

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

(22) Data de pedido: 2007.10.13	(73) Titular(es): BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH 51368 LEVERKUSEN DE
(30) Prioridade(s): 2006.10.31 DE 102006051899	(72) Inventor(es): BERND ERKES MARTIN KÜRTE VERENA HAVERKAMP DE DE DE
(43) Data de publicação do pedido: 2008.10.15	(74) Mandatário: MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA PT
(45) Data e BPI da concessão: 2011.03.30 105/2011	

(54) Epígrafe: **DISPOSITIVO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GASES QUE CONTÊM SO₂ COM OXIGÉNIO**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM PROCESSO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA CONTÍNUA, COMPLETA OU PARCIAL, DE UM GÁS DE PARTIDA QUE CONTÉM 0,1 A 66% EM VOLUME DE DIÓXIDO DE ENXOFRE MAIS OXIGÉNIO, EM QUE O CATALISADOR É MANTIDO ACTIVO COM UM PROCESSO QUASE ISOTÉRMICO COM APLICAÇÃO OU DISSIPACÃO DE ENERGIA. ALÉM DISSO, A PRESENTE INVENÇÃO REFERE-SE A UM DISPOSITIVO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA CONTÍNUA, COMPLETA OU PARCIAL, DE UM GÁS DE PARTIDA QUE CONTÉM DIÓXIDO DE ENXOFRE E OXIGÉNIO, CARACTERIZADO POR PELO MENOS UM APARELHO TUBULAR DE CONTACTO COM UM PERMUTADOR DE CALOR NA VERTICAL CONSTITUÍDO POR PELO MENOS UM TUBO DE CAMISA DUPLA, CONSTITUINDO O RESPECTIVO TUBO INTERNO, PREENCHIDO COM CATALISADOR, UM TUBO DE REACÇÃO, SENDO O CALOR TRANSFERIDO PARA O TUBO DE REACÇÃO EM FLUXO PARALELO E ENCONTRANDO-SE UM ABSORSOR PARA SEPARAÇÃO DO SO₃ INSTALADO A JUSANTE DO APARELHO TUBULAR DE CONTACTO. A REACTIVIDADE DO CATALISADOR É PRÉ-DEFINIDA POR MEIO DA MISTURA COM MATERIAL INERTE. O DISPOSITIVO DE ACORDO COM A PRESENTE INVENÇÃO É ESPECIALMENTE ADEQUADO PARA A EXECUÇÃO DO PROCESSO DE ACORDO COM A PRESENTE INVENÇÃO.

RESUMO**"DISPOSITIVO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GASES QUE CONTÊM SO₂
COM OXIGÉNIO"**

A presente invenção refere-se a um processo de oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém 0,1 a 66% em volume de dióxido de enxofre mais oxigénio, em que o catalisador é mantido activo com um processo quase isotérmico com aplicação ou dissipação de energia. Além disso, a presente invenção refere-se a um dispositivo de oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, caracterizado por pelo menos um aparelho tubular de contacto com um permutador de calor na vertical constituído por pelo menos um tubo de camisa dupla, constituindo o respectivo tubo interno, preenchido com catalisador, um tubo de reacção, sendo o calor transferido para o tubo de reacção em fluxo paralelo e encontrando-se um absorsor para separação do SO₃ instalado a jusante do aparelho tubular de contacto. A reactividade do catalisador é pré-definida por meio da mistura com material inerte. O dispositivo de acordo com a presente invenção é especialmente adequado para a execução do processo de acordo com a presente invenção.

DESCRIÇÃO

"DISPOSITIVO DE OXIDAÇÃO CATALÍTICA DE GASES QUE CONTÊM SO₂ COM OXIGÉNIO"

A presente invenção refere-se a um dispositivo que inclui pelo menos um aparelho tubular de contacto, ligado a uma ou várias fases de contacto e um ou vários absorsores, sendo o aparelho tubular de contacto um permutador de calor vertical, constituído por vários tubos com camisa dupla com um tubo interno e um tubo externo, preenchendo-se o tubo interno com catalisador e efectuando-se a transferência térmica neste tubo interno através de um meio introduzido em fluxo paralelo no espaço entre o tubo interno e o tubo externo. A presente invenção refere-se ainda à utilização do dispositivo de acordo com a presente invenção para oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio.

No estado da técnica utiliza-se habitualmente ácido sulfúrico à escala industrial, segundo o processo designado de contacto, num reactor constituído por fases de contacto com um ou vários catalisadores (descrito em, por exemplo Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry). A oxidação de $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ é efectuada habitualmente por via catalítica, por exemplo num catalisador de pentóxido de vanádio com ou sem cério a uma temperatura $T = 380^\circ\text{C}$ a 650°C . Também se conhece que a $T < 340^\circ\text{C} - 380^\circ\text{C}$ o catalisador não atinge a temperatura de ignição necessária e que a $T > 630^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$ fica irreversivelmente

danificado. Sabe-se também que acima de um teor de SO_2 de 13,5% em volume, numa fase de contacto clássica, a reacção é tão exotérmica que se formam no catalisador os chamados Hot-Spots, danificando-o definitivamente. Para satisfazer as exigências do catalisador, as unidades segundo o estado da técnica funcionam a $T < 640^\circ\text{C}$ com teores de $\text{SO}_2 < 13,5$ Vol.% no gás de partida para prevenir os danos irreversíveis do catalisador. Além disso, para assegurar que o funcionamento do catalisador segundo um processo adiabático, segundo o estado da técnica, a temperatura de entrada do gás de partida deve situar-se a $T > 380^\circ\text{C}$ e o teor de SO_2 a $>$ cerca de 5 Vol.%.

Foi proposta a oxidação catalítica dos gases de partida com $\text{SO}_2 > 13,5$ Vol.%, por exemplo diluindo o gás de partida antes da aplicação no catalisador com ar e fazendo passar volumes de gás proporcionais pela unidade. Especialmente no caso da aplicação de gases de exaustão pirometalúrgicos, como os gases ricos em dióxido de enxofre com teores de SO_2 entre 20 e 66% em volume seria necessário um factor de diluição muito elevado, acarretando em consequência custos desproporcionadamente elevados.

A DE-OS 2026818 descreve um processo de diluição dos gases de partida antes da entrada na primeira fase de contacto com SO_3 extraído de oleum e ar de diluição adicional até uma concentração de SO_2 entre 10 e 20% em peso. Neste caso é desvantajoso o peso economicamente desvantajoso e o reduzido rendimento em SO_2 específico na primeira fase de contacto.

A DE-10249782 descreve um processo para a preparação de ácido sulfúrico à base de gases de partida concentrados SO_2

> 13,5% em volume num reactor com várias fases de contacto, que pode ser executado com quantidades relativamente pequenas de ar de diluição. A diluição na primeira fase de contacto é alcançada por meio da reintrodução de um fluxo de gás parcialmente oxidado. De uma das fases de contacto que antecede a última fase de contacto principal é recolhido um fluxo parcial do gás que contém o SO_2/SO_3 . Este fluxo parcial é misturado com o gás de contacto (teor de SO_2 superior a 13% em volume), transformando-o em gás de contacto, de forma que o teor de SO_2 seja <13% em volume (para garantir a prevenção do sobreaquecimento do catalisador) podendo ser introduzido na primeira fase de contacto. Deste modo efectua-se um deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reacção $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ no sentido do educto, prevenindo-se um sobreaquecimento do catalisador. Constitui uma desvantagem, no caso deste processo, o elevado custo da aparelhagem.

A GB1504725A divulga um dispositivo e um processo para a preparação de trióxido de enxofre a partir de dióxido de enxofre tecnicamente puro e oxigénio técnico num permutador de calor tubular. Na descrição (página 2, linha 17) indica-se que o permutador de calor possui uma camisa exterior, na qual se introduz o meio de transferência térmica, e um tubo interno, preenchido com catalisador, para o qual se pode transmitir o calor ou do qual se pode dissipar o calor por meio do meio de transferência de calor. A GB 1504725A divulga que o permutador de calor pode abranger mais do que um tubo de reacção, contudo não se divulga como constituir um permutador de calor com vários tubos de reacção. Além disso não é divulgado é que medida o conceito do reactor descrito pode ser associado a unidades de contacto já

existentes a fim de expandir a capacidade das unidades existentes para gases de partida com maiores concentrações de SO_2 .

Especialmente em processos metalúrgicos e os efluentes gasosos resultantes destes, mas também para ampliação da capacidade de unidades de produção de enxofre já existentes com combustão de enxofre existe a necessidade de um processo económico para o tratamento dos gases de partida com concentrações de $\text{SO}_2 > 13,5\%$ em volume mantendo os fluxos de volume e consequentemente a hidráulica.

Em numerosos processos em que são aplicados os compostos de enxofre falta ainda um processo económico e ecológico para o tratamento de gases de partida com $\text{SO}_2 < 5\%$ em volume, mesmo com concentrações muito variáveis.

O objectivo consiste então em proporcionar, por um lado uma preparação económica de ácido sulfúrico para gases de partida concentrados com teores de dióxido de enxofre $> 13,5\%$ em volume, por outro lado em apresentar um processo ecologicamente económico para efluentes gasosos com dióxido de enxofre ($\text{SO}_2 < 5\%$ em volume) oriundos de diversos processos químicos.

Este objectivo foi atingido por meio de um dispositivo de acordo com a reivindicação 1. Um primeiro objecto da presente invenção consiste, assim, num dispositivo que inclui pelo menos um aparelho tubular de contacto, ligado a uma ou várias fases de contacto e um ou vários absorsores, sendo o aparelho tubular de contacto um permutador de calor vertical, constituído por vários tubos com camisa dupla com um tubo interno e um tubo externo, preenchendo-se o tubo interno com catalisador e efectuando-se a transferência

térmica neste tubo interno através de um meio introduzido em fluxo paralelo no espaço entre o tubo interno e o tubo externo. Um outro objecto da presente invenção consiste na utilização do dispositivo mencionado para oxidação catalítica contínua, completa ou parcial de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, caracterizada por o catalisador ser mantido activo nos tubos internos com um controlo isotérmico do processo, com aplicação ou dissipação de energia.

Com a presente invenção, este objecto foi atingido por meio de um controlo quase isotérmico do processo, com aplicação ou dissipação de energia, de preferência por meio de um circuito intermédio e emprego de um aparelho tubular de contacto. Para gases de partida com $\text{SO}_2 >$ cerca de 5% em volume, o calor da reacção formado é dissipado através de um circuito intermédio continuamente, estabelecendo-se um controlo quase isotérmico do processo no catalisador, com aplicação de um catalisador de pentóxido de vanádio com ou sem cézio, de preferência a uma temperatura entre $T = 420$ °C e 600 °C e para os gases de partida com $\text{SO}_2 <$ cerca de 5% em volume pode ser introduzido no circuito intermédio calor suficiente para se estabelecer igualmente um controlo isotérmico do processo no catalisador, com aplicação de um catalisador de pentóxido de vanádio, de preferência entre $T = 420$ °C bis 600 °C.

O processo de acordo com a presente invenção possibilita surpreendentemente a conversão de gases de partida com um teor de $0,1 < \text{SO}_2 < 66\%$ em volume, pelo menos parcialmente por meio de oxidação com oxigénio no catalisador em trióxido de enxofre.

O aparelho tubular de contacto consiste num permutador de calor vertical, constituído por vários tubos de dupla camisa, que possuem um tubo interno e um tubo externo, preenchendo-se o tubo interno com o catalisador e realizando-se a transferência térmica para este tubo interno/tubo de reacção através de um meio refrigerante inserido em fluxo paralelo no espaço intermédio entre o tubo interno e o externo.

De preferência, a aplicação ou dissipação de energia é efectuada através de um circuito intermédio.

O intervalo térmico definido para o processo e em especial a temperatura máxima é estabelecido dentro de limites fixos relativamente à concentração de dióxido de enxofre, fundamentalmente durante a fase de projecto. Os parâmetros essenciais são a temperatura de entrada do gás, a velocidade do gás, diluição do catalisador, geometria dos tubos e a potência refrigerante.

As condições no circuito intermédio são habitualmente definidas de forma que o catalisador nunca ultrapasse o valor limite prejudicial de 640 °C no caso da utilização do catalisador de vanádio com ou sem cério. De preferência, as condições são definidas de modo a que o perfil térmico seja definido conforme o comprimento do tubo, de forma que a temperatura de entrada se situem a 380 °C a 450 °C, de preferência entre 400 °C a 450 °C, a temperatura de saída se situe entre 430 °C e 500 °C e a temperatura não ultrapasse 580 °C. Numa forma de realização preferida utiliza-se um catalisador de pentóxido de vanádio dopado com cério, com 5-10%, de preferência 6-8%, de modo especialmente preferido com 7,5% de cério para temperaturas

de entrada do gás baixas entre 360-450 °C, de preferência 370-450 °C, com especial preferência 380-450 °C.

Preferencialmente, o aparelho tubular de contacto possui tubos de reacção com um diâmetro nominal de 25 mm a 150 mm, de preferência 50 mm a 80 mm e comprimentos de 1 m a 12 m, de preferência 2 m a 6 m.

Habitualmente, o catalisador consiste num metal ou derivados metálicos cataliticamente activos aplicados ou com promotores num material de suporte do catalisador. Por exemplo, o catalisador V_2SO_5 pode ser suportado em sais de potássio e de sódio sobre SiO_2 .

Para melhorar o perfil térmico através da altura de despejo do catalisador, numa forma de realização especial o catalisador é misturado com um material inerte termicamente resistente, em especial o material de suporte do catalisador puro, como por exemplo vidro, SiO_2 , Al_2O_3 ou outros óxidos vulgares, cerâmica, gel de sílica ou zeolite, de preferência vidro e cerâmica.

Habitualmente, a reactividade do catalisador utilizado é pré-definida por meio da mistura com o material inerte numa proporção de 1:100 a 100:1. Preferencialmente, o material inerte e o catalisador são misturados em proporções de 90:10 a 40:60, com especial preferência 80:20 a 40:60.

Nos tubos de reacção, conforme a concentração de SO_2 do gás de entrada, efectua-se uma aplicação ou dissipação de calor contínua.

Uma vez que graças à cinética se estabelece uma temperatura máxima através do comprimento do tubo,

dependente da quantidade de gás, temperatura de entrada do gás, concentração de entrada do SO_2 , a estrutura descrita do aparelho, tal como o comprimento, diâmetro do tubo, grau de diluição do catalisador, influxo no tubo, a dissipação térmica reveste-se de especial significado.

A passagem do meio refrigerante pode ser efectuada em fluxo cruzado, contracorrente ou fluxo paralelo. Devido à exotermia da reacção, a forma de realização preferida é o fluxo paralelo. Oferece claras vantagens relativamente à prevenção com segurança de sobreaquecimentos localizados no catalisador e relativamente ao fluxo de massa do meio refrigerante introduzido no circuito.

Fundamentalmente, podem ser apontados como meio refrigerante para a aplicação e/ou dissipação térmica pelo circuito intermédio: Óleos de permuta térmica, soluções salinas, vapor, gases e ar. Por razões económicas utiliza-se ar como meio. No caso da utilização de ar como meio refrigerante preferido, a dupla camisa é constituída de forma a que os parâmetros operacionais e pares de tubos seleccionados (tubo interno e tubo externo) definam um índice de transferência térmica (valor alfa) de 20 a 80 $\text{W/m}^2\text{K}$, de preferência 40 a 70 $\text{W/m}^2\text{K}$.

Numa forma de realização especial do dispositivo de acordo com a presente invenção, a t no aparelho tubular de contacto é definida com um circuito refrigerante e/ou de aquecimento operado indirectamente, constituído por um refrigerador, ventilador ou bomba e/ou aquecedor.

O calor dissipado pelo circuito refrigerante a um nível térmico entre 220 °C a 550 °C, de preferência entre 300 °C a 450 °C, pode ser passado através de um permutador de

calor, de preferência como vapor de baixa pressão para outras aplicações industriais.

Numa forma de realização do dispositivo de acordo com a presente invenção foram ligados em série ou em paralelo vários aparelhos tubulares de contacto.

Noutras formas de realização, ligado ao aparelho tubular de contacto, o dispositivo possui:

- Opcionalmente um ou dois pré-absorsores (Oleum/absorisor intermédio),
- Uma ou várias fases de contacto, opcionalmente com um Oleum/absorisor intermédio
- Um absorisor final
- Opcionalmente uma estação de tratamento de efluentes gasosos

O aparelho tubular de contacto pode ser combinado com uma unidade de contacto, de preferência com uma unidade de duplo contacto e pelo menos um Oleum/absorisor intermédio, uma fase de contacto e um absorisor final. Neste caso, o aparelho tubular de contacto encontra-se ligado à unidade de duplo contacto clássica. Para concentrações iniciais de dióxido de enxofre encontra-se preferencialmente um pré-absorisor ligado ao aparelho tubular de contacto. O pré-absorisor, Oleum/absorisor intermédio e absorisor final removem do fluxo gasoso o SO_3 produzido. Os gases com concentrações iniciais de dióxido de enxofre reduzidas para 5 a 13% em volume com auxílio do processo de acordo com a presente invenção podem ser processados na unidade de duplo contacto de acordo com o estado da técnica.

No caso de se ligarem aparelhos tubulares de contacto e uma unidade de contacto clássica com uma ou várias fases de contacto, utiliza-se logicamente no aparelho tubular de contacto relativamente à composição química o mesmo catalisador utilizado nas fases de contacto da unidade de contacto.

De acordo com a presente invenção, o processo pode ser executado em conceitos diferentes em unidades novas ou unidades já existentes convertidas dependendo da concentração de SO_2 subjacente no gás de partida e do tipo de unidade necessária.

No caso de gases de partida com até 5% em volume de dióxido de enxofre, o catalisador de pentóxido de vanádio, com ou sem cério, pode ser mantido, se necessário, por meio de aplicação contínua de calor através de um circuito de aquecimento indirecto a uma temperatura favorável para a reacção entre 450 °C e 580 °C. O SO_3 formado é libertado do trióxido de enxofre num absorvador final de acordo com o estado da técnica. A fracção de dióxido de enxofre que não reagiu pode ser submetida a uma purificação final num lavador final, por exemplo por via catalítica em carbono activado húmido ou outros processos correntes até alcançar o limite de emissão legal.

No caso de gases de partida com menos de 5% em volume de dióxido de enxofre, o processo de acordo com a presente invenção permite um processamento num aparelho tubular de contacto com funcionamento quase isotérmico, de dióxido de enxofre por meio de oxidação a trióxido de enxofre, empregando catalisadores de pentóxido de vanádio com ou sem cério, com um elevado rendimento (>90%) num dispositivo,

simultaneamente com elevada flexibilidade relativamente às concentrações iniciais de dióxido de enxofre. Uma outra grande vantagem do processo de acordo com a presente invenção reside na sua compatibilidade ecológica. No caso da utilização de um processo de tratamento de efluentes gasosos adequado, é possível converter o SO_2 em ácido sulfúrico quase a 100%.

No caso de gases de partida com uma concentração de dióxido de enxofre superior a 5% em volume, o catalisador pode ser mantido a uma temperatura adequada para a reacção, entre 420 °C e 600 °C, por meio de dissipação contínua de calor através do circuito refrigerante. Comparativamente com os processos correntes, não são utilizados gases de diluição mesmo acima do limite de SO_2 de 13,5% em volume.

Um sobreaquecimento do catalisador, em todos os estados de funcionamento é atingido com segurança graças ao dimensionamento do aparelho tubular de contacto uma refrigeração suficiente e diluição do catalisador com material inerte. Relativamente aos processos habituais, existe ainda uma vantagem adicional na possibilidade de gerar quantidades igualmente grandes de ácido sulfúrico ou permitir aumentar a capacidade da unidade de produção a montante com fluxos volumétricos inalterados, através de toda a unidade de contacto.

No caso de gases de partida com mais de 5% em volume de dióxido de enxofre, o processo de acordo com a presente invenção permite um processamento num aparelho tubular de contacto com funcionamento quase isotérmico, de dióxido de enxofre por meio de oxidação a trióxido de enxofre, empregando por exemplo catalisadores de pentóxido de

vanádio convencionais, com ou sem cério, com um elevado rendimento (>90%) num dispositivo, com a vantagem de uma elevada flexibilidade relativamente às concentrações iniciais de dióxido de enxofre.

Existe, assim, uma outra vantagem do processo de acordo com a presente invenção caso se pretenda que uma unidade já existente segundo o processo de duplo contacto, aumente a conversão de dióxido de enxofre para mais de 13,5% em volume mediante aumento da concentração de entrada de SO₂.

Numa forma de realização especial de realização, é possível tratar um fluxo parcial por meio de ligação a montante de um aparelho tubular de contacto com funcionamento quase isotérmico de forma que se forme uma concentração de SO₂ inferior a 13% em volume de SO₂ depois da purificação repetida de ambos os fluxos parciais (Ligação *Bypass*, fig. 2). O gás pré-tratado pelo processo de acordo com a presente invenção pode ser tratado de forma mais completa nas unidades de duplo contacto clássicas.

Numa outra forma de realização doo processo, é possível ligar em série um aparelho tubular de contacto a uma unidade de duplo contacto convencional (isto é sem *bypass*, como representado por exemplo na fig. 3).

Habitualmente é possível introduzir gases de contacto com um teor de dióxido de enxofre entre 13,5 e 30% em volume, de preferência entre 15 e 25% em volume no aparelho tubular de contacto. No caso do processamento de concentrações iniciais de SO₂ superiores, por exemplo 30 a 66% em volume no aparelho tubular de contacto, acrescenta-se no início, de preferência ao fluxo inicial, ar e/ou oxigénio técnico conforme a composição gasosa. Assim, a

proporção habitual de O_2 para SO_2 no gás de contacto situa-se entre 0,5 e 1,2 e mais preferivelmente entre 0,7 e 0,9.

Caso o aparelho tubular de contacto estiver ligado a uma unidade de duplo contacto, o processo é efectuado por meio de regulação do valor nominal do circuito refrigerante, de forma a que os gases que saiem do aparelho possuam uma concentração de SO_2 determinada que satisfaça as condições das fases de contacto principais a jusante (concentração de SO_2 <13% em volume). De preferência, os gases são, assim, libertados do trióxido de enxofre pelo menos parcialmente num pré-absorção de acordo com o estado da técnica antes de serem transferidos para a primeira fase de contacto para prosseguir a oxidação do dióxido de enxofre. Nesta execução do processo, os contactos principais funcionam habitualmente como nos processos habituais. Assim, uma unidade convencional pode ser aperfeiçoada transformando-se numa unidade de produção com maior capacidade e reduzidos encargos de investimento.

A invenção permite a produção directa de Oleum 35% e Oleum 65% prescindindo de uma fase de destilação e com condensação parcial a preparação de Oleum 100%.

Através dos exemplos de realização e diagramas anexos esclarece-se a invenção de forma mais detalhada. A invenção é resumida mediante várias descrições e/ou especificidades representadas graficamente, sem que estas constituam qualquer limitação.

Figuras:

A fig 1 representa o esquema de um processo de acordo com o estado da técnica, segundo o qual é libertado um gás que contém 5 a 13% em volume de SO_2 através de uma fase de contacto principal, absorção intermédia, segunda fase de contacto principal e absorção final seguinte por uma chaminé.

A fig. 2 mostra uma unidade de realização do processo de acordo com a presente invenção no caso de um gás que contém 13 a 30% em volume de SO_2 por meio de conversão parcial em aparelho tubular de contacto e pré-absorção posterior eventual, bem como mistura subsequente com o gás residual até atingir um fluxo volumétrico com uma concentração mista de SO_2 <13% em volume para processamento posterior de um gás residual numa unidade de contacto principal (exemplo 1).

A fig. 3 mostra uma unidade de realização do processo de acordo com a presente invenção no caso de um gás com muito mais do que 13% em volume de SO_2 , com especial preferência para um intervalo de 30 a 66% em volume de SO_2 , com aparelhos tubulares de contacto eventualmente com ar ou oxigénio adicional e subsequente pré-absorção para o processamento posterior de um gás residual <13% em volume de SO_2 numa unidade de contacto principal (exemplo 2).

A fig. 4 mostra uma unidade para a realização do processo de acordo com a presente invenção, no qual se insere um gás com 5-30% em volume de SO_2 através de um aparelho tubular de contacto, um Oleum/absorção intermédia, contacto principal e depois da absorção final é libertado por uma chaminé.

A fig. 5 mostra uma unidade para a realização do processo de acordo com a presente invenção, no qual um gás com <5% em volume de SO₂ é submetido a uma purificação final através de um aparelho tubular de contacto, um absorsor final seguido de um lavador e é libertado por uma chaminé.

Lista de referências:

- 1 Secador
- 2 Pré-aquecedor
- 3 Primeiro contacto principal
- 4 Segundo contacto principal
- 5 Oleum/absorsor intermédio
- 6 Absorsor final
- 7 Chaminé
- 8 Aparelho tubular de contacto (funcionamento quase isotérmico - QIK)
- 9 Aquecedor
- 10 Refrigerador
- 11 Ventilador / Bomba
- 12 Válvula reguladora
- 13 Pré-absorsor
- 14 Lavador de efluentes gasosos
- a Tubagem de gás no início do processo
- b Tubagem de ar para diluição
- c Tubagem de gás para primeiro contacto principal

- d Tubagem de oxigénio (técnico)
- e Tubagem de gás para Oleum/absorsor intermédio
- f Tubagem de gás para segundo contacto principal
- g Tubagem de gás para absorsor final
- h Tubagem de gás para a chaminé
- i Tubagem de gás para aparelho tubular de contacto
- j Tubagem de gás para lavador de efluentes gasosos
- k Circuito refrigerante/de aquecimento
- l Tubagem de gás para o pré-absorsor
- m Tubagem de gás do aparelho tubular de contacto até ao ponto de mistura
- n Tubagem de gás no *bypass* do aparelho tubular de contacto até ao ponto de mistura

Na fig. 1 encontra-se representada uma unidade segundo o processo de duplo contacto para a preparação de ácido sulfúrico de acordo com o estado da técnica (ver também Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry).

Consiste num secador de gás 1, um pré-aquecedor de gás 2, um primeiro contacto principal 3 com até três grupos catalíticos, um oleum/absorsor intermédio 5, um segundo contacto principal 4 com até dois grupos catalíticos e um absorsor final 6.

O efluente gasoso é eliminado para o ambiente pela chaminé 7.

A reacção de $\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$ em SO_3 nos catalisadores empregues, habitualmente à base de pentóxido de vanádio com ou sem cézio, é exotérmica, pelo que são incluídos entre

cada grupo catalítico permutadores de calor (não representados nas figuras) que arrefecem os gases de processados de saída até à temperatura de entrada necessária para as fases do processo seguintes.

Os gases de exaustão com menos de 13,5% em volume de SO_2 são conduzidos através da tubagem a e, antes da entrada no secador de gás 1, são diluídos com ar introduzido pela tubagem b relativamente à concentração de SO_2 até <13% em volume de SO_2 . A mistura gasosa seca é depois pré-aquecida no aquecedor de gás 2 até à temperatura de entrada necessária no primeiro grupo catalisador e passa pela tubagem c para o primeiro contacto principal 3, no qual decorre a reacção exotérmica de oxidação em até três grupos catalisadores sucessivos com refrigeração intercalada. O gás de saída passa pela tubagem e até um oleum/absorção intermédio 5. Neste, a maior parte do trióxido de enxofre formado no primeiro contacto principal 3 com as fracções de água é absorvida no circuito de recirculação do oleum/absorção intermédio 5, com formação de ácido sulfúrico. O gás é depois transferido pela tubagem f para o segundo contacto principal 4, no qual decorre a reacção exotérmica de oxidação em até dois grupos catalíticos sucessivos. Seguidamente, o gás é introduzido no absorção final 6 pela tubagem g, no qual é absorvido o trióxido de enxofre residual formado com formação de ácido sulfúrico.

Pela tubagem h, o efluente gasoso passa pela chaminé 7 e sai da unidade. O ácido sulfúrico gerado no oleum/absorção intermédio 5 e absorção final 6 é eliminado da unidade.

Exemplos: Exemplo 1:

A fig. 2 representa um primeiro exemplo de realização do processo de acordo com a presente invenção de tratamento parcial de gases de exaustão com mais de 13,5% em volume de dióxido de enxofre com ajuda de uma ligação *bypass*. Além dos elementos da unidade da fig. 1, na presente realização está prevista um fraccionamento do gás após um secador de gás 1. Um fluxo parcial é introduzido pelo aparelho tubular de contacto (QIK) 8, enquanto o fluxo gasoso residual restante é introduzido de forma controlada pela válvula de alimentação 12 para ajuste da concentração de dióxido de enxofre para $< 13\%$ em volume antes da entrada no primeiro contacto principal 3, no ponto de mistura da tubagem de gás c. O aparelho tubular de contacto (QIK) 8 é constituído por um circuito refrigerante e/ou de aquecimento operado indirectamente, constituído pelo refrigerador 10, ventilador ou bomba 11 e/ou aquecedor 9.

O gás de partida com 13 a 30% em volume de SO_2 , de preferência entre 15 e 25% em volume de SO_2 é introduzido pela tubagem a e sofre o ajuste da proporção SO_2/O_2 necessária para a oxidação completa do SO_2 em SO_3 antes da entrada no secador de gás 1, se necessário, com ar introduzido pela tubagem b ou oxigénio técnico pela tubagem d.

A mistura gasosa seca é depois pré-aquecida no pré-aquecedor 2 até à temperatura de entrada no primeiro grupo catalítico do contacto principal 3 e do aparelho tubular de contacto (QIK) 8 e é introduzida em fluxo parcial pela tubagem i no aparelho tubular de contacto (QIK) 8. A tubagem de gás é ajustada através da válvula de alimentação 12, de forma a que a mistura do gás que sai do aparelho tubular de contacto (QIK) 8 pela tubagem m juntamente os

gases introduzidos no *bypass*, pela tubagem n, no ponto de mistura na tubagem c atinjam uma concentração de dióxido de enxofre de <13% em volume antes que estes gases sejam introduzidos na primeira fase de contacto 3. A partir deste ponto, prossegue-se o processamento do gás tal como descrito na fig. 1, nos elementos da unidade seguintes, segundo o estado da técnica.

O aparelho tubular de contacto (GIK) 8 está equipado com um circuito refrigerante 10 e/ou um circuito de aquecimento 11 e funciona ajustando a temperatura do catalisador a um nível ideal para a reacção exotérmica de oxidação. No caso da utilização de um catalisador de pentóxido de vanádio, esta temperatura situa-se a cerca de 420 °C até, no máximo, 640 °C. Conforme as condições de entrada do aparelho tubular de contacto (QIK) 8 na tubagem i (fluxo volumétrico, teor de dióxido de enxofre e temperatura de entrada) detectadas, as condições no circuito refrigerante são adaptadas de forma a que o catalisador não ultrapasse em ponto algum o valor máximo prejudicial de 640 °C. De preferência, as condições são definidas de modo a que o perfil térmico seja definido conforme o comprimento do tubo, de forma que a temperatura de entrada se situe a 420 °C, a temperatura de saída se situe a 430 °C e a temperatura não ultrapasse 580 °C.

Até uma concentração de entrada de cerca de 8% em volume de SO₂, a quantidade total de gás passa directamente para o contacto principal 3, enquanto o aparelho tubular de contacto (QIK) 8 se encontra em estado de espera a quente.

O calor dissipado pelo circuito refrigerante a um nível térmico entre 220 °C a 550 °C, de preferência entre 350 °C

a 450 °C, pode ser passado através de um permutador de calor 10, de preferência como vapor de baixa pressão para outras aplicações industriais.

O aquecedor neste exemplo de concretização tem a vantagem de permitir alcançar uma conversão claramente >92% em estados operacionais de arranque e transição, com concentrações de dióxido de enxofre <5% em volume, no procedimento com *bypass* exclusivo, mantendo sempre a temperatura do catalisador a cerca de 450 °C e alcançando com estes estados operacionais uma enorme melhoria da degradação ambiental a custos reduzidos. Uma outra vantagem deste exemplo de realização, comparativamente com o estado da técnica tal como representado na fig. 1 reside na possibilidade de processar mais do dobro de dióxido de enxofre em ácido sulfúrico sem alteração do fluxo volumétrico de gás, tendo como consequência positiva de a capacidade do processo a montante (por exemplo metalurgia) poder ser aumentada em mais de 50% conservando as instalações existentes. Simultaneamente, com as condições operacionais iniciais e transitórias é possível introduzir uma enorme melhoria em termos ambientais. Os custos do equipamento de acordo com a presente invenção incluem apenas a instalação do aparelho tubular de contacto (QIK) 8, incluindo os circuitos de refrigeração indirectos correspondentes. Estes custos são claramente inferiores aos custos de uma unidade nova com uma capacidade equivalente de acordo com o estado da técnica. Uma outra vantagem reside na diminuição dos custos operacionais graças ao aumento da quantidade de ácido sulfúrico produzido e à extracção da energia térmica obtida. No caso de projectos de reformulação de instalações, o sistema em *bypass* tem

ainda uma outra vantagem. A unidade existente pode continuar sempre a funcionar autonomamente o tempo de montagem (reconversão) está limitado a poucos dias.

Exemplo 2:

Ao contrário da unidade do processo de acordo com a presente invenção, descrita na fig. 2, a fig. 3 mostra a ligação do aparelho tubular de contacto (QIK) 8 em série. Inclui ainda um pré-absorção 13. O gás no secador de gás 1 é introduzido na totalidade no aparelho tubular de contacto (QIK) 8 após o pré-aquecimento num pré-aquecedor de gás 2. Prescinde-se da válvula de alimentação 12 e do *bypass*. Esta variante de realização tem vantagens para gases de exaustão com concentrações de entrada de SO_2 muito elevadas, entre 13 e 66% em volume de SO_2 . O trióxido de enxofre formado no aparelho tubular de contacto (QIK) 8 é absorvido com as fracções de água no circuito de recirculação do pré-absorção 13, com formação de ácido sulfúrico. O gás é depois conduzido pela tubagem c para o primeiro contacto principal 3.

Para concentrações de entrada de dióxido de enxofre muito elevadas deve ser adicionado oxigénio técnico de acordo com as realizações da fig. 1. Para o controlo do processo instala-se um sistema de medição do dióxido de enxofre depois do aparelho tubular de contacto (QIK) 8, com o qual se define antecipadamente a temperatura de referência no circuito refrigerante do aparelho tubular de contacto, assegurando o processo reaccional à saída do aparelho uma concentração de dióxido de enxofre de 5% em volume a 13,5% em volume, de preferência 8% em volume a 12% em volume.

As vantagens desta variante de realização para as unidades existentes consistem, especialmente mas não exclusivamente, na redução dos custos operacionais mediante o aumento da capacidade da unidade de produção a montante com custos de investimento mínimos e produção de maiores quantidades de ácido sulfúrico e vapor de baixa pressão. Adicionalmente, esta forma de realização proporciona, graças à elevada concentração de SO_3 depois do aparelho tubular de contacto (QIK) 8, à entrada do pré-absorção 13 a possibilidade de uma preparação directa de oleum com um elevado teor ($>35\%$) de SO_3 livre. Nas unidades segundo o estado da técnica, este aumento só é possível com unidades adicionais dispendiosas.

Exemplo 3:

Ao contrário da unidade do processo de acordo com a presente invenção, descrita no exemplo de realização 2 (fig. 3), a fig. 4 mostra a ligação do aparelho tubular de contacto (QIK) 8 em série sem pré-absorção 13 e primeiro contacto principal 3. O gás no secador de gás 1 é introduzido na totalidade no aparelho tubular de contacto (QIK) 8 após o pré-aquecimento num pré-aquecedor de gás 2. O gás é depois conduzido pela tubagem do gás até ao oleum/absorção intermédio. A regulação da concentração de dióxido de enxofre depois do aparelho tubular de contacto (QIK) 8 é efectuada como descrito no exemplo de realização da fig. 3.

Esta variante de realização tem vantagens para gases de exaustão com concentrações de dióxido de enxofre do gás de partida entre 5 e 30% em volume de SO_2 . As vantagens desta variante de realização residem na grande flexibilidade

relativamente à concentração de entrada de dióxido de enxofre e os custos operacionais reduzidos com concentrações iniciais específicas elevadas com custos de investimento relativamente reduzidos, grande produção de ácido sulfúrico e quantidade de energia térmica reutilizável (por exemplo vapor de baixa pressão).

Exemplo 4:

Ao contrário da unidade do processo de acordo com a presente invenção, descrita no exemplo de realização 3 (fig 4), a fig. 5 mostra a ligação do aparelho tubular de contacto (QIK) 8 em série sem oleum/pré-absorção 5 e segundo contacto principal 4. O gás no secador de gás 1 é introduzido na totalidade no aparelho tubular de contacto (QIK) 8 após o pré-aquecimento num pré-aquecedor de gás 2. O gás é depois conduzido pela tubagem do gás até ao absorção final 6. Pela tubagem j, o gás chega depois à unidade de lavagem 14 para purificação final antes de ser libertado pela tubagem h e chaminé 7 para o ambiente.

Esta variante de realização tem vantagens especialmente para gases de exaustão com concentrações de dióxido de enxofre do gás de partida inferiores a 5% em volume de SO_2 . A vantagem desta variante de realização reside na possibilidade conferida pelo processo de acordo com a presente invenção em conseguir a oxidação a trióxido de enxofre, empregando por exemplo catalisadores de pentóxido de vanádio convencionais, com ou sem cério, com um elevado rendimento (>90%) mesmo para gases de exaustão com concentrações reduzidas de dióxido de enxofre, simultaneamente com uma flexibilidade elevada relativamente às concentrações iniciais de dióxido de enxofre. A fracção

de dióxido de enxofre que não reagiu pode ser submetida a uma purificação final num lavador final, por exemplo por via catalítica em carbono activado húmido ou outros processos correntes até alcançar o limite de emissão legal.

Simulações:

Com um modelo de simulação matemático que reflecte de acordo com a presente invenção um tubo único do aparelho tubular de contacto com um controlo do processo quase isotérmico, demonstrou-se que se consegue atingir as taxas de conversão acima dos 85%, de preferência acima dos 92% para os teores de dióxido de enxofre aos níveis reivindicados entre 0,1-66% em volume, com o aparelho tubular de contacto de acordo com a presente invenção dentro do intervalo de processamento reivindicado.

A reacção do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre num catalisador V_2O_5 é descrita pelo seguinte modelo cinético:

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

Deste modo Q_R é o quociente da reacção e K_P é a constante de equilíbrio da reacção. Este Ansatz encontra-se descrito, por exemplo nas seguintes fontes ("Rate Equations of Solie-Catalyzed Reactions", Edt. Reiji Mezaki, Hakuai Inoue, University Tokyo Press, 1990, p. 1-11). Neste caso, foram assumidos os seguintes valores para cada uma das constantes $E_A = 92084$ J/mol, $B_0 = 15,1$ J/mol e $k_2 = 0,8$.

Utilizou-se como catalisador um de V_2O_5 num suporte de SiO_2 da BASF, do tipo 04-110. Para este catalisador

calcularam-se os valores $k_{10} = 1,3E-5$ mol/(g-catalisador s bar).

O tubo individual possuía um diâmetro interno de 60,9 mm e um comprimento de 4 m. É preenchido com o catalisador de V_2O_5 misturado com o material de suporte do catalisador inerte como material inerte.

Simulação 1:

Numa primeira simulação preencheu-se o tubo individual com uma mistura de material inerte para catalisador numa proporção de 72,5:27,5 ($m^3:m^3$). O tubo exterior foi arrefecido com ar, a uma temperatura de entrada de 410 °C e uma temperatura de saída de 435 °C. O gás inicial, constituído por dióxido de enxofre conjuntamente com oxigénio, azoto e dióxido de carbono fluía a uma pressão de 1,4 bar no tubo individual, com um fluxo mássico específico igual a 2,09 g- N_2 /s/kg-catalisador, 1,06 g- CO_2 /s/kg-catalisador, 0,31 g- SO_2 /s/kg-catalisador (4% em volume) e 0,15 g- O_2 /s/kg-catalisador. A temperatura de entrada era igual a 420 °C e a temperatura de saída era de 436 °C e a temperatura máxima era de 469 °C. Calculou-se que a conversão à saída do tubo de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre seria 99,7%.

Simulação 1a:

Numa primeira simulação preencheu-se o tubo individual com uma mistura de material inerte para catalisador numa proporção de 82:18 ($m^3:m^3$). O tubo exterior foi arrefecido com ar, a uma temperatura de entrada de 450 °C. O gás inicial, constituído por dióxido de enxofre conjuntamente com oxigénio, azoto e dióxido de carbono fluía a uma pressão de 1,2 bar no tubo individual, com um fluxo mássico

específico igual a 2,10 g-N₂/s/kg-catalisador, 1,40 g-CO₂/s/kg-catalisador, 1,12 g-SO₂/s/kg-catalisador (12,0% em volume) e 0,74 g-O₂/s/kg-catalisador. A temperatura de entrada era igual a 380 °C e a temperatura de saída era de 480 °C e a temperatura máxima era de 498 °C. Calculou-se que a conversão à saída do tubo de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre seria 90%.

Simulação 2:

Numa segunda simulação preencheu-se o tubo individual com uma mistura de material inerte para catalisador numa proporção de 72,5:27,5 (m³:m³). O tubo exterior foi arrefecido com ar, a uma temperatura de entrada de 380 °C e uma temperatura de saída de 478 °C. O dióxido de enxofre fluía conjuntamente com oxigénio, azoto e dióxido de carbono a uma pressão de 1,4 bar no tubo individual, com um fluxo mássico específico igual a 1,02 g-N₂/s/kg-catalisador, 0,85 g-CO₂/s/kg-catalisador, 1,24 g-SO₂/s/kg-catalisador (20% em volume) e 0,50 g-O₂/s/kg-catalisador. A temperatura de entrada era igual a 400 °C e a temperatura de saída era de 488 °C e a temperatura máxima era de 575 °C. Calculou-se que a conversão à saída do tubo de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre seria 98,6%.

Simulação 2a:

Numa outra segunda simulação preencheu-se o tubo individual com uma mistura de material inerte para catalisador numa proporção de 64,5,5:35,5,5 (m³:m³). O tubo exterior foi arrefecido com ar, a uma temperatura de entrada de 440 °C. O dióxido de enxofre fluía conjuntamente com oxigénio, azoto e dióxido de carbono a uma pressão de 1,30 bar no tubo individual, com um fluxo mássico

específico igual a 1,82 g-N₂/s/kg-catalisador, 1,51 g-CO₂/s/kg-catalisador, 1,87 g-SO₂/s/kg-catalisador (18% em volume) e 1,05 g-O₂/s/kg-catalisador. A temperatura de entrada era igual a 410 °C e a temperatura de saída era de 548 °C e a temperatura máxima era de 554 °C. Calculou-se que a conversão à saída do tubo de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre seria 92%.

Simulação 3:

O tubo individual com uma mistura de material inerte para catalisador numa proporção de 60:40 (m³:m³). O tubo exterior foi arrefecido com ar (temperatura de entrada de 350 °C, temperatura de saída 428 °C). O dióxido de enxofre fluía conjuntamente com oxigénio e azoto a uma pressão de 1,4 bar no tubo individual, com um fluxo mássico específico igual a 0,26 g-N₂/s/kg-catalisador, 1,71 g-CO₂/s/kg-catalisador (50% em volume) e 0,51 g-O₂/s/kg-catalisador. A temperatura de entrada era igual a 400 °C e a temperatura de saída era de 442 °C e a temperatura máxima era de 575 °C. Calculou-se que a conversão à saída do tubo de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre seria 93,0%.

Simulação 3a:

O tubo individual com uma mistura de material inerte para catalisador numa proporção de 50:50 (m³:m³). O tubo exterior foi arrefecido com ar (temperatura de entrada de 430 °C). O dióxido de enxofre fluía conjuntamente com oxigénio e azoto a uma pressão de 1,3 bar no tubo individual, com fluxos mássicos específicos iguais a 1,44 g-N₂/s/kg-catalisador, 1,81 g-CO₂/s/kg-catalisador (25% em volume) e 0,94 g-O₂/s/kg-catalisador. A temperatura de entrada era igual a 380 °C e a temperatura de saída era de

555 °C e a temperatura máxima era de 557 °C. Calculou-se que a conversão à saída do tubo de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre seria 82%.

Simulação 4:

O tubo individual com uma mistura de material inerte para catalisador numa proporção de 50:50 ($\text{m}^3:\text{m}^3$). O tubo exterior foi arrefecido com ar (temperatura de entrada de 425 °C). O dióxido de enxofre fluía conjuntamente com oxigénio e azoto a uma pressão de 1,38 bar no tubo individual, com fluxos mássicos específicos iguais a 2,02 g- N_2 /s/kg-catalisador, 1,62 g- CO_2 /s/kg-catalisador (20% em volume) e 0,94 g- O_2 /s/kg- catalisador. A temperatura de entrada era igual a 380 °C e a temperatura de saída era de 551 °C e a temperatura máxima era de 555 °C. Calculou-se que a conversão à saída do tubo de dióxido de enxofre em trióxido de enxofre seria 87%.

Simulação 5:

As condições marginais correspondiam à simulação 4 até à temperatura de entrada do ar de refrigeração. Ajustou-se então a temperatura de entrada do ar de refrigeração para 330 °C, obtendo-se surpreendentemente uma concentração de saída de SO_2 calculada de 10%. Esta última simulação revelou que a concentração de saída pode ser controlada com a definição dos parâmetros do processo.

Constitui um importante resultado da simulação numérica a determinação da arquitectura do aparelho tubular de contacto, nomeadamente diâmetro do tubo, comprimento do tubo, índice K (intervalo entre o tubo interno e o externo), a construção tubo-no-tubo como refrigerados de fluxo paralelo.

Ensaaios piloto:

A invenção passa agora a ser descrita segundo os resultados dos ensaios piloto de um reactor monotubular num sistema *bypass* de acordo com a fig. 2, executados numa unidade de produção de ácido sulfúrico pré-existente em condições reais. São apresentados os resultados de 4 séries de experiências, as quais não constituem qualquer limitação do processo de acordo com a presente invenção.

Desenvolveu-se então um reactor monotubular com dimensões e modo de funcionamento correspondentes ao tubo individual de um aparelho à escala industrial, com até vários milhares de tubos. A vantagem deste procedimento reside numa minimização do risco de ampliação à escala no caso da conversão para uma escala industrial. A parte central da unidade piloto era o reactor monotubular, com a respectiva caixa de entrada e saída de ar refrigerante e a zona de reacção refrigerada de forma tubular. O tubo de reacção interno central (da = 63,5 x 2,6 mm) tinha mais de 4 m de altura e estava preenchido com enchimento catalítico. Neste ponto o SO_2 obtido no gás processado reage com libertação de calor, numa determinada fracção de SO_3 . Ao longo da totalidade da reacção a refrigeração é efectuada através do espaço entre os tubos da construção dos tubos em fluxo paralelo. Do lado de entrada do gás pode ser adicionado SO_2 e oxigénio à medida do necessário. A temperatura de entrada do gás era ajustável.

O gás introduzido e o ar refrigerado podiam ser ajustados tanto em termos de quantidade como da temperatura de entrada. As análises relevantes ao gás, medições

térmicas e de pressão foram avaliadas e documentadas mediante um sistema de análise central de dados.

Nos ensaios piloto foram examinados os seguintes parâmetros do processo: Concentração inicial de SO_2 entre 10 e 25%

Fluxo volumétrico do gás entre 3 e 14 Nm^3/h

Temperaturas de entrada do gás 360 a 450 °C

Temperaturas de entrada do ar refrigerante 350 a 450 °C.

Proporção O_2/SO_2 entre 0,8 e 1,2

Fracção catalítica no enchimento entre 18 e 50%

Quadro 1

	Série 1	Série 2	Série 3	Série 4
Mistura catalítica				
no tubo reactor (% em volume)				
Catalisador padrão	18	27	37,5	37,5
Catalisador com cézio		8,5	12,5	12,5
Enchimento inerte	82	64,5	50	50
Reactor Entrada Gás				

Fluxo volumétrico (Nm ³ /h)	5,3	12,2	11,5	12,1
Concentrações:				
SO ₂ (% em volume)	11,8	18,3	25,0	20,0
O ₂ (% em volume)	15,4	20,8	26,0	18,9
temperatura de entrada (°C)	382	409	374	380
Temperatura máxima (°C)	504	499	532	517
Reactor Saída Gás				
Concentrações:				
SO ₂ (% em volume)	1,7	1,1	3,2	2,3
O ₂ (% em volume)	12,5	15,7	15,7	13,5
temperatura de saída (°C)	500	491	528	513
Refrigeração a ar				
Fluxo volumétrico (Nm ³ /h)	40	33	30	30
temperatura de entrada (°C)	454	440	426	425
temperatura de saída (°C)	513	506	547	529

Conversão de SO ₂ (%)	85,6	94,0	87,2	88,5
Ao longo dos 4 m do tubo de reacção introduziram-se 4 peças de medição térmica com um intervalo de 1 m. A temperatura máxima efectivamente atingida entre 2 pontos de medição situava-se até mais de 50 °C.				

Tal como se encontra representado no quadro 1, a aplicação do processo de acordo com a presente invenção na prática demonstrou que se pode produzir nitidamente mais ácido sulfúrico comparativamente com o estado da técnica, com concentrações iniciais de SO₂ substancialmente superiores ao estado da técnica, maior conversão de SO₂ numa fase e bom comportamento da unidade. A temperatura máxima admissível no catalisador pode ser ajustada com segurança em todos os casos mediante ajuste a capacidade refrigerante e temperatura de entrada do refrigerante. Os resultados da simulação foram confirmados com exactidão satisfatória.

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista das referências citadas pelo requerente serve apenas para conveniência do leitor e não faz parte do documento da patente europeia. Apesar da compilação cuidadosa das referências, os erros ou as omissões não podem ser excluídos e o EPO rejeita toda a responsabilidade a este respeito.

Documentos de patente citados na descrição

- DE OS2026818 A [0004]
- DE 10249782 [0005]
- GB 1504725 A [0006]

Literatura não relacionada com patentes, citada na descrição

- Rate Equations of Solie-Catalyzed Reactions. University Tokyo Press, 1990, 1-11 [0058]

REIVINDICAÇÕES

1. Dispositivo de oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, incluindo pelo menos um aparelho tubular de contacto, ligado a uma ou várias fases de contacto e um ou vários absorsores, sendo o aparelho tubular de contacto um permutador de calor vertical, constituído por vários tubos com camisa dupla com um tubo interno e um tubo externo, preenchendo-se o tubo interno com catalisador e efectuando-se a transferência térmica neste tubo interno através de um meio introduzido em fluxo paralelo no espaço entre o tubo interno e o tubo externo.
2. Dispositivo de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado por** o tubo interno possuir um diâmetro nominal de 25 mm a 150 mm, com um comprimento entre 1 m e 12 m.
3. Dispositivo de acordo com uma das reivindicações 1 a 2, **caracterizado por** se utilizar ar como meio e por a construção em dupla camisa permitir um índice de transferência térmica entre 20 e 80 W/m²K entre o tubo interno e o meio refrigerante.
4. Dispositivo de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado por** estar ligado a pelo menos um contacto principal em *bypass* e o gás de partida ser fraccionável através de uma válvula de alimentação em dois fluxos parciais, dos quais um fluxo parcial pode ser conduzido pelo dispositivo sendo depois reunido ao outro fluxo novamente num fluxo principal e podendo o fluxo principal ser convertido num contacto principal.

5. Utilização de um dispositivo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4 para oxidação catalítica contínua, completa ou parcial, de um gás de partida que contém dióxido de enxofre e oxigénio, **caracterizada por** o catalisador ser mantido activo nos tubos internos com um controlo quase isotérmico do processo, com aplicação ou dissipação de energia.
6. Utilização de acordo com a reivindicação 5, **caracterizada por** numa ou em várias fases de contacto ser utilizado o mesmo catalisador relativamente à composição química, tal como no tubo interno do aparelho tubular de contacto.
7. Utilização de acordo com uma das reivindicações 5 ou 6, **caracterizada por** os gases de partida com um teor de $0,1 < \text{SO}_2 < 66\%$ em volume serem convertidos, pelo menos parcialmente por meio de oxidação com oxigénio no catalisador em trióxido de enxofre.
8. Utilização de acordo com uma das reivindicações 5 a 7, misturando-se o catalisador com material inerte para optimização da dissipação de energia.
9. Utilização de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada por** a reactividade do catalisador utilizado ser pré-definida por meio da mistura com o material inerte numa proporção de 1:100 a 100:1.
10. Utilização de acordo com uma reivindicação 8, **caracterizada por** se misturar o material inerte e catalisador numa proporção de 90:10 a 40:60.
11. Utilização de acordo com uma das reivindicações 5 a 10, **caracterizada por** se utilizar ar como meio e por se ajustar um índice de transferência térmica entre 20 e $80 \text{ W/m}^2\text{K}$ entre o tubo interno e o meio refrigerante.

12. Utilização de acordo com uma das reivindicações 5 a 11, **caracterizada por**, a uma concentração inicial de SO_2 entre 30 e 66% em volume se introduzir no gás de partida ar e ou oxigénio técnico de forma a alcançar uma proporção de O_2 para SO_2 no gás relativamente à fracção volumétrica de 0,5 a 1,2.
13. Utilização de acordo com uma das reivindicações 5 a 12, **caracterizada por**, o aparelho tubular de contacto estar ligado a uma unidade de duplo contacto e por os gases que saem do aparelho tubular de contacto possuírem uma concentração de SO_2 <13% em volume.
14. Utilização de acordo com uma das reivindicações 5 a 13, **caracterizada por** o aparelho tubular de contacto estar ligado a uma unidade de duplo contacto por um *bypass* e se tratar um fluxo parcial no aparelho tubular de contacto de tal forma a obter-se, depois da reunificação dos fluxos parciais, um fluxo com uma concentração de SO_2 inferior a 13% em volume, que é depois tratado na unidade de duplo contacto.

Fig 1: Estado da técnica

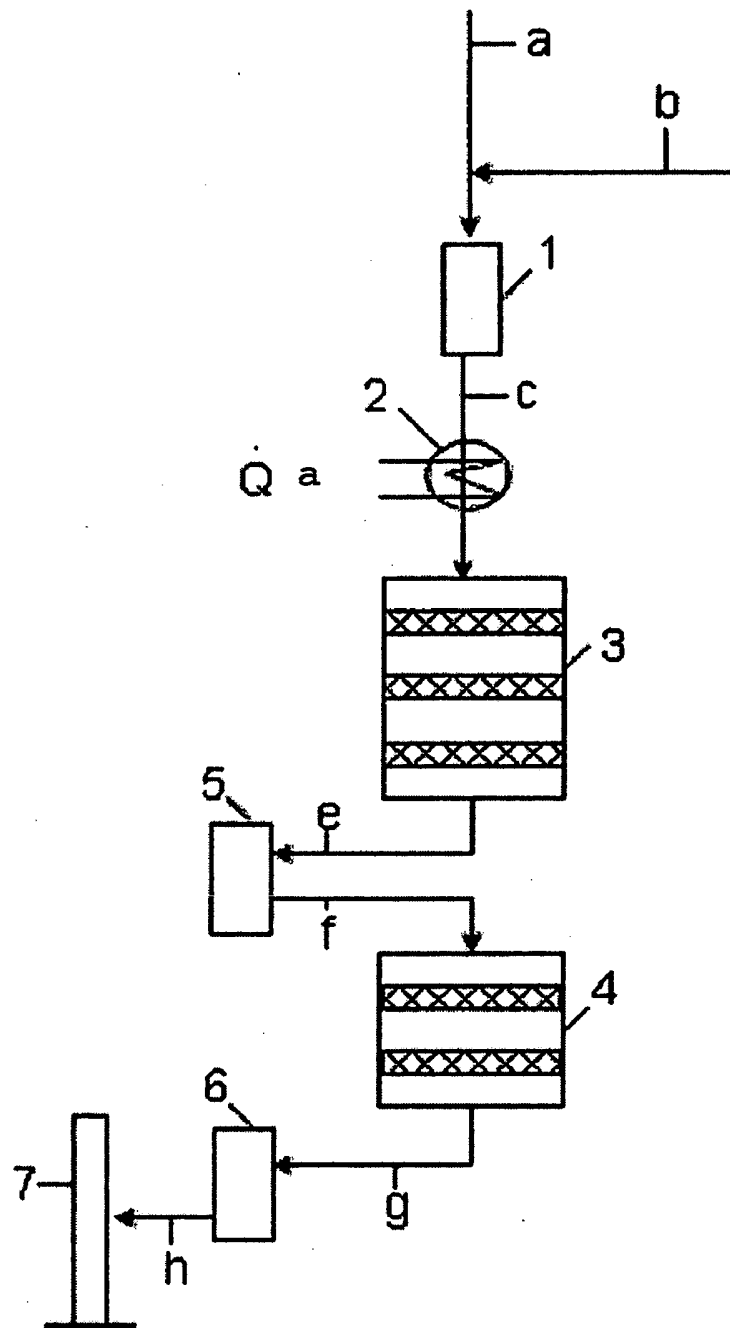


Fig. 2:

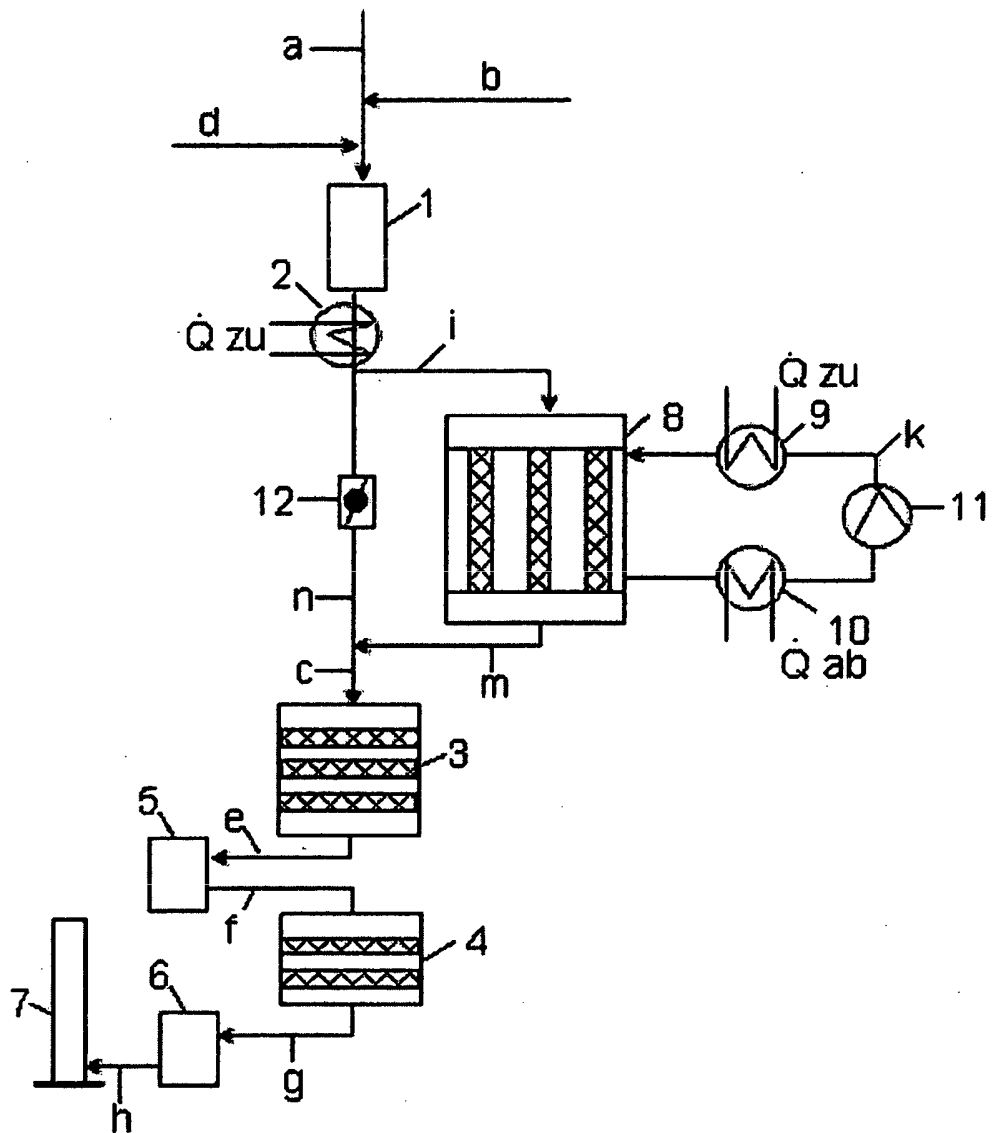


Fig. 3:

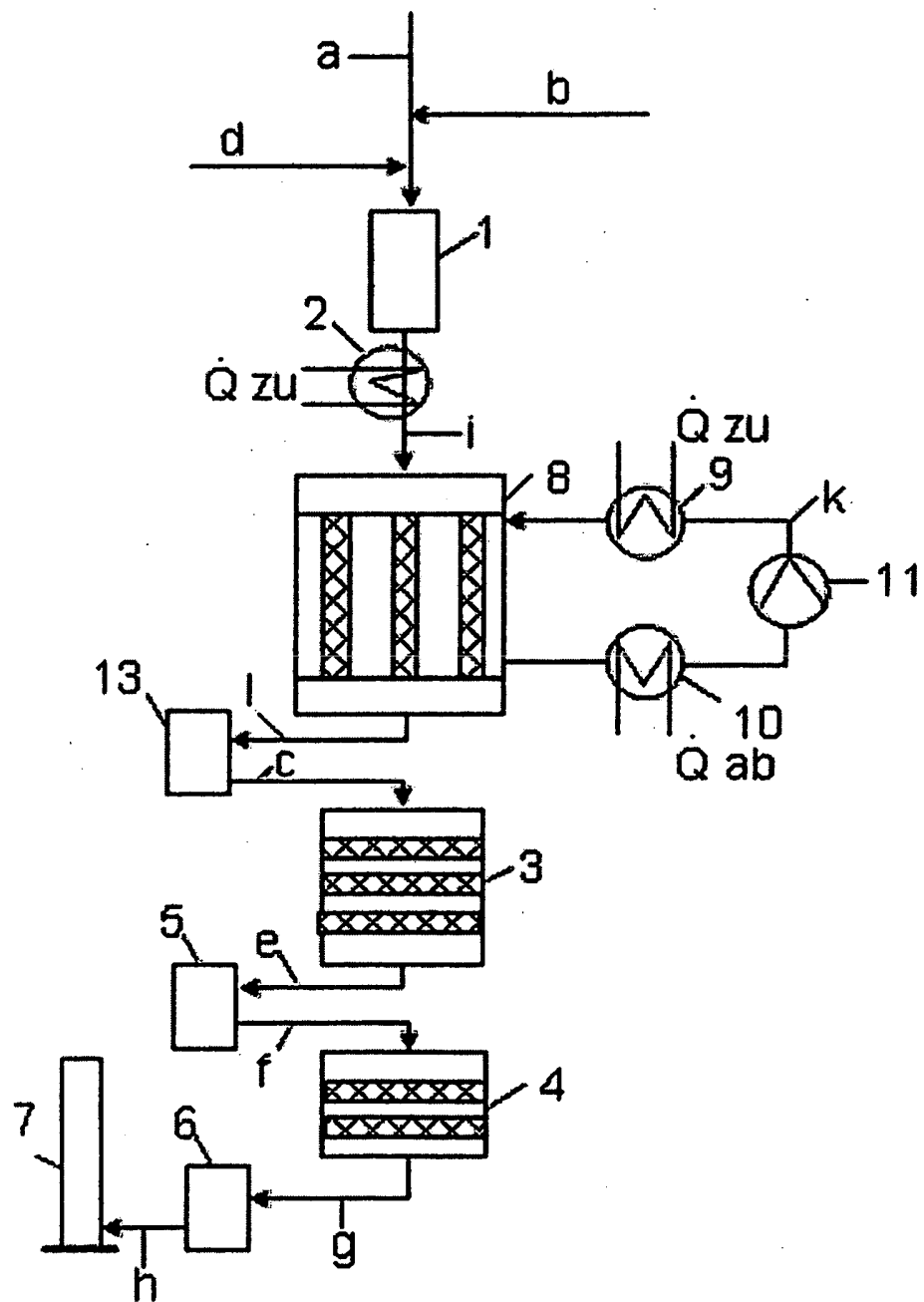


Fig. 4:

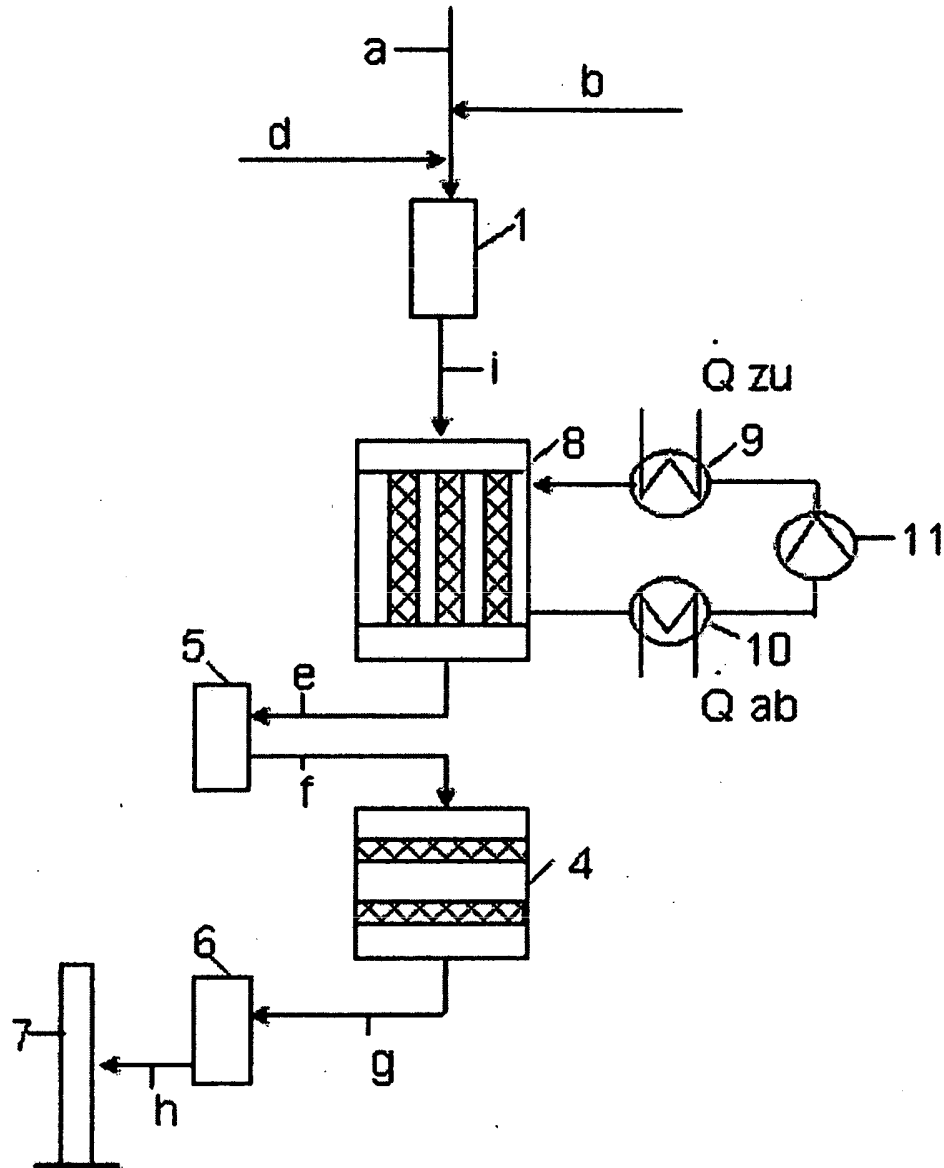


Fig. 5:

