

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

|                                                                    |                                                                                                                                           |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (22) Data de pedido: <b>2007.10.13</b>                             | (73) Titular(es):<br><b>BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH</b><br><b>ALFRED-NOBEL-STRASSE 10 40789 MONHEIM</b><br><b>AM RHEIN</b> <b>DE</b> |
| (30) Prioridade(s): <b>2006.10.31 DE</b><br><b>102006051899</b>    |                                                                                                                                           |
| (43) Data de publicação do pedido: <b>2010.12.01</b>               | (72) Inventor(es):<br><b>BERND ERKES</b> <b>DE</b><br><b>MARTIN KÜRTE</b> <b>DE</b><br><b>VERENA HAVERKAMP</b> <b>DE</b>                  |
| (45) Data e BPI da concessão: <b>2012.08.29</b><br><b>213/2012</b> | (74) Mandatário:<br><b>MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA</b><br><b>AV LIBERDADE, Nº. 69 - 3º D 1250-148 LISBOA</b> <b>PT</b>       |

(54) Epígrafe: **PROCESSO E DISPOSITIVO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GASES QUE CONTÉM SO<sub>2</sub> COM OXIGÉNIO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM PROCESSO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA CONTÍNUA, COMPLETA OU PARCIAL, DE UM GÁS DE PARTIDA QUE CONTÉM ENTRE 0,1% E 66% EM VOLUME DE DIÓXIDO DE ENXOFRE E OXIGÉNIO, EM QUE O CATALISADOR É MANTIDO ACTIVO POR MEIO DE CONDIÇÕES DE PROCESSO PSEUDOISOTÉRMICAS COM INTRODUÇÃO OU REMOÇÃO DE ENERGIA. ALÉM DISSO, A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM DISPOSITIVO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA CONTÍNUA, COMPLETA OU PARCIAL, DE UM GÁS DE PARTIDA QUE CONTÉM DIÓXIDO DE ENXOFRE E OXIGÉNIO, CARACTERIZADO PELO FACTO DE, PELO MENOS, UM DISPOSITIVO DE CONTACTO TUBULAR, O QUAL É UM PERMUTADOR DE CALOR NUMA POSIÇÃO EM PÉ QUE COMPREENDE, PELO MENOS, UM TUBO COM UMA PAREDE DUPLA, CUJO TUBO INTERNO É CARREGADO COM CATALISADOR FORMANDO UM TUBO DE REACÇÃO, EM QUE O CALOR É TRANSMITIDO POR CO-CORRENTE AO TUBO DE REACÇÃO E O DISPOSITIVO DE CONTACTO DE TUBOS É UM ABSORVEDOR PARA A REMOÇÃO DE SO<sub>3</sub>, COLOCADO A JUSANTE.

**RESUMO****"PROCESSO E DISPOSITIVO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GASES  
QUE CONTÊM SO<sub>2</sub> COM OXIGÉNIO"**

A presente invenção diz respeito a um processo para a oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém entre 0,1% e 66% em volume de dióxido de enxofre e oxigénio, em que o catalisador é mantido activo por meio de condições de processo pseudoisotérmicas com introdução ou remoção de energia. Além disso, a presente invenção diz respeito a um dispositivo para a oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, caracterizado pelo facto de, pelo menos, um dispositivo de contacto tubular, o qual é um permutador de calor numa posição em pé que compreende, pelo menos, um tubo com uma parede dupla, cujo tubo interno é carregado com catalisador formando um tubo de reacção, em que o calor é transmitido por co-corrente ao tubo de reacção e o dispositivo de contacto de tubos é um absorvedor para a remoção de SO<sub>3</sub>, colocado a jusante.

## DESCRIÇÃO

### **"PROCESSO E DISPOSITIVO PARA A OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GASES QUE CONTÊM SO<sub>2</sub> COM OXIGÉNIO"**

A invenção diz respeito a um processo e a um dispositivo para a oxidação catalítica de gases que contêm entre 0,15 e 66% em volume de SO<sub>2</sub> por meio de oxigénio num dispositivo tubular de contacto com funcionamento pseudoisotérmico (CPI) com arrefecimento ou aquecimento indirecto para se manter a temperatura de funcionamento desejado do catalisador.

Na técnica anterior, o ácido sulfúrico é normalmente preparado à escala industrial por meio de um processo de duplo contacto num reactor que possui uma ou mais etapas que contêm catalisador (conforme descrito, por exemplo, na obra Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry). A reacção de oxidação  $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$  é normalmente efectuada de um modo catalítico, v.g., sobre um catalisador de pentóxido de vanádio e na presença ou ausência de cério, num intervalo de temperatura de  $T = 380^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$ . Além do mais, sabe-se que para  $T < 340^\circ\text{C}-380^\circ\text{C}$  o catalisador não atinge a temperatura de ignição necessária e que este é irreversivelmente danificado para  $> 630^\circ\text{C}-650^\circ\text{C}$ . Sabe-se também que para um teor em SO<sub>2</sub> superior a 13,5% em volume a reacção numa etapa de contacto clássica é de tal modo exotérmica que o catalisador forma pontos quentes e é irreversivelmente danificado. Para satisfazer os requisitos em termos de catalisador, as instalações industriais de acordo com a técnica anterior apresentam um funcionamento a  $T < 640^\circ\text{C}$  e teores em SO<sub>2</sub> < 13,55 em volume no gás de

partida para evitar danos irreversíveis no catalisador. Além disso, para garantir o início de funcionamento do catalisador num processo efectuado de um modo adiabático de acordo com a técnica anterior, a temperatura de entrada do gás de partida deverá ser uma  $T > 380^{\circ}\text{C}$  e deverá apresentar um teor em  $\text{SO}_2 >$  cerca de 5% em volume.

Para a oxidação catalítica de gases de partida com um teor em  $\text{SO}_2 > 13,5\%$  em volume, foi proposto, por exemplo, que o gás de partida seja, em primeiro lugar, diluído com ar antes da introdução no catalisador e que, em consequência, se faça passar um volume superior de gás através da instalação industrial. Em particular, no caso de se utilizar gases de exaustão pirometalúrgicos como gases de partida ricos em dióxido de enxofre com teores em  $\text{SO}_2$  entre 20% e 66% em volume, então seria necessário utilizar um factor de diluição mais elevado, resultando em custos desproporcionalmente elevados.

No documento DE-OS 2026818 encontra-se descrito um processo em que os gases de partida são diluídos com o  $\text{SO}_3$  proveniente de ácido sulfúrico fumegante e ar de diluição suplementar até uma concentração em  $\text{SO}_2$  de 10% a 20% em peso antes da sua entrada na primeira etapa de contacto. Como desvantagens refere-se os custos elevados e a fraca conversão específica de  $\text{SO}_2$  na primeira etapa de contacto.

No documento DE-10249782 encontra-se descrito um processo para a preparação de ácido sulfúrico com base em gases de partida concentrados com uma concentração em  $\text{SO}_2 > 13,55$  em volume, num reactor que possui diversas etapas de contacto, o qual pode operar utilizando quantidades relativamente pequenas de ar de diluição. A diluição na

primeira etapa é alcançada pela recirculação de uma corrente de gás parcialmente oxidada. Uma subcorrente de gás que contém  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$  é removida de uma etapa de contacto que antecede a última etapa de contacto principal. Esta subcorrente é misturada com o gás de partida (teor em  $\text{SO}_2$  superior a 13% em volume) para formar um gás de contacto que possui um teor em  $\text{SO}_2 < 13\%$  em volume para evitar, de um modo fiável, o sobreaquecimento do catalisador, o qual pode ser depois alimentado à primeira etapa de contacto. Aqui, o equilíbrio termodinâmico da reacção  $\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$  é desviado na direcção dos materiais de partida, evitando assim o sobreaquecimento do catalisador. Uma desvantagem deste processo consiste numa utilização elevada em termos de dispositivos.

No documento GB 1504725<sup>a</sup> encontra-se descrito um dispositivo e um método para a produção de dióxido de enxofre e de trióxido de enxofre a partir de oxigénio puro de qualidade técnica num permutador de calor tubular. A descrição (página 2, linha 17) indica que o permutador de calor possui uma manta exterior, na qual o meio de transferência de calor é conduzido, e um tubo interior carregado com catalisador a partir do qual o calor pode ser removido ou introduzido através do meio de transferência de calor.

No documento GB1504725A encontra-se descrito que o permutador de calor pode compreender mais do que um tubo de reacção; no entanto, não é descrito que o permutador de calor é concebido com diversos tubos de reacção.

Em particular, em processo metalúrgicos e nos gases de exaustão resultantes, mas também para aumentar a capacidade de instalações industriais de ácido sulfúricos existentes

utilizando a combustão de enxofre, é necessário ter processos económicos para o tratamento de gases de partida com concentrações em  $\text{SO}_2 > 13,5\%$  em volume, mantendo, em simultâneo, os caudais volumétricos e, em consequência, a carga hidráulica.

Em muitos processos químicos em que se utilizam compostos de enxofre, é necessário um processo económico e ecológico para o tratamento de gases de partida que possuem um teor em  $\text{SO}_2 < 5\%$  em volume, mesmo no caso de flutuações fortes em termos de concentração.

Constitui assim um objecto da invenção tornar possível, em primeiro lugar, a preparação sem custos de ácido sulfúrico para gases de partida concentrados com teores em dióxido de enxofre  $> 13,5\%$  em volume e, em segundo lugar, proporcionar um processo ecológico económico para gases de exaustão que contêm dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2 < 5\%$  em volume) provenientes de diversos processos químicos.

De acordo com a presente invenção, tal objecto é alcançado por meio de condições pseudo-isotérmicas de processo com a introdução ou remoção de energia, de preferência por meio de um circuito intermediário e de preferência num dispositivo tubular de contacto. No caso de gases de partida com um teor em  $\text{SO}_2 >$  de cerca de  $5\%$  em volume, o calor de reacção libertado é removido continuamente por meio de um circuito intermediário, de modo a estabelecer condições pseudoisotérmicas de processo sobre o catalisador; quando se utiliza um catalisador de pentóxido de vanádio na presença ou na ausência de cério, de preferência num intervalo de temperatura de  $T = 420^\circ\text{C} - 600^\circ\text{C}$ ; e no caso de gases de partida com um teor em  $\text{SO}_2 <$  cerca de  $5\%$  em volume, então o calor pode ser introduzido

continuamente por meio do circuito intermediário, de modo a estabelecer, de igual modo, condições pseudoisotérmicas de processo sobre o catalisador; quando se utiliza um catalisador de pentóxido de vanádio, de preferência num intervalo de temperatura de  $T = 420^{\circ}\text{C}$  a  $600^{\circ}\text{C}$ .

De um modo surpreendente, o processo de acordo com a invenção torna possível converter, pelo menos parcialmente, gases de partida com um teor de  $\text{SO}_2$  compreendido entre  $0,1\% < \text{SO}_2 < 66\%$  em volume em trióxido de enxofre por meio da oxidação com oxigénio sobre um catalisador.

Assim sendo, a presente invenção proporciona um processo para a oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, caracterizado pelo facto de o catalisador se manter activo por meio de condições pseudoisotérmicas de processo e com a introdução ou remoção de energia, em conformidade com a reivindicação 1.

A presente invenção proporciona ainda um dispositivo para a oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, caracterizado pelo facto de, pelo menos, um dispositivo tubular de contacto, o qual é um permutador de calor colocado numa posição a direito compreender, pelo menos, um tubo com parede dupla, cujo tubo interior carregado com catalisador forma um tubo de reacção, em que o calor é transferido em torno do tubo de reacção através de um meio de arrefecimento e o dispositivo tubular de contacto pode ser seguido por um absorvedor para a separação de  $\text{SO}_3$ .

De preferência, o dispositivo tubular de contacto é um permutador colocado numa posição a direito que compreende

diversos tubos com parede dupla que possuem um tubo interior e um tubo exterior, estando o catalisador presente nos tubos interiores e sendo a transferência de calor efectuada em torno desses tubos interiores/tubos de reacção através de um meio de arrefecimento, o qual é conduzido em co-corrente através do espaço intermédio entre os tubos interior e exterior.

De acordo com o processo da invenção, o intervalo de temperatura e, em particular, a temperatura máxima estabelecida, são fixadas com o auxílio de limites fixos no que diz respeito à concentração em dióxido de enxofre, particularmente na fase de concepção. Como parâmetros significativos refere-se a temperatura de entrada do gás, a velocidade do gás, a diluição do catalisador, a geometria do tubo e a potência do arrefecimento.

As concentrações no circuito intermediário são normalmente fixadas de modo que o catalisador não exceda o valor limite que provoca danos de  $640^{\circ}\text{C}$  em nenhum momento, no caso de se utilizar um catalisador de pentóxido de vanádio e na presença ou ausência de cézio. De preferência, as condições são ajustadas de modo que o perfil de temperatura estabelecido ao longo do comprimento do tubo seja tal que a temperatura de entrada esteja compreendida entre  $380^{\circ}\text{C}$  e  $450^{\circ}\text{C}$ , de preferência entre  $400^{\circ}\text{C}$  e  $450^{\circ}\text{C}$ , a temperatura de saída esteja compreendida entre  $430^{\circ}\text{C}$ – $500^{\circ}\text{C}$  e o máximo de temperatura seja inferior a  $580^{\circ}\text{C}$ . De acordo com uma variante preferida do processo da invenção, o catalisador de pentóxido de vanádio dopado com cézio, que contém entre 5% e 10%, de preferência entre 6% e 8% e mais preferencialmente 7,5% de cézio, é utilizado para temperaturas reduzidas de entrada de gás de  $360^{\circ}\text{C}$ – $450^{\circ}\text{C}$ , de

preferência de 370°C-450°C e mais preferencialmente 380°C-450°C.

De preferência, o dispositivo tubular de contacto possui tubos de reacção com um diâmetro nominal compreendido entre 25 mm e 150 mm e mais preferencialmente entre 50 mm e 80 mm e comprimentos de tubo compreendidos entre 1 m e 12 m e mais preferencialmente entre 2 m e 6 m.

O catalisador compreende normalmente um metal ou um derivado metálico cataliticamente activo, se adequado, em conjunto com promotores, aplicado a um material de suporte de catalisador. Por exemplo, o catalisador é  $V_2O_5$  em conjunto com sais de potássio e de sal aplicado a  $SiO_2$ .

De acordo com uma variante da invenção, para melhorar o perfil de temperatura ao longo da altura do leito de catalisador, o catalisador é misturado com um material inerte resistente a colar, em particular um material de suporte puro do catalisador, tal como vidro,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  ou outros óxidos convencionais, cerâmica, gel de sílica ou zeólitos e de preferência vidro e cerâmica.

De um modo geral, a reactividade do catalisador utilizado é ajustada por meio da mistura com um material inerte numa proporção compreendida entre 1:100 e 100:1. De preferência, mistura-se o material inerte e o catalisador em proporções compreendidas entre 90:10 e 40:60 e mais preferencialmente entre 80:20 e 40:60.

Em função da concentração de  $SO_2$  dos gases de partida, o calor é removido ou introduzido continuamente em torno dos tubos de reacção.

Uma vez que se estabeleceu uma temperatura máxima ao longo do comprimento dos tubos como função da quantidade de gás, da temperatura de entrada do gás, da concentração em

SO<sub>2</sub> à entrada, da concepção do dispositivo, tal como comprimento do tubo, diâmetro do tubo, grau de diluição do catalisador, fluxo no tubo devido à cinética, a remoção do calor assume uma particular importância.

Devido ao facto de ser uma reacção exotérmica, um funcionamento em co-corrente proporciona vantagens consideráveis no que diz respeito a evitar, de um modo fiável, picos locais de temperatura ao longo do catalisador e no que diz respeito ao fluxo de massa do meio de arrefecimento em circulação.

Como meio de arrefecimento para a introdução e/ou remoção indirecta de calor através dos circuitos intermediários refere-se, em princípio, óleos de transferência de calor, soluções de sal, vapor, gases e ar. Por razões económicas, o ar constitui o meio preferido. No caso de se utilizar ar como meio de arrefecimento preferido, então a construção em parede dupla é seleccionada para que o valor de transferência de calor (valores alfa) compreendido entre 20 e 80 W/m<sup>2</sup>K e de preferência entre 40 e 70 W/m<sup>2</sup>K, seja estabelecido como resultado da escolha das propriedades de funcionamento e do emparelhamento dos tubos (tubo interior e tubo exterior). De acordo com uma variante particular do dispositivo da invenção, a temperatura do dispositivo tubular de contacto é fixada por meio de um circuito de arrefecimento e/ou aquecimento com funcionamento indirecto, o qual compreende um arrefecedor, um ventilador ou bomba e/ou um aquecedor.

O calor que se pretende remover a partir do circuito de arrefecimento no intervalo de temperatura compreendido entre cerca de 220°C e 550°C e de preferência entre 300°C e 450°C, pode ser passado para uma outra utilização funcional

por meio de um permutador de calor, de preferência sob a forma de uma corrente de vapor a pressão reduzida.

De acordo com uma variante do dispositivo da invenção, diversos dispositivos tubulares de contacto são ligados em série ou em paralelo.

De acordo com outras variantes, o dispositivo possui, a jusante do dispositivo tubular de contacto:

- facultativamente um ou vários pré-absorvedores (absorvedores de ácido sulfúrico fumegante/intermediário),
- uma ou várias etapas de contacto, facultativamente com um absorvedor de ácido sulfúrico fumegante/intermediário,
- um absorvedor final e
- facultativamente uma instalação industrial de purificação dos gases de exaustão.

O dispositivo tubular de contacto pode ser combinado com uma instalação industrial de contacto convencional, de preferência com uma instalação industrial de duplo contacto e pelo menos um absorvedor de ácido sulfúrico fumegante/intermediário, uma etapa de contacto e um absorvedor final. Neste caso, o dispositivo tubular de contacto é instalado a montante da instalação industrial de duplo contacto convencional. No caso de uma concentração muito elevada de entrada de dióxido de enxofre, é preferível instalar um pré-absorvedor a jusante do dispositivo tubular de contacto. O pré-absorvedor, o absorvedor de ácido sulfúrico/intermediário e o absorvedor final removem o  $\text{SO}_3$  produzido da corrente de gás. Os gases, cujas concentrações de entrada em dióxido de enxofre foram reduzidas até 5% a 13% em volume através do processo de acordo com a invenção, podem ser tratados ainda a jusante

da instalação industrial de duplo contacto de acordo com a técnica anterior.

No caso do dispositivo tubular de contacto e a instalação industrial de contacto convencional que compreendem uma ou várias etapas de contacto estarem acopladas, então é útil que o catalisador no dispositivo tubular de contacto possua a mesma composição química das etapas de contacto na instalação industrial de contacto.

De acordo com a invenção, o processo pode ser realizado de acordo com diferentes conceitos em função da concentração de entrada de  $\text{SO}_2$  no gás de partida utilizado e do tipo de instalação industrial utilizada, isto é, uma nova instalação industrial ou um reajuste de uma instalação industrial existente.

No caso dos gases de partida conterem até 5% em volume de dióxido de enxofre, então uma temperatura do catalisador de pentóxido de vanádio na presença ou na ausência de cério de 450°C a 580°C, a qual é vantajosa para a reacção, pode, se necessário, ser mantida através da introdução contínua de calor por meio do circuito indirecto de aquecimento. O trióxido de enxofre é separado do  $\text{SO}_3$  num absorvedor final em conformidade com a técnica anterior. A proporção não reagida de dióxido de enxofre pode ser purificada até atingir os limites de emissão legais necessários num purificador final de gás, v.g., cataliticamente sobre carvão activado húmido ou outro método convencional.

No caso de gases de partida que contêm menos de 5% em volume de dióxido de enxofre, o processo da invenção faz com que seja possível processar dióxido de enxofre num dispositivo tubular de contacto com funcionamento pseudoisotérmico por oxidação em trióxido de enxofre, por

exemplo, utilizando catalisadores convencionais de pentóxido de vanádio na presença ou na ausência de cézio, com uma conversão elevada ( $> 90\%$ ) num dispositivo e, em simultâneo, com uma elevada flexibilidade no que diz respeito às concentrações de entrada de dióxido de enxofre. Uma outra vantagem do processo da invenção é a sua compatibilidade com o meio ambiente. No caso de se utilizar um método de purificação final de gás, então é possível converter virtualmente 100% do  $\text{SO}_2$  em ácido sulfúrico.

No caso de gases de partida que possuem uma concentração em dióxido de enxofre superior a 5% em volume, então o catalisador pode ser mantido a uma temperatura compreendida entre  $420^\circ\text{C}$  e  $600^\circ\text{C}$ , a qual é vantajosa para a reacção, através da remoção contínua de calor por meio do circuito indirecto de arrefecimento. Em comparação com os métodos convencionais, os gases de diluição já não são utilizados mesmo para valores superiores ao limite de 13,5% em volume de  $\text{SO}_2$ . O sobreaquecimento do catalisador é atingido para todas as etapas de contacto por meio de um dimensionamento adequado do dispositivo tubular de contacto com uma potência suficiente de arrefecimento e diluição do catalisador com um material inerte. Uma outra vantagem em comparação com os processos convencionais é, assim, o facto de poderem ser geradas quantidades correspondentemente superiores de ácido sulfúrico para fluxos volumétricos inalterados ao longo da totalidade da instalação industrial de contacto e/ou a capacidade a montante da instalação de produção poder ser aumentada.

No caso dos gases de partida conterem mais de 5% em volume de dióxido de enxofre, então processo da invenção faz com que seja possível, através do dispositivo tubular

de contacto com funcionamento pseudoisotérmico, processar o dióxido de enxofre por oxidação em trióxido de enxofre, por exemplo, utilizando catalisadores convencionais de pentóxido de vanádio na presença ou na ausência de cério com uma conversão elevada ( $> 90\%$ ) num dispositivo e com a vantagem de uma flexibilidade elevada em termos das concentrações de entrada de dióxido de enxofre.

Uma outra vantagem do processo da invenção é obtida no caso da capacidade de uma instalação industrial existente, com funcionamento pelo processo de duplo contacto, ser aumentada no que diz respeito à conversão de dióxido de enxofre, aumentando a concentração de entrada de  $\text{SO}_2$  para um valor significativamente superior a 13,5% em volume.

De acordo com uma variante particular do processo, é possível tratar uma subcorrente através da instalação de um dispositivo tubular de contacto com funcionamento pseudoisotérmico a montante, de modo que uma concentração de  $\text{SO}_2$  inferior a 13% em volume de  $\text{SO}_2$  seja obtida após combinação das duas subcorrentes. O gás pré-tratado pelo processo de acordo com a invenção pode então ser sucessivamente tratado ainda na instalação industrial convencional de duplo contacto.

De acordo com uma outra variante do processo, o dispositivo tubular de contacto pode ser instalado em série a montante de uma instalação industrial convencional de duplo contacto.

De um modo geral, os gases de contacto com um teor em dióxido de enxofre compreendido entre 13,5% e 30% em volume e de preferência entre 15% e 25% em volume, podem ser alimentados ao dispositivo tubular de contacto. No caso de se pretender processar concentrações superiores de  $\text{SO}_2$  de

entrada, tais como entre 30% e 66% em volume, no dispositivo tubular de contacto, então é preferencialmente adicionado ar e/ou oxigénio de qualidade técnica à corrente de alimentação, dependendo da composição do gás à entrada. De um modo geral, neste caso, a proporção entre  $O_2$  e  $SO_2$  no gás de contacto está compreendida entre 0,5 e 1,2 e mais preferencialmente entre 0,7 e 0,9.

No caso do dispositivo tubular de contacto ser instalado a montante da instalação industrial convencional de duplo contacto, então a concentração em  $SO_2$  dos gases de saída do dispositivo no processo é fixada pelo controlo do circuito de arrefecimento, de modo que as condições a jusante as etapas principais de contacto (concentração em  $SO_2 < 13\%$  em volume) sejam satisfeitas. De preferência, os gases são pelo menos parcialmente libertados de trióxido de enxofre num pré-absorvedor em conformidade com a técnica anterior antes de serem alimentados à primeira etapa principal de contacto para nova oxidação de dióxido de enxofre. Neste modo de funcionamento, os contactos principais são normalmente operados de um modo idêntico aos processos convencionais. Uma instalação industrial convencional pode deste modo ser melhorada para se obter uma instalação de produção flexível que possua uma capacidade aumentada e um reduzido investimento de capital.

O processo de acordo com a invenção faz com que seja possível a produção directa de 35% de ácido sulfúrico fumegante e 65% de ácido sulfúrico fumegante com eliminação de uma etapa de destilação e, por meio de condensação parcial, a produção de 100% de ácido sulfúrico fumegante.

### Simulações

Demonstrou-se por meio de um modelo de simulação matemático que modela um tubo individual de um dispositivo tubular de contacto com condições de processo pseudoisotérmicas de acordo com a invenção, que é possível alcançar, de um modo surpreendente, as conversões desejadas superiores a 85% e de preferência superiores a 92% através de um dispositivo tubular de contacto de acordo com a invenção com o processo reivindicado para o intervalo de teores em dióxido de enxofre reivindicado de 0,1% a 66% em volume.

A reacção de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre com um catalisador de  $V_2O_5$  é descrita pela seguinte equação cinética simplificada:

$$R = \frac{k_{10} \cdot e^{\left(\frac{-E_A}{RT} + B_0\right)} \cdot p \cdot y_{SO_2}}{(y_{SO_2} + k_2 \cdot y_{SO_3})} \cdot \left(1 - \frac{Q_R}{K_P}\right).$$

Aqui, o símbolo  $Q_R$  representa o quociente de reacção e o símbolo  $K_P$  representa a constante de equilíbrio da reacção. Esta equação encontra-se descrita, por exemplo, nas seguintes referências ("Rate Equations of Solie-Catalyzed Reactions", Edt. Reiji Mezaki, Hakuai Inoue, University Tokyo Press, 1990, págs. 1-11). Aqui, para as constantes individuais são assumidos os valores seguintes:  $E_A = 92084$  J/mol,  $B_0 = 15,1$  J/mol e  $k_2 = 0,8$ .

O catalisador de  $V_2O_5$  sobre um suporte de  $SiO_2$  de tipo 04-110 da empresa BASF é utilizado como catalisador. Para este catalisador, encontrou-se um valor de  $k_{10} = 1,3E-5$  mol/(g de catalisador s bar).

O tubo individual possuía um diâmetro interno de 60,9 mm e um comprimento de 4 m. Este é carregado com o

catalisador  $V_2O_5$  misturado com o material inerte de suporte do catalisador enquanto material inerte.

### **Simulação 1**

Numa primeira simulação, carregou-se o tubo individual com uma mistura de material inerte e catalisador numa proporção de 72,5:27,5 ( $m^3:m^3$ ). Arrefeceu-se o tubo exterior por meio de ar com uma temperatura de entrada de  $410^\circ\text{C}$  e uma temperatura de saída de  $435^\circ\text{C}$ . Introduziu-se o gás de alimentação que compreende dióxido de enxofre em conjunto com oxigénio, azoto e dióxido de carbono a uma pressão de 1,4 bar no tubo individual; os fluxos de massa específica são de 2,09 g de  $N_2$ /s/kg de catalisador, 1,06 g de  $CO_2$ /s/kg de catalisador, 0,31 g de  $SO_2$ /s/kg de catalisador (4% em volume) e 0,15 g de  $O_2$ /s/kg de catalisador. A temperatura de entrada foi de  $420^\circ\text{C}$ , a temperatura de saída foi de  $436^\circ\text{C}$  e a temperatura máxima foi de  $469^\circ\text{C}$ . A conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre à saída do tubo foi calculada como sendo de 99,7%.

### **Simulação 1a**

Numa outra primeira simulação, carregou-se o tubo individual com uma mistura de material inerte e catalisador numa proporção de 82:18 ( $m^3:m^3$ ). Arrefeceu-se o tubo exterior por meio de ar com uma temperatura de entrada de  $450^\circ\text{C}$ . Introduziu-se o gás de alimentação que compreende dióxido de enxofre em conjunto com oxigénio, azoto e dióxido de carbono a uma pressão de 1,2 bar no tubo individual; os fluxos de massa específica são de 2,10 g de  $N_2$ /s/kg de catalisador, 1,40 g de  $CO_2$ /s/kg de catalisador,

1,12 g de  $\text{SO}_2$ /s/kg de catalisador (12,0% em volume) e 0,74 g de  $\text{O}_2$ /s/kg de catalisador. A temperatura de entrada foi de  $380^\circ\text{C}$ , a temperatura de saída foi de  $480^\circ\text{C}$  e a temperatura máxima foi de  $498^\circ\text{C}$ . A conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre à saída do tubo foi calculada como sendo de 90%.

### **Simulação 2**

Numa segunda simulação, carregou-se o tubo individual com uma mistura de material inerte e catalisador numa proporção de 72,5:27,5 ( $\text{m}^3:\text{m}^3$ ). Arrefeceu-se o tubo exterior por meio de ar com uma temperatura de entrada de  $380^\circ\text{C}$  e uma temperatura de saída de  $478^\circ\text{C}$ . Introduziu-se dióxido de enxofre em conjunto com oxigénio, azoto e dióxido de carbono a uma pressão de 1,4 bar no tubo individual; os fluxos de massa específica são de 1,02 g de  $\text{N}_2$ /s/kg de catalisador, 0,85 g de  $\text{CO}_2$ /s/kg de catalisador, 1,24 g de  $\text{SO}_2$ /s/kg de catalisador (20% em volume) e 0,50 g de  $\text{O}_2$ /s/kg de catalisador. A temperatura de entrada foi de  $400^\circ\text{C}$ , a temperatura de saída foi de  $488^\circ\text{C}$  e a temperatura máxima foi de  $575^\circ\text{C}$ . A conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre à saída do tubo foi calculada como sendo de 98,6%.

### **Simulação 2a**

Numa outra segunda simulação, carregou-se o tubo individual com uma mistura de material inerte e catalisador numa proporção de 64,5,5:35,5,5 ( $\text{m}^3:\text{m}^3$ ). Arrefeceu-se o tubo exterior por meio de ar com uma temperatura de entrada de  $440^\circ\text{C}$ . Introduziu-se dióxido de enxofre em conjunto com oxigénio, azoto e dióxido de carbono a uma pressão de 1,30

bar no tubo individual; os fluxos de massa específica são de 1,82 g de  $\text{N}_2$ /s/kg de catalisador, 1,51 g de  $\text{CO}_2$ /s/kg de catalisador, 1,87 g de  $\text{SO}_2$ /s/kg de catalisador (18% em volume) e 1,05 g de  $\text{O}_2$ /s/kg de catalisador. A temperatura de entrada foi de 410°C, a temperatura de saída foi de 545°C e a temperatura máxima foi de 554°C. A conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre à saída do tubo foi calculada como sendo de 92%.

### **Simulação 3**

Carregou-se o tubo individual com uma mistura de material inerte e catalisador numa proporção de 60:40 ( $\text{m}^3:\text{m}^3$ ). Arrefeceu-se o tubo exterior por meio de ar (temperatura de entrada: 350°C, temperatura de saída: 428°C). Introduziu-se dióxido de enxofre em conjunto com oxigénio e azoto a uma pressão de 1,4 bar no tubo individual; os fluxos de massa específica são de 0,26 g de  $\text{N}_2$ /s/kg de catalisador, 1,71 g de  $\text{SO}_2$ /s/kg de catalisador (50% em volume) e 0,51 g de  $\text{O}_2$ /s/kg de catalisador. A temperatura de entrada foi de 400°C, a temperatura de saída foi de 442°C e a temperatura máxima foi de 575°C. A conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre à saída do tubo foi calculada como sendo de 93,0%.

### **Simulação 3a**

Carregou-se o tubo individual com uma mistura de material inerte e catalisador numa proporção de 50:50 ( $\text{m}^3:\text{m}^3$ ). Arrefeceu-se o tubo exterior por meio de ar (temperatura de entrada: 430°C). Introduziu-se dióxido de enxofre em conjunto com oxigénio e azoto a uma pressão de 1,3 bar no tubo individual; os fluxos de massa específica

são de 1,44 g de  $N_2$ /s/kg de catalisador, 1,81 g de  $SO_2$ /s/kg de catalisador (25% em volume) e 0,94 g de  $O_2$ /s/kg de catalisador. A temperatura de entrada foi de 380°C, a temperatura de saída foi de 555°C e a temperatura máxima foi de 557°C. A conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre à saída do tubo foi calculada como sendo de 82%.

#### **Simulação 4:**

Carregou-se o tubo individual com uma mistura de material inerte e catalisador numa proporção de 50:50 ( $m^3:m^3$ ). Arrefeceu-se o tubo exterior por meio de ar (temperatura de entrada: 425°C). Introduziu-se dióxido de enxofre em conjunto com oxigénio e azoto a uma pressão de 1,38 bar no tubo individual; os fluxos de massa específica são de 2,02 g de  $N_2$ /s/kg de catalisador, 1,62 g de  $SO_2$ /s/kg de catalisador (20% em volume) e 0,94 g de  $O_2$ /s/kg de catalisador. A temperatura de entrada foi de 380°C, a temperatura de saída foi de 551°C e a temperatura máxima foi de 555°C. A conversão de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre à saída do tubo foi calculada como sendo de 87%.

#### **Simulação 5**

As condições limite corresponderam às da simulação 4, com excepção da temperatura de entrada do ar de arrefecimento. Quando a temperatura de entrada do ar de arrefecimento foi fixada em 330°C, obteve-se surpreendentemente uma concentração à saída calculada de  $SO_2$  de 10%. Esta última simulação mostra que a concentração à saída pode ser controlada pelo ajuste dos parâmetros do processo.

Um resultado importante da simulação numérica consiste na determinação das características de construção do dispositivo tubular de contacto, por exemplo, o diâmetro do tubo, o comprimento do tubo, o valor K (abertura entre o tubo interior e o tubo exterior), a construção tubo-em-tubo como arrefecedor co-corrente.

### **Ensaio piloto**

A invenção será agora descrita por meio dos resultados de ensaios piloto de um reactor tubular individual com um arranjo em derivatização, conforme ilustrado na fig. 2, numa instalação industrial de ácido sulfúrico existente e sob condições reais. São apresentados os resultados de 4 ensaios, embora estes não constituam uma restrição ao processo da invenção.

Para este fim, foi desenvolvido um reactor tubular individual que corresponde em termos das suas dimensões e do seu modo de funcionamento a um tubo individual de um dispositivo industrial que possui até diversas centenas de tubos.

A vantagem deste processo consiste na minimização do risco de escalonamento na conversão para a escala industrial.

O componente principal da instalação piloto é o reactor tubular individual com a sua entrada de ar de arrefecimento e o acondicionamento à saída e a zona de reacção arrefecida configurada sob a forma de uma construção tubo-em-tubo. O tubo de reacção interior central (aqui = 63,5 x 2,6 mm) foi carregado ao longo de uma altura de 4 m com um leito de catalisador. Aqui, o SO<sub>2</sub> presente no gás de processo reagiu até uma conversão particular para se

formar  $\text{SO}_3$  com libertação de calor. Arrefeceu-se a construção tubo-em-tubo em co-corrente através da abertura entre tubos ao longo do comprimento de reacção total. Se necessário, é possível introduzir  $\text{SO}_2$  e oxigénio na extremidade de entrada de gás. a temperatura de entrada de gás é ajustável.

A alimentação de gás e o ar de arrefecimento podem ser ajustados em termos de quantidade e também em termos de temperatura de entrada. As medições de análises de gás, de temperatura e de pressão relevantes foram registadas e documentadas por meio de uma unidade de registo de medições central.

No ensaio piloto, foram testados os seguintes parâmetros de processo.

Concentração de entrada de  $\text{SO}_2$  de 10% - 25%

Fluxos volumétricos de gás entre 3 e 14  $\text{Nm}_3/\text{h}$

Temperaturas de entrada de gás de 360°C - 450°C

Temperaturas de entrada de ar de arrefecimento de 350°C - 450°C

Proporção entre  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  de 0,8 a 1,2

Proporção de catalisador no leito de 18% - 50%

Quadro 1

|                                                                                                                                                                                                                                            | Ensaio 1 | Ensaio 2 | Ensaio 3 | Ensaio 4 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|
|                                                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
| <b>Mistura de catalisador</b>                                                                                                                                                                                                              |          |          |          |          |
| <b>no tubo de reacção (Vol.%)</b>                                                                                                                                                                                                          |          |          |          |          |
| Catalisador convencional                                                                                                                                                                                                                   | 18       | 27       | 37,5     | 37,5     |
| Catalisador de cério                                                                                                                                                                                                                       |          | 8,5      | 12,5     | 12,5     |
| Leito inerte                                                                                                                                                                                                                               | 82       | 64,5     | 50       | 50       |
|                                                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
| <b>Entrada de ar do reactor</b>                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
| Caudal volumétrico (Nm <sup>3</sup> /h)                                                                                                                                                                                                    | 5,3      | 12,2     | 11,5     | 12,1     |
| Concentrações:                                                                                                                                                                                                                             |          |          |          |          |
| SO <sub>2</sub> (% em volume)                                                                                                                                                                                                              | 11,8     | 18,3     | 25,0     | 20,0     |
| O <sub>2</sub> (% em volume)                                                                                                                                                                                                               | 15,4     | 20,8     | 26,0     | 18,9     |
| Temperatura de entrada (°C)                                                                                                                                                                                                                | 382      | 409      | 374      | 380      |
| Temperatura máxima <sup>1)</sup> (°C)                                                                                                                                                                                                      | 504      | 499      | 532      | 517      |
|                                                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
|                                                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
| <b>Saída de gás do reactor</b>                                                                                                                                                                                                             |          |          |          |          |
| Concentrações:                                                                                                                                                                                                                             |          |          |          |          |
| SO <sub>2</sub> (% em volume)                                                                                                                                                                                                              | 1,7      | 1,1      | 3,2      | 2,3      |
| O <sub>2</sub> (% em volume)                                                                                                                                                                                                               | 12,5     | 15,7     | 15,7     | 13,5     |
| Temperatura de saída (°C)                                                                                                                                                                                                                  | 500      | 491      | 528      | 513      |
|                                                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
| <b>Arrefecimento com ar</b>                                                                                                                                                                                                                |          |          |          |          |
|                                                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
| Caudal volumétrico (Nm <sup>3</sup> /h)                                                                                                                                                                                                    | 40       | 33       | 30       | 30       |
| Temperatura de entrada (°C)                                                                                                                                                                                                                | 454      | 440      | 426      | 425      |
| Temperatura de saída (°C)                                                                                                                                                                                                                  | 513      | 506      | 547      | 529      |
|                                                                                                                                                                                                                                            |          |          |          |          |
| <b>Conversão de SO<sub>2</sub> (%)</b>                                                                                                                                                                                                     | 85,6     | 94,0     | 87,2     | 88,5     |
| Os 4 pontos de medição de temperatura foram instalados com um intervalo de 1 m entre si ao longo do tubo de reacção com um comprimento de 4 m. A temperatura máxima realmente atingida entre dois pontos de medição foi até 50°C superior. |          |          |          |          |

Conforme apresentado no quadro 1, foi possível confirmar por meio de utilização prática do processo da invenção que é possível produzir uma quantidade significativamente superior de ácido sulfúrico em comparação com a técnica anterior para concentrações em  $\text{SO}_2$  de entrada significativamente superiores às da técnica anterior, uma conversão superior em  $\text{SO}_2$  numa etapa individual e um bom controlo do comportamento da instalação.

**REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO**

*A presente listagem de referências citadas pela requerente é apresentada meramente por razões de conveniência para o leitor. Não faz parte da patente de invenção europeia. Embora se tenha tomado todo o cuidado durante a compilação das referências, não é possível excluir a existência de erros ou omissões, pelos quais o EPO não assume nenhuma responsabilidade.*

**Patentes de invenção citadas na descrição**

- DE 10249782 [0005]
- GB 1504725 A [0006]

**Literatura citada na descrição, para além das patentes de invenção**

- Rate Equations of Solie-Catalyzed Reactions. University Tokyo Press, 1990, 1-11 [0043]

### **REIVINDICAÇÕES**

1. Processo para a oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio num dispositivo de contacto tubular, o qual é um permutador de calor colocado numa posição direita que compreende diversos tubos de parede dupla que possuem um tubo interior e um tubo exterior, sendo o catalisador introduzido nos tubos interiores e sendo a transferência de calor efectuada em torno desses tubos interiores através de um meio que é feito passar em co-corrente através do tubo intermediário constituído por tubos interiores e exteriores, **caracterizado pelo facto de**, consoante a concentração em SO<sub>2</sub> do gás alimentado, ter lugar uma remoção ou introdução contínua de calor em torno dos tubos interiores por meio de um circuito intermediário e em que o catalisador é mantido activo por meio de condições de processo pseudoisotérmicas com introdução ou remoção de energia.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo facto de** a reactividade do catalisador ter sido fixada por mistura com um material inerte numa proporção compreendida entre 1:100 e 100:1.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **caracterizado pelo facto de** o gás de partida possuir um teor em dióxido de enxofre compreendido entre 0,1% e 66% em volume.

4. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** se introduzir ar e/ou oxigénio de qualidade técnica no gás de partida de modo que a proporção em volume entre  $O_2$  e  $SO_2$  no gás esteja compreendida entre 0,5 e 1,2.

5. Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações anteriores, **caracterizado pelo facto de** a remoção de energia ser efectuada por meio de ar e se fixar um coeficiente de transferência de calor compreendido entre 20 e  $80 \text{ W/m}^2\text{K}$  entre o interior do tubo e o meio.

6. Dispositivo para a oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, o qual compreende, pelo menos, um dispositivo tubular de contacto que é um permutador de calor colocado numa posição direita e que compreende diversos tubos de parede dupla que possuem um tubo interior e um tubo exterior, sendo o catalisador introduzido nos tubos interiores e sendo a transferência de calor efectuada em torno desses tubos interiores através de um meio que é feito passar em co-corrente através do tubo intermediário constituído por tubos interiores e exteriores e um absorvedor para a remoção de  $SO_3$ , que está localizado a jusante do dispositivo tubular de contacto.

7. Dispositivo de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado pelo facto de** os tubos de reacção possuírem um diâmetro nominal compreendido entre 25 mm e 150 mm para um comprimento de tubo compreendido entre 1 m e 12 m.

8. Dispositivo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 ou 7, **caracterizado pelo facto de** o catalisador ser misturado com um material inerte para otimizar a remoção de energia.

9. Dispositivo de acordo com uma qualquer das reivindicações 6 a 8, **caracterizado pelo facto de** o calor em torno dos tubos de reacção ser transferido, por exemplo, utilizando ar como meio de arrefecimento e **pelo facto de** a construção em parede dupla tornar possível um valor de transferência de calor de 20 a 80 W/m<sup>2</sup>K entre o tubo interior e o meio de arrefecimento.