



(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **146184**

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(22) Data de depozit: **24.10.1990**

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(30) Prioritate:

(86) Cerere internațională PCT:
Nr.

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(87) Publicare internațională:
Nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.11.93 BOPI nr. 11/93

(56) Documente din stadiul tehnicii:
DE 2435611, DE 2632091

(45) Data publicării brevetului:
BOPI nr.

(71) Solicitant: **Institutul Politehnic Iași, jud. Iași, RO**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Balasanian Ion, Petrescu Stelian, Gosman Lemonia, Iași, jud. Iași, RO**

(54) Procedeu de obținere a acidului sulfuric din gaze de cocserie

(57) **Rezumat:** Procedeu constă în transformarea hidrogenului sulfurat din gaze în dioxid de sulf prin ardere în două trepte în scopul evitării formării oxizilor de azot ca urmare a prezenței HCN și NH₃. În scopul legării complete a apei rezultate la arderea hidrogenului sulfurat și a obținerii ca producție de acid sulfuric concentrat (96 % H₂SO₄), în treapta a doua de ardere a gazelor de cocserie se

arde și sulf topit și purificat. Gazele sulfuroase diluate la compoziția optimă pentru procesul de oxidare a dioxidului de sulf sînt uscate cu acid sulfuric 96 % H₂SO₄ și supuse apoi conversiei catalitice pentru transformarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf și în final trioxidul de sulf este reținut prin absorbție în acid sulfuric de concentrație 98,3 % H₂SO₄.

Revendicări: 1

Figuri: 1

RO 107399 B1



Invenția se referă la un procedeu pentru obținerea acidului sulfuric, concentrat 96% H_2SO_4 , destinat industriei de îngrășăminte minerale sau altor industrii, din gaze de cocserie, care conțin hidrogen sulfurat.

Pentru prelucrarea gazelor de cocserie, care conțin sulful, ca hidrogen sulfurat, se utilizează, în prezent, două metode:

- metoda catalizei umede și
- metoda catalizei uscate.

Sunt cunoscute mai multe procedee de obținere a acidului sulfuric, prin cele două metode.

Procedeele catalizei umede sunt relativ simple, însă prezintă, ca dezavantaje principale, obținerea unui acid sulfuric diluat, de concentrație 76 ... 90% H_2SO_4 puternic corosiv, mai ales la temperaturile ridicate, care se ating în procesul tehnologic și folosirea plumbului ca material de construcție a instalației..

În ceea ce privește procedeele catalizei uscate, acestea permit obținerea acidului sulfuric concentrat și a oleumului, însă necesită eliminarea corespunzătoare a unei cantități din apa prezentă în gazele de ardere. Procedeele sunt costisitoare, datorită instalației de răcire a gazelor, de înlăturare a ceții, de uscare a gazelor sulfuroase și nu sunt indicate, în cazul capacităților de producție mici.

Procedeul, conform invenției, înlătură dezavantajele arătate mai sus, prin aceea că, pentru eliminarea etapei de separare a apei din gazele sulfuroase, se arde o cantitate de sulf, ceea ce determină ca apa din procesul de ardere să fie complet legată fără a mai fi necesară separarea unei cantități din aceasta. Gazele de cocserie cu hidrogen sulfurat sunt arse în două trepte, prima fără exces de oxigen, iar a doua împreună cu sulful, gazele sulfuroase rezultate fiind uscate, apoi oxidate pentru transformarea dioxidului de sulf, la trioxid de sulf, în continuare având loc absorbția trioxidului de sulf în acid sulfuric. Arderea în două trepte, prima fără exces de oxigen, elimină posibilitatea formării oxizilor de azot, ca urmare a prezenței HCN, eventual a NH_3 , în gazele de cocserie.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- tehnologie simplă, cu un număr mic de operații, ceea ce conduce la costuri de investiție, întreținere și exploatare, reduse;

- permite arderea directă, fără o purificare prealabilă, a gazelor de cocserie, care conțin și cantități de HCN și NH_3 ;

- permite obținerea de acid sulfuric concentrat 96% H_2SO_4 , ceea ce elimină problemele de corosiune specifice catalizei umede.

În continuare, se dă un exemplu de realizare a invenției în legătură cu figura care reprezintă schema fluxului tehnologic, de obținere a acidului sulfuric din gaze de cocserie, cu hidrogen sulfurat și sulf.

Stabilirea regimului tehnologic și a schemei tehnologice s-a făcut pe baza etapelor de procedeu, prin întocmirea bilanțurilor de materiale și termice pentru fiecare din etape și prin precizarea schemei de recuperare a căldurii. De asemenea, elaborarea schemei tehnologice prezentată în figură și stabilirea regimului tehnologic al instalației au la bază regimul adiabatic optim al procesului de oxidare catalitică, a dioxidului de sulf.

Procedeul de obținere a acidului sulfuric din gaze de cocserie cu hidrogen sulfurat conform invenției, este alcătuit din următoarele operații:

- ardere primară 1,
- recuperare căldură I 2,
- ardere secundară 3,
- topire sulf tehnic 4,
- filtrare sulf 5,
- recuperare căldură II 6,
- diluare și răcire gaze 7,
- uscare gaze sulfuroase 8,
- oxidare SO_2 la SO_3 9,
- separare SO_3 10.

Gazele de cocserie, cu hidrogen sulfurat, având compoziția $x_{H_2S}^0 = 0,7345$; $x_{CO_2}^0 = 0,1445$; $x_{HCN}^0 = 0,0355$; $x_{N_2}^0 = 0,0225$; $x_{O_2}^0 = 0,006$ (x^0 -fracția volumetrică), sunt trimise la ardere primară 1, unde are loc transformarea parțială a hidrogenului sulfurat și transformarea totală a HCN. Intrarea gazelor de cocserie se realizează prin conducta 1a.

Aerul necesar arderii gazelor de cocserie și sulfului este preluat din atmosferă prin conducta 1b și intră la faza de ardere primară 1. În această operație, temperatura se menține la 1240°C, prin recuperarea căldurii, concomitent cu arderea gazelor. Operația de recuperare căldură I 2 are loc în același utilaj

cu operația de ardere primară 1. Gradul de transformare al hidrogenului sulfurat este de 70% și depinde de raportul gaze de cocserie/sulf și de parametrii aburului care se obține. La ieșirea din faza de recuperare căldură I, gazele sulfuroase au temperatura de 617°C. Recuperarea căldurii degajate în proces se realizează cu apă tratată rezultând abur de 25 ata.

Urmează operația de ardere secundară 3 care necesită sulf topit și purificat. Sulful tehnic este trecut prin conducta 1c la faza de topire 4 și apoi este purificat prin filtrare 5, după care este introdus la ardere secundară. La topire și filtrare se utilizează abur de presiune 6 at, care intră prin conducta 1d și rezultă condens care este eliminat prin conducta 1a. Arderea secundară se realizează la temperatura de 900°C, iar gazele sulfuroase obținute sunt trecute la recuperare căldură II 6, fiind răcite într-un cazan recuperator. Ca agent de răcire se utilizează și în acest caz apa tratată rezultând abur.

În continuare, gazele sulfuroase sunt amestecate cu aer realizându-se diluarea conținutului în dioxid de sulf la valoarea optimă impusă de operația de oxidare a dioxidului de sulf la trioxid de sulf.

Compoziția optimă a gazelor sulfuroase uscate este $x^{\circ}_{SO_2} = 0,068$; $x^{\circ}_{O_2} = 0,1164$; $x^{\circ}_{N_2} = 0,8030$ și $x^{\circ}_{CO_2} = 0,0126$. Totodată temperatura amestecului gazos se modifică scăzând la 53°C.

Gazele sulfuroase, având un conținut de umiditate de 54,29 g H_2O/Nm^3 gaze uscate, intră la faza de uscare 8 de unde ies cu un conținut de umiditate de 0,1738 g H_2O/Nm^3 gaze uscate. Uscarea se face cu acid sulfuric de concentrație 96% H_2SO_4 care intră cu temperatura de 40°C și iese cu temperatura de 50°C. La ieșire din utilajul de uscare, concentrația acidului se reglează la 96% H_2SO_4 cu acid 98,3% H_2SO_4 de la absorbția SO_3 10. O parte echivalentă de acid, de la uscare, este trimisă la separare SO_3 pentru diluarea acidului rezultat, iar o altă parte este livrată ca produs finit prin conducta 1f.

După uscare, gazele sulfuroase sunt încălzite până la temperatura de 430°C și sunt introduse la oxidarea SO_2 la SO_3 9. Oxidarea SO_2 la SO_3 este un proces catalitic, care utilizează catalizator de vanadiu și se realizează în sistem cu cataliză simplă (SC/SA) într-un reactor cu patru straturi fixe, după regimul adiabatic optim, stabilit prin calcul și prezentat în tabelul 1.

Tabelul 1

Regimul adiabatic optim pentru oxidarea SO_2 la SO_3 .

Stratul de catalizator	Parametrul	UM	Valoarea	
			intrare strat.	ieșire strat.
I	temperatura conversia	°C %	430 0	578 77,5
II	temperatura conversia	°C %	483 77,5	510 91,5
III	temperatura conversia	°C %	451 91,5	461 96,4
IV	temperat conversia	°C %	433 96,4	436,5 98

După straturile I și II, gazele sulfuroase sunt răcite corespunzător regimului adiabatic optim, într-un schimbător de căldură, după stratul III, într-un vaporizator independent, iar după stratul IV, într-un alt schimbător și într-un economizor.

Alimentarea vaporizatorului și economizorului se face, de asemenea, cu apă tratată, prin conducta 1g; aburul rezultat aici ca și în operațiile de recuperare căldură I și recuperare căldură II este evacuat prin conducta 1h.

Cu temperatura de 180°C, gazele sulfuroase oxidate intră la separare SO₃, 10, unde are loc trecerea trioxidului de sulf din faza gazoasă în acidul de absorbție de concentrație 98,3% H₂SO₄. Deoarece acidul se concentrează la 98,6% H₂SO₄, pentru menținerea concentrației acestuia, la valoarea optimă, se utilizează apă de proces 1i și o parte din acidul de la uscare. Gazele rezultate după separarea trioxidului de sulf, care conțin azot, oxigen, dioxid de carbon și cantități mici de dioxid și trioxid de sulf, sunt evacuate în atmosferă prin conducta 1j.

Pentru un debit de gaze de cocserie, cu hidrogen sulfurat de 1000 Nm³/h și compoziția menționată, capacitatea de producție optimă a instalației de acid sulfuric, în condițiile procedurii amintit, este de 100 t.H₂SO₄/MH/zi. În aceste condiții, sunt necesare 8,2 t/zi sulf purificat, se livrează producția sub forma acidului concentrat cu 96% H₂SO₄ și rezultă 8,3 t/h abur cu presiunea de 25 at și temperatura de 280°C.

Revendicare

Procedeu pentru obținerea acidului sulfuric, din gaze de cocserie, prin oxidarea catalitică a SO₂ la SO₃, caracterizat prin aceea că gazele de cocserie, care conțin hidrogen sulfurat, sunt arse într-o primă treaptă, cu aer, la temperatura de 1240°C, care se menține constantă, prin recuperarea căldurii, rezultată la ardere, obținându-se un grad de transformare pentru H₂S de 70%, după care gazele rezultate sunt introduse în a doua etapă de ardere cu aer și cu sulf topit și purificat, sulful fiind adăugat, în scopul legării complete a apei provenite din arderea hidrogenului sulfurat, după care gazele sulfuroase sunt supuse unei operații de recuperare de căldură, urmată de amestecare cu aer, până când temperatura gazelor sulfuroase scade la 53°C, după care ele sunt uscate cu acid sulfuric de concentrație 96% H₂SO₄, gazele sulfuroase încălzite și uscate la 430°C, pe seama căldurii rezultate la oxidare intră apoi la faza de oxidare catalitică a SO₂ care se realizează în cataliză simplă cu 4 straturi de catalizator pe bază de V₂O₅, conversia finală a SO₂ în gazele sulfuroase obținute fiind de 98%, la temperatura de 436,5°C, după care acestea sunt răcite în cadrul fazei de oxidare SO₂ până la temperatura de 180°C și apoi trecute la faza de separare SO₃ prin absorbția în acid sulfuric de concentrație 98,3% H₂SO₄ cu formare de acid sulfuric monohidrat, de concentrație 90% H₂SO₄.

Președintele comisiei de examinare: chim. Iliescu Octavian
Examinator: ing. Georgescu Mirela

