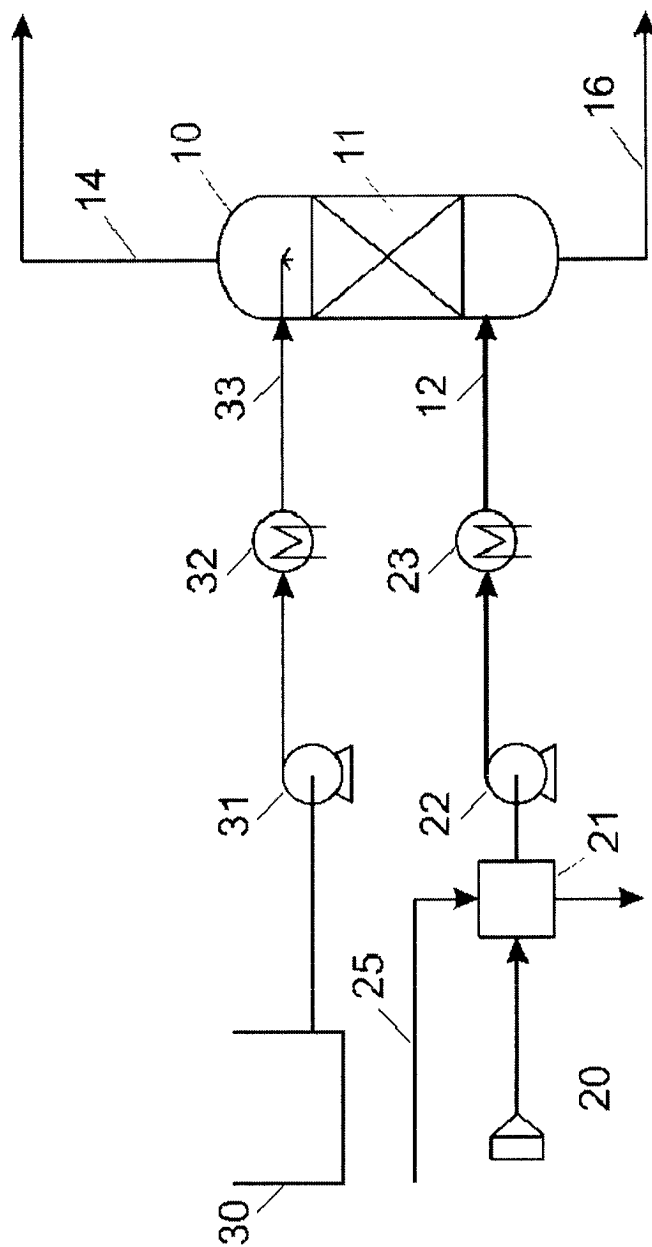


FIG 1

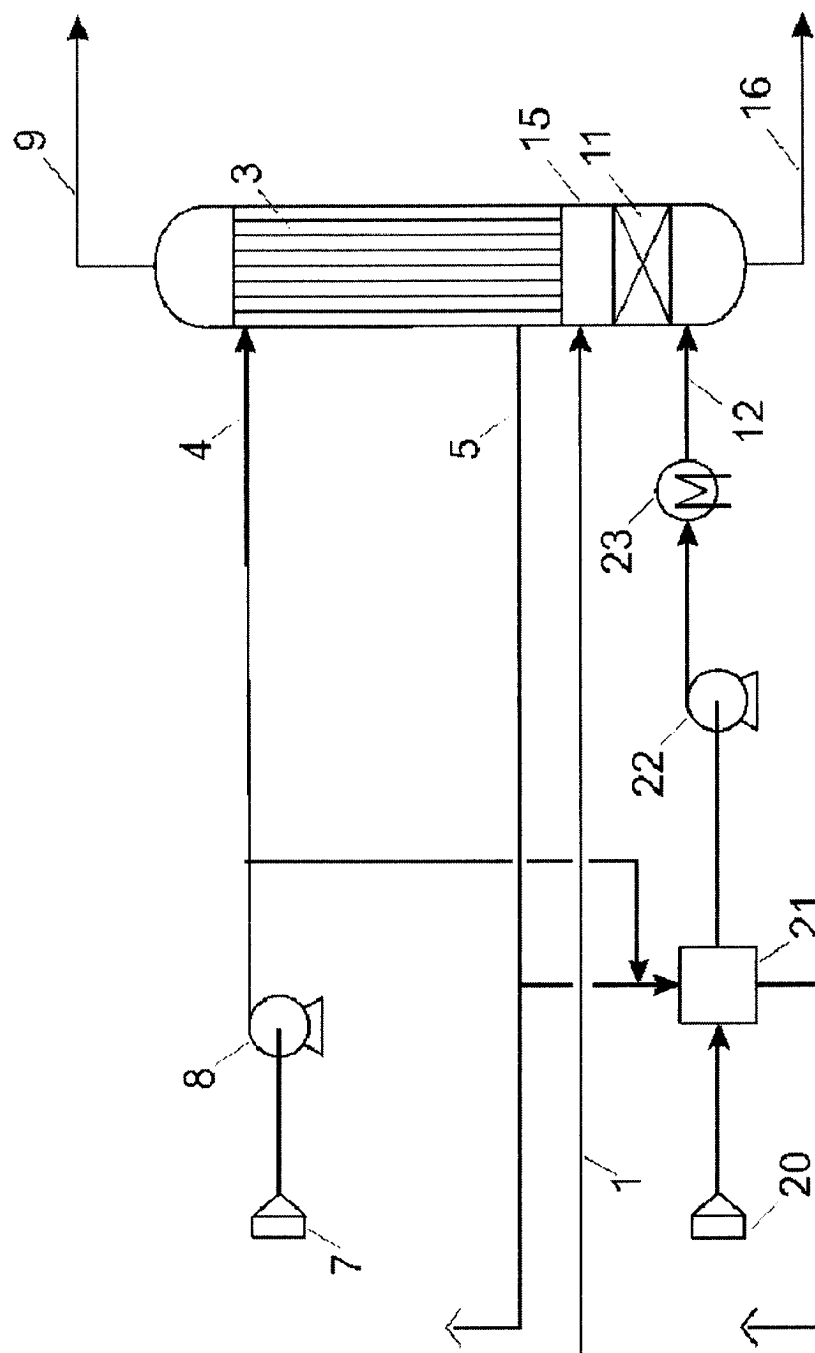


FIG 2

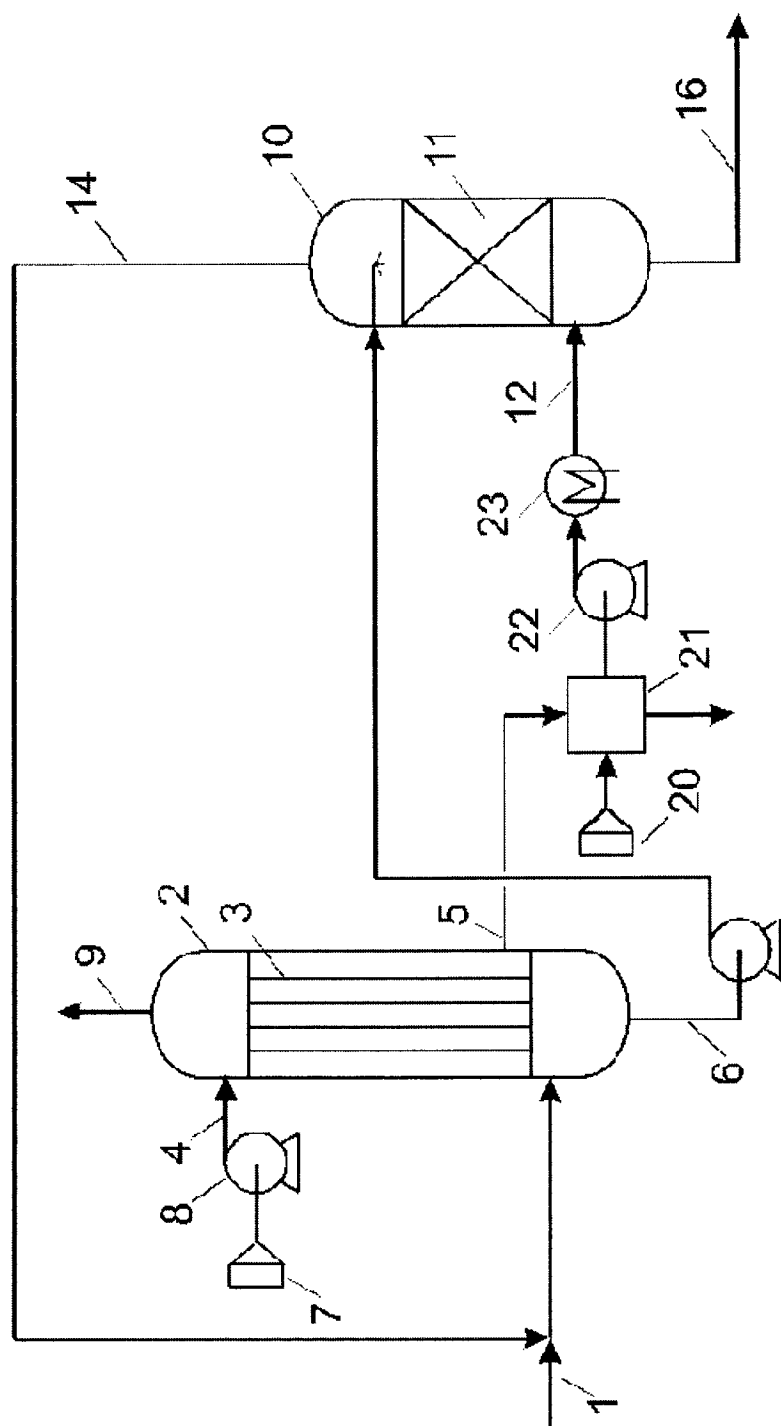


FIG 3

FIG 4

