



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0800452-8 B1

(22) Data do Depósito: 22/01/2008

(45) Data de Concessão: 24/07/2018



(54) Título: MÉTODO PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES A PARTIR DE CORRENTES DE GÁS DE RESÍDUOS

(51) Int.Cl.: B01D 53/60; B01D 53/54

(30) Prioridade Unionista: 10/01/2008 US 11/971,948, 23/01/2007 US 60/897,003

(73) Titular(es): LINDE, INC

(72) Inventor(es): NARESH SUCHAK; STEVEN JOSEPH FINLEY; JOSEPH A. ESCHBACH; ROBERT ZEISS

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/01/2008

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"MÉTODO PARA A REMOÇÃO DE CONTAMINANTES A PARTIR DE CORRENTES DE GÁS DE RESÍDUOS"**.

[001] O presente pedido reivindica a prioridade do Pedido de Patente Provisório 60/897.003 depositado em 23 de janeiro de 2007.

Antecedentes da Invenção

[002] A presente invenção provê processos para a remoção de contaminantes a partir de emissões de corrente de gás. Mais particularmente, a presente invenção provê a remoção de contaminantes tais como óxidos de nitrogênio a partir de correntes de gás em processos de produção de ácido sulfúrico.

[003] Ácido sulfúrico é usado em um amplo espectro de indústrias de processo. Acredita-se que ácido sulfúrico seja o produto químico mais produzido no mundo. Durante algumas décadas passadas, a maioria do ácido sulfúrico, mundial era produzido por um processo de contato, que envolve a geração de um dióxido de enxofre contendo corrente de gás a partir de uma variedade de fontes de enxofre. Exemplos incluem queima de enxofre elementar, ou processo de calcinamento de minério de metal ou queima de H_2S que resulta das operações industriais tais como hidrodessulfurização de produtos de petróleo ou simplesmente queima de resíduo contendo sulfato ou ácido sulfúrico ou combustão de ácido sulfúrico gasto, todos geram SO_2 na corrente de gás. Se a fonte de enxofre for suja, gás de combustível é condicionado e é oxidado para converter quase todo SO_2 em SO_3 sobre um catalisador de V_2O_5 em um conversor de múltiplos passos. O oxigênio exigido para oxidação está ou presente ou é suplementado na forma de ar adicional ou oxigênio. Esse SO_3 contendo corrente de gás é absorvida em solução de ácido sulfúrico, que resulta no produto de H_2SO_4 como um ácido ou óleo > 95% em peso de resistência desejada.

[004] Uma vez que ácido sulfúrico é um produto de custo muito

baixo, e reações são exotérmicas, grande ênfase é posta na integração térmica e, portanto, em geral a maior parte do calor exotérmico que é recuperado é usado dentro do processo para exigência cativa de energia e qualquer excesso líquido é exportado na forma de uma corrente. Óxidos de nitrogênio (NO_x) são em geral formados durante a etapa de geração de SO_2 nas quantidades variáveis com base em uma variedade de fatores. Quando uma corrente de gás contendo SO_3 é absorvida em solução de ácido sulfúrico, um pouco do NO_x reage com uma solução circulante de ácido sulfúrico que forma um complexo que é chamado na indústria como nitro (ácido de nitrosil sulfúrico) e alguns dos seus homólogos. Nitro no produto é uma impureza indesejável em muitas aplicações e também confere alguma cor ao produto.

[005] Um pouco do NO_x que leva o purificador passa através da maioria do equipamento de processo e é finalmente despejado no ambiente. É frequentemente observado que a pluma que surge da instalação de produção de ácido sulfúrico está correlacionada com emissões de SO_x , emissões de NO_x , nitro, tipos de dispositivos de eliminação de névoa e vários parâmetros de processo. Alguns dos problemas ambientais são suavizados na instalação moderna por um processo de absorção de estágio duplo, que escolhe dispositivos de eliminação de névoa eficazes seguido por um purificador cáustico. Redução catalítico seletivo (SCB), tipo de redução não catalítica seletivo (SNCR) de processos foram sugeridos para remoção de NO_x . No entanto, os problemas de emissões de NO_x , pluma ácida, deterioração de qualidade de produto devido a compostos contendo nitrogênio e nitro em ácido sulfúrico ainda sai a níveis variáveis na indústria. Com o aumento da preocupação ambiental e descuido governamental, os presentes níveis de controles de NO_x não são adequados.

[006] Ácido sulfúrico é um químico de alto volume de produção, mas de custo baixo e de baixo teor marginal. O custo de uma instalação

que produz ácido sulfúrico é relativamente alto. A relação do custo capital e a capacidade da instalação não é linear. Portanto, instalações com uma capacidade de produção mais alta alcançam escalas muito melhores de economia comparadas com plantas com capacidades menores. Ácido sulfúrico é um produto químico altamente reativo e, portanto, transportá-lo por longas distâncias não é apenas caro, mas também crescentemente perigoso. Para um operador de instalação menor, produz bom sentido econômico reforçar a capacidade de ácido sulfúrico por emprego de enriquecimento de oxigênio na geração de SO_2 e ou estágio de oxidação.

[007] Enriquecimento de oxigênio quando feito para o estágio de geração de SO_2 , não apenas aumenta a quantidade produzida, mas também pode aperfeiçoar eficácia térmica desse modo reduzindo exigência de combustível, aumento de concentração de SO_2 na corrente de gás de processo e exportação de mais corrente e redução de custo de produto de unidade. Substituição de um pouco do ar de combustão/oxidação com oxigênio gasoso não apenas aperfeiçoa a capacidade do forno, mas também aumenta o teor de SO_2 da corrente de gás de processo que sai do forno. Em geral equipamento a jusante tais como conversores catalíticos, equipamento de recuperação de calor residual, ventiladores, etc. operam mais eficazmente a concentrações mais altas de SO_2 e taxas de fluxo de gás de processo mais baixas. Equipamento de processamento de ácido sulfúrico típico tem capacidade de processamento adequado para manipular de 30 a 40% de carga de SO_2 adicional. No caso quando SO_2 está se originando de um forno de calcinação de metal, enriquecimento de oxigênio não apenas aperfeiçoa quantidade produzida de ácido sulfúrico, mas também aumenta capacidade de processamento de minério.

[008] Com todos os aspectos positivos de enriquecimento de oxigênio com relação à capacidade e custo, há uma grande desvantagem.

Enriquecimento de oxigênio produz temperaturas de combustão mais altas no forno com concentração de O_2 maior resultando em quantidade mais alta de formação de NO_x . Sem levar em consideração questões no que diz respeito a emissões ambientais mais altas e teor de nitro aumentado do produto, benefícios ou potencial totais de enriquecimento de oxigênio não podem ser alcançados. A figura 1 mostra a dificuldade na justificativa econômica de instalações de tamanho menor devido ao período de retorno de capital mais longo. No entanto, com enriquecimento de O_2 , esse período de retorno de capital pode ser significativamente reduzido.

Sumário da Invenção

[009] A presente invenção provê um método para a remoção de contaminantes a partir de uma corrente de gás residual em um processo de produção de ácido sulfúrico compreendendo as etapas:

- a) contato da dita corrente de gás residual com ozônio;
- b) direção da dita corrente de gás residual a um purificador em partículas;
- c) direção da dita corrente de gás residual a uma secadora de gás; e
- d) recuperação da dita corrente de gás residual.

[0010] A presente invenção também provê um método para a remoção de contaminantes a partir de uma corrente de gás a partir de um eliminador de névoa de candeia em um processo de produção de ácido sulfúrico compreendendo as etapas:

- a) contato da dita corrente de gás com ozônio;
- b) direção da dita corrente de gás a um purificador ambiental; e
- c) recuperação da dita corrente de gás.

[0011] A presente invenção ainda provê um método para a produção de ácido sulfúrico compreendendo as etapas:

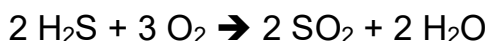
- a) recuperação de uma corrente de gás a partir de um forno de recuperação de ácido sulfúrico;
- b) direção da dita corrente de gás a um purificador em partículas;
- c) injeção de ozônio para dentro da dita corrente de gás antes que ela entre no dito purificador em partículas;
- d) direção da dita corrente de gás purificada a uma torre de secagem de gás;
- e) direção da dita corrente de gás purificada, seca a um leito de catalisador para converter dióxido de enxofre presente na dita corrente de gás purificada, seca em trióxido de enxofre;
- f) direção da dita corrente de gás contendo trióxido de enxofre a uma torre de absorção de ácido sulfúrico; e
- g) recuperação de ácido sulfúrico.

[0012] A invenção refere-se à capacidade de liberação de gargalo de instalação de produção de ácido sulfúrico particularmente quando gás de SO₂ é derivado de fontes outras que não enxofre elementar. Exemplos de gás de SO₂ derivados de fontes de enxofre são:

1.) Forno de processamento de minério de metal onde SO₂ é produzido como um resultado da reação entre sulfeto de metal e oxigênio



2.) H₂S gerado por processos de refinaria



3.) Forno de ácido sulfúrico residual ou gasto contendo sulfato



[0013] A corrente de ácido sulfúrico gasto é em geral ácido sulfúrico

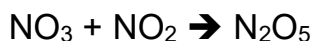
contaminado ou fraco que frequentemente tem água e alguns subprodutos da reação principal e necessita de ser purgados. Uma das fontes principais de ácido sulfúrico gasto é o processo de alquilação de gás de refinaria onde corrente de gás contendo C₄ (butenos, isobutenos) é submetida uma reação de alquilação para produzir carga de alimentação de petróleo contendo iso-octano. Outros processos importantes que usam ácido sulfúrico são esterificação, nitração, oxidação, e sulfonação de moléculas orgânicas. Alguns exemplos específicos onde a corrente de ácido sulfúrico gasto é purgada na fabricação são a produção de ácido oxálico, Náilon 66 (ácido adípico), e dioctila, dietila, ftalatos de dimetila, etc.

[0014] Embora teoricamente a maior parte do ácido sulfúrico gasto possa ser regenerada, economicamente faz sentido recuperar ácido sulfúrico a partir de correntes que são geradas em grandes quantidades com baixo teor de água; especialmente onde meios mais econômicos de remoção ou tratamento não são viáveis ou práticos.

[0015] Há numerosos métodos de remover, reduzir ou prevenir formação de NO_x nos sistemas de produção e regeneração de ácido sulfúrico. A maior parte desses métodos são ou não muito eficazes, são de capital intensivo, complicados e/ou exigem quantidade significativa de energia.

[0016] A presente invenção provê uma nova abordagem para a remoção de NO_x em duas localizações diferentes com base nas necessidades exigidas do operador de instalação. Se a necessidade primária for para reduzir um teor de nitro do ácido sulfúrico do produto, a primeira opção é mais adequada e se o NO_x no gás de combustível na chaminé é a preocupação, a segunda opção pode ser uma ótima escolha.

[0017] Em ambas as opções, ozônio é injetado para dentro da corrente de gás para oxidar NO_x insolúvel para dar óxidos altamente solúveis de nitrogênio.

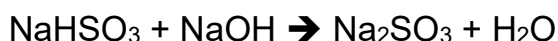
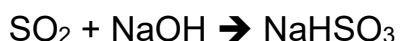


N_2O_5 é muito solúvel comparado com NO_2 e NO e, portanto, pode ser facilmente purificado com água.



[0018] Ozônio é gerado no sítio e quando necessário por uso ou de um ar instrumento seco de até 0,15 MPa (25 psig) (psig = libras por polegada quadrada manométrica) (1 psig = 0,07 kg/cm² manométrico) para produzir 2,7% em peso de ozônio ou 93% ou oxigênio de pureza mais alta para produzir 10% em peso ou ozônio de concentração mais alta.

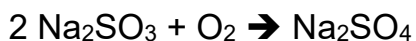
[0019] Na segunda opção, o purificador ambiental não apenas remove NO_x , mas também destina-se a remover SO_2 não convertido. Portanto, a solução de purificação consiste em solução de carbonato ou hidróxido de sódio. Absorção de SO_2 na solução de hidróxido ou carbonato de sódio forma sulfito e bissulfito de sódio in situ.



[0020] A presença de sulfito é essencial na opção 2 para despejar ozônio em excesso se concentração de NO_x na corrente de gás tratada devesse ser reduzida abaixo de 20 ppm ('partes por milhão') em volume. Ozônio não reagido no purificador é despejada na seguinte reação:



[0021] Além do ozônio que oxida sulfito, oxigênio presente na corrente de gás também oxida sulfito na solução de purificação para dar sulfato.



[0022] NO_2 na corrente de gás também é conhecido como exaurindo sulfito na corrente aquosa. Portanto, se emissão de ozônio via a

corrente de gás tratada para a chaminé é uma preocupação, sulfito suplementar pode ser adicionado ao purificador ambiental. Tiossulfito de sódio ou enxofre reduzido pode ser adicionado no purificador ambiental para manter o nível exigido de sulfito para esgotamento de ozônio.

Breve Descrição dos Desenhos

[0023] Figura 1 é um gráfico que representa capacidade de instalação versus ano para recuperar custo de capital.

[0024] Figura 2 é um gráfico que mostra o aumento em NO_x e nitro uma vez que teor de oxigênio na alimentação aumenta.

[0025] Figura 3 é uma representação esquemática de um processo de regeneração de ácido sulfúrico (SAR) integrado com os esquemas de redução de NO_x pela presente invenção.

[0026] Figura 4 é um gráfico que representa o aumento em receita versus aumento de capacidade em enriquecimento de oxigênio.

Descrição Detalhada da Invenção

[0027] Uma instalação de regeneração de ácido sulfúrico (SAR) e sistema de recuperação de ácido em um forno calcinador de minério de metal é uma forma levemente modificada de uma instalação de ácido sulfúrico de queima de ácido sulfúrico. Em todos os três tipos de instalações, uma fonte de enxofre é convertida em SO_2 no gás de processo. Nos dois primeiros tipos de instalações, correntes contendo SO_2 têm material de partícula e necessitam serem lavadas e secas antes da oxidação para dar SO_3 . A corrente contendo SO_2 limpo e seco é passada através de uma série de trocadores de calor e leitos de catalisador de V_2O_5 para convertê-los em SO_3 a cerca de 700°C . Tipicamente de 3 a 4 leitos de catalisador chamados conversores são usados. O calor oriundo da corrente de gás de processo que sai no leito de conversor final é usado no aquecimento do gás que entra no conversor por séries de trocador de calor em cascata. SO_3 é absorvido no absorvedor de ácido sulfúrico para formar óleo ou 98% de ácido sulfúrico e algum produto é

continuamente removido.

[0028] Nas instalações de ácido sulfúrico mais próximas, a corrente de gás de combustível oriunda do absorvedor é novamente aquecida e é passada através de um leito de V_2O_5 para oxidar quantidades residuais de SO_2 e então é submetida a um outro absorvedor para remover quase a totalidade de enxofre como SO_3 . O gás de exaustão oriundo do segundo absorvedor é passado através de um dispositivo de eliminação de névoa de candeia para remover névoa de H_2SO_4 e é finalmente purificado com soda cáustica em um purificador ambiental antes da exaustão através da chaminé. Purificadores ambientais são sempre empregados e na maioria das vezes configurados no trem para satisfazer os regulamentos locais que governam emissões de SO_2 .

[0029] A principal diferença entre um ácido sulfúrico de queima de enxofre tradicional e uma recuperação de ácido ou unidade de SAR é como a fonte de enxofre é convertida em SO_2 . Uma unidade de SAR como mostrada na figura 3 usa um forno para converter ácido sulfúrico gasto em SO_2 . Uma vez que a decomposição de H_2SO_4 é endotérmica e é favorecida por aumento da temperatura, carga de alimentação de hidrocarboneto ou de gás natural é exigida para elevar a temperatura do forno. Em geral ácido sulfúrico finamente atomizado é mantido a $650^{\circ}C$ ou mais alta por um período de tempo suficiente para se obter 99,5% de conversão. Uma corrente de alimentação suplementar de H_2S pode ser fornecida como alimento a esse forno por três razões primárias, 1) H_2S tem um valor calorífico 2) é uma boa fonte de enxofre e 3) há um benefício monetário no cuidado de H_2S . A exaustão oriunda do forno de SAR, além do SO_2 , tem outros contaminantes, tais como cinza fina, etc. Depois da recuperação do calor na caldeira de calor residual, o gás de exaustão está por volta de $230^{\circ}C$ a $260^{\circ}C$. Esse gás de processo é submetido a uma lavagem aquosa para remover material de

partícula, cinza fina e outras impurezas. O gás é então seco por purificação com ácido sulfúrico e é enviado para uma série de conversores e trocadores de calor.

[0030] Em uma instalação de ácido sulfúrico convencional, enxofre elementar fundido é queimado em um forno para formar dióxido de enxofre. Em contraste com SAR, SO_2 produzido a partir de enxofre elementar está relativamente livre de poeira, cinza fina e outros contaminantes e não exige "lavagem ou purificação". A corrente de gás contendo SO_2 oriunda do forno pode ser diretamente levada à série de trocadores de calor, conversores e caldeiras de calor residual. Portanto instalações de ácido sulfúrico de queima de enxofre exportam tanto quanto 1,4 toneladas de vapor por tonelada de ácido sulfúrico produzido.

[0031] Algum NO_x é sempre produzido em fornos onde SO_2 é gerado. A reação de decomposição de ácido sulfúrico no processo de SAR, em particular, é favorecida por temperatura de forno mais alta que por sua vez leva um pouco do nitrogênio a converter em óxido nítrico no forno. Algum conteúdo de nitrogênio orgânico no ácido sulfúrico gasto se converte em óxido nítrico no forno. Para assegurar destruição adequada de contaminação orgânica em ácido sulfúrico gasto, um certo tempo de residência é exigido à temperatura de forno. Para aumentar quantidade produzida de unidade de SAR (até 30%) o forno é frequentemente suplementado com corrente de oxigênio puro. A totalidade disso leva à formação de NO_x no forno.

[0032] NO_x formado consiste principalmente em NO e NO_2 . Tanto óxido nítrico (NO) quanto dióxido de nitrogênio (NO_2) são gases moderadamente solúveis. Eles não são significativamente removidos nos purificadores de partícula e passam juntamente com gás de processo através de conversores no absorvedor de ácido sulfúrico. Algum do NO reage com o ácido sulfúrico e forma ácido nitrosil sulfúrico "nitro" e confere

uma coloração violeta ao produto de ácido sulfúrico. Usuários de ácido sulfúrico industrial são sensíveis a concentrações de "nitrogênio" ou "nitro" no ácido sulfúrico. A exaustão a partir do absorvedor de ácido sulfúrico ainda tem uma concentração de equilíbrio de NO, algum do qual ulteriormente condensa no eliminador de névoa de candeia como nitro. Finalmente, o restante do NO sai na instalação de ácido sulfúrico com gás de exaustão que é emitido para a atmosfera via a chaminé.

[0033] A fim de aumentar a capacidade de produção no forno de minério de metal ou forno de SAR de saída, o ar de alimentação pode ser suplementado com oxigênio. A figura 2 mostra o efeito do enriquecimento de O₂ nas emissões de chaminé e na qualidade do produto. Como mostrado na figura 2 com um aumento em concentração de O₂ na alimentação, teor de NO_x no gás de combustível através da chaminé rapidamente aumenta e assim o teor de nitro do ácido de produto.

[0034] Portanto, é muito provável que o enriquecimento que provê até 30% de mais quantidade produzida pode causar preocupações com o ambiente e a qualidade produzida. Além disso, embora razões exatas não sejam conhecidas, mas teor de nitro mais alto no ácido de produto está também associado à pluma visível na chaminé.

[0035] Muitas regiões geográficas nos Estados Unidos tais como as regiões nordeste, Houston-Galveston e Califórnia caem sob regulamentos e regras de área de não obtenção de ozônio. O controle de emissões de NO_x é uma preocupação primária para autoridades de proteção ambiental estadual e federal.

[0036] A Lei de Ar Limpo de 1990 e as regras de qualidade de ar interestadual (IAQR) administram sob mandato o USEPA, as autoridades de controle de qualidade de ar estadual e local para implementar padrões mais duros para melhorar qualidade de ar. A maioria das refinarias existentes que geram ácido sulfúrico gasto estão na costa leste,

costa do golfo e ao longo da costa oeste dos Estados Unidos. A quantidade de ácido sulfúrico gasto gerada por uma refinaria individual não é grande suficiente para uma unidade de SAR economicamente viável. Portanto, uma unidade separada que pode processar correntes de ácido sulfúrico gasto de mais do que uma refinaria é mais preferível. Tal unidade se torna uma fonte nova e independente e, portanto, é externa a autorização regional de qualquer uma refinaria.

[0037] Ácido sulfúrico tem uma comodidade de valor muito baixo e é um carregamento perigoso para transportar. Há também pressão crescente sobre as refinarias para reduzir o teor de enxofre de combustíveis líquidos (diesel). É, portanto, de interesse estabelecer uma instalação de ácido sulfúrico gasto na vizinhança de refinarias onde ácido sulfúrico de produto e gasto possam ser trocados via oleoduto. Além disso, unidades de SAR podem também vantajosamente processar quantidades adicionais de H_2S geradas por essas refinarias. No entanto, tal localização como mencionada acima convida um exame minucioso exato na permissão ambiental e ordens para a indústria buscar dispositivos de controle de poluição que satisfaçam padrões de MACT.

[0038] Recorrendo à figura 3, um forno A é alimentado através da linha 1 com gás de combustível. Ácido gasto é alimentado através da linha 2 e oxigênio e sulfeto de hidrogênio são alimentados através da linha 3 e 4 respectivamente. Gás residual oriundo do forno A levará através da linha 13 e entra na caldeira B de calor residual. Corrente oriunda da caldeira B de calor residual sairá através da linha 15. O gás residual do resfriador sai da caldeira B de calor residual através da linha 14 e entra no aquecedor de ar C que é ar alimentado através da linha 5. Ar quente oriundo do aquecedor de ar C também será dirigido através da linha 1A para dentro da linha 1 para o gás de combustível sendo alimentado ao forno. Em uma configuração alternativa linhas 3 e 4 podem também ser dirigidas para dentro da linha 1.

[0039] A corrente de gás residual levará um aquecedor de ar C através da linha 16 e será dirigido para dentro do purificador de partícula D. A primeira opção da presente invenção se inicia aqui com a introdução de ozônio através da linha 16 tal que a corrente de gás residual e ozônio são misturados entre si antes da corrente de gás residual entrar no purificador de partícula D. Se a temperatura de gás residual que entra no purificador de partícula D exceder 135°C, gás de combustível pode ser tratado com "resfriamento brusco" antes da mistura com ozônio. A corrente de gás purificada sairá no purificador de partícula através da linha 18. A solução de purificação é bombeada para fora do purificador de partícula D através da bomba 17 e é dirigida para dentro do conjunto de tubo de comunicação de spray através da linha 17A.

[0040] A corrente de gás úmida na linha 18 tem ar injetado para dentro dela através da linha 6 e sua corrente agora entra na torre de secagem de gás E. A solução usada na torre de secagem de gás E (em geral H_2SO_4) é bombeada para fora através da bomba 19 e reentra na torre via um distribuidor de líquido através da linha 19A. Algum H_2SO_4 circulante oriundo dessa torre é trocado com ácido sulfúrico da torre de absorção J. Esse circuito não é mostrado no diagrama. Gás seco leva a torre de secagem de gás E através da linha 20 e essa corrente de gás está a cerca de 65°C. Essa corrente de gás seco entrará em uma série de trocadores de calor, nesse exemplo F, G e H respectivamente através da linha 20 antes de entrar o conversor I. Conversor I tem através de conversores separados presentes ali materiais catalíticos que converterão corrente de gás de dióxido de enxofre seco e limpo que entra no conversor I em trióxido de enxofre. O trióxido de enxofre gerado pela conversão catalítica sairá do conversor I através da linha 23 e será dirigido para o primeiro trocador de calor H onde será resfriado e reentrará no conversor I a um ponto mais baixo do que quando ele é removido. O mesmo verifica com trióxido de enxofre removeria através da linha 22

onde entrará no segundo trocador de calor G e reentrará o conversor I a um ponto mais baixo do que onde ele foi removido. Finalmente o trióxido de enxofre convertido é removido a partir do fundo do conversor I através da linha 21 e passará através do terceiro trocador de calor antes que ele entre na torre de absorção J de ácido sulfúrico. O sistema de trocador de calor pode também ter a provisão de produzir corrente. Oxidação de SO_2 a SO_3 é altamente exotérmica e ocorre a altas temperaturas em aplicações industriais. Prática normal é realizá-la na faixa de temperatura em excesso de 550°C . Há muitas configurações praticadas na recuperação significativa e uso de calor. A presente invenção é aplicável a todas as configurações. Em consideração a brevidade descreveu-se apenas uma delas neste exemplo.

[0041] Ácido sulfúrico é introduzido na torre de absorção de ácido sulfúrico através da linha 7 e a solução de absorção sairá através da bomba 24 através da linha 24A que introduz a solução de absorção no distribuidor de líquido no topo da torre de absorção J de ácido sulfúrico. Óleo ou ácido sulfúrico como produto é removido através da linha 8. A corrente de gás que tem muito de seu teor de ácido sulfúrico foi removido levará a torre de absorção J através da linha 25 e entrará no trocador de calor K final antes de entrar no conversor L final. O conversor L final conterá material catalítico que novamente converterá qualquer dióxido de enxofre residual em trióxido de enxofre.

[0042] A corrente de gás que sai do conversor que agora contém pouco dióxido de enxofre é dirigida através da linha 26 para dentro da torre de absorção M de ácido sulfúrico. Ácido sulfúrico é circulado nessa torre. A solução de purificação (ácido sulfúrico) é recuperada através da bomba 9A e é realimentada ao distribuidor de líquido através da linha 9B. Algum ácido sulfúrico (produto) é também removido a partir de 9A via linha 10. Uma solução de ácido sulfúrico é adicionada à torre de

absorção M através da linha 9. O gás purificado levará a torre de absorção de ácido sulfúrico final através da linha 28 e entrará no eliminador de névoa de candeia N. O eliminador de névoa de candeia N conterá dispositivos de filtração de malha ou outros dispositivos de filtração de gás para separar a mistura de gás que entra no eliminador que contém dióxido de enxofre, algum ácido sulfúrico, óxidos de nitrogênio, dióxido de carbono e oxigênio e nitrogênio. O ácido sulfúrico residual que é separado da mistura de gás levará o eliminador de névoa de candeia através da bomba 29 e será dirigido para dentro da linha de alimentação 10. Algumas vezes, a coleta a partir do eliminador de névoa não é misturado com o ácido de produto (na linha 10) e separadamente processou como ele pode ter concentração mais alta de nitro.

[0043] A corrente de gás separada que ainda contém óxidos de nitrogênio levará o eliminador de névoa de candeia N através da linha 30. Ozônio é injetado para dentro dessa linha através da linha 12 de modo que ela mistura com a corrente de gás contendo os óxidos de nitrogênio antes de entrar no purificador O ambiental. A mancha de injeção de ozônio na linha 30 é assim escolhida como prover tempo de residência adequado para ozônio misturar e oxidar NO_x antes de entrar no purificador O. Ozônio é injetado via bocal(ais) ou tubo perfurado para assegurar mistura total dentro da carga da corrente de gás.

[0044] No purificador O a solução purificará os óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre na mistura de gás. A solução purificadora é removida a partir do purificador O ambiental através da bomba 31 e é sangrada do sistema através da linha 11 de sangramento do purificador. A parte da solução que não é eliminada pela sangria é redirecionada para dentro do purificador O ambiental para dentro de seus cabeçotes ("headers") de spray através da linha 31A. O gás que está agora substancialmente livre de óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre levará o purificador O ambiental através de linha 32 a ser dirigido para a chaminé. O

pH do purificador ambiental é mantido por alimentação de soda cáustica ou carbonatos alcalinos que não é mostrado na figura.

[0045] Quando SO_x , presente na linha 30 é baixo, sulfito gerado in situ no purificador O ambiental pode não ser suficiente para diminuir o ozônio não reagido. Uma alimentação pequena de sulfito de sódio, tiosulfato ou enxofre reduzido pode ser alimentado para manter concentração de sulfito no purificador ambiental necessário para diminuir ozônio.

[0046] A primeira opção inventiva é para tratar o gás de processo que sai da caldeira de calor residual a jusante do forno de SAR a uma baixa temperatura (de preferência menos do que 132°C) para seletivamente oxidar NO_x para dar óxidos solúveis em água superiores tal como N_2O_5 , que reage com umidade no gás de combustível para formar ácido nítrico. Testagem extensiva em várias instalações indicou que essa tecnologia não oxida SO_2 para gerar qualquer quantidade mensurável de SO_3 . O purificador por via úmida para remover cinza fina e outro material de partícula na corrente de gás de processo também remove essa forma oxidada de NO_x , a saber N_2O_5 e ácido nítrico. Essa opção produz um gás de processo contendo SO_2 que está substancialmente livre de NO_x . Portanto, se essa alternativa for escolhida, o produto de ácido sulfúrico não conterá quantidades desagradáveis de ácido sulfúrico de nitrosila ou nitro. Uma vez que um excesso de ozônio na corrente de gás de combustível de processo é de pouca consequência nos processos de SAR, níveis de NO_x tão baixo quanto 2 ppm (*'partes por milhão'*) podem ser mantidos com a devida engenharia e processos de controle. Se o tratamento com "resfriamento brusco" é usado para reduzir a temperatura do gás de combustível, cuidado deve ser tomado para reduzir ou minimizar gotículas de água na zona de oxidação de ozônio.

[0047] A segunda opção inventiva é para tratar o gás de combustível de processo que sai o eliminador de névoa de candeia. O teor de

SO₂ do gás de combustível varia de 50 a 2000 ppm ('partes por milhão') dependendo do projeto da instalação. Esse gás de combustível também contém alguma névoa de ácido sulfúrico, entre 10 a 1000 ppm ('partes por milhão') de NO_x, 4-12% de CO₂ e o restante de nitrogênio e oxigênio. NO_x pode ser seletivamente oxidado para dar N₂O₅ e vapor de ácido nítrico por mistura de ozônios no gás de combustível. O purificador ambiental com solução aquosa de solução de carbonato/bicarbonato alcalina ou soda cáustica pode reduzir substancialmente tanto SO_x quanto NO_x ao mesmo tempo antes da exaustão de gás de combustível para a chaminé. Para neutralizar ácido nítrico, haverá um leve aumento no consumo de álcali do purificador.

[0048] Ambas as opções mostradas acima são capazes de fornecer uma ampla faixa de eficácias de remoção de NO_x desejado com grandes variações nas condições de processo e independentemente de aumento nos óxidos de nitrogênio de alimentação ou oscilações de carga. Correspondentemente, a presente invenção pode ser usada ou para tratar gás de combustível ou processo para qualidade/concordância ambiental (primeira opção) ou unicamente para a concordância ambiental (segunda opção).

[0049] Como visto no exemplo acima, não há novo equipamento para ser adicionado e equipamento existente pode ser modificado ou retro ajustado com armação de injeção de O₃/O₂.

[0050] O custo de impacto de tal solução de controle de NO_x é uma fração pequena do benefício que poderia ser alcançado por enriquecimento de O₂.

[0051] A figura 4 mostra uma representação clara de receita com incremento devido à capacidade de incluir melhoramento de custos de operação aumentados.

[0052] Embora essa invenção tenha sido descrita com relação a

concretizações particulares da mesma, é evidente que numerosas outras formas e modificações da invenção serão óbvias por aqueles versados na técnica. As reivindicações anexas nessa invenção em geral seriam interpretadas para cobrir todas as tais formas óbvias e modificações que estão dentro do espírito e escopo da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a remoção de contaminantes a partir de uma corrente de gás de resíduo (16) em um processo de produção de ácido sulfúrico, em que oxigênio é injetado para dentro de um forno (A) do dito processo de produção de ácido sulfúrico **caracterizado** pelas etapas:

a) contato da dita corrente de gás de resíduo (16) a uma temperatura de 135°C ou menor com ozônio;

b) direção da dita corrente de gás de resíduo (16) a um purificador de partículas (D) onde sulfito é adicionado ao dito purificador;

c) direção da dita corrente de gás de resíduo (18) a um secador a gás (E); e

d) recuperação da dita corrente de gás de resíduo (20).

2. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dita corrente de gás de resíduo (16) é de um boiler térmico de resíduo (B).

3. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dita corrente de gás de resíduo (16) contém dióxido de enxofre, óxidos de nitrogênio, cinza fina e partículas.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que o dito ozônio converte os ditos óxidos de nitrogênio em N_2O_5 e ácido nítrico.

5. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o dito purificador de partícula (D) remove a dita cinza fina, partículas, N_2O_5 e ácido nítrico a partir da dita corrente de gás de resíduo (16).

6. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a dita corrente de gás de resíduo recuperada (20) é dirigida a um leito de catalisador e uma torre de absorção de ácido sulfúrico (I).

7. Método de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado**

pelo fato de que a corrente de gás de resíduo (30) é oriunda de um eliminador de névoa de candeia (N).

capacidade de SAR versus recuperação de custo

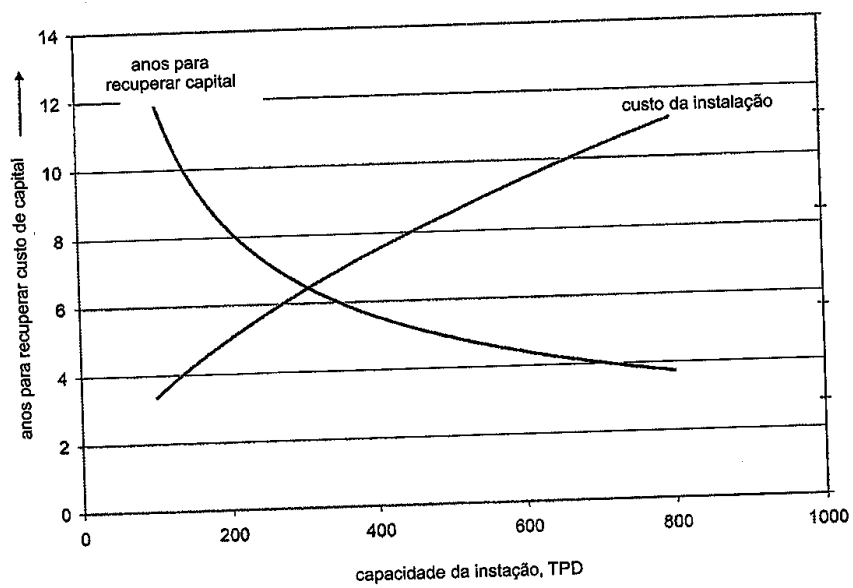


FIG. 1

efeitos de enriquecimento de O₂ sobre emissões e qualidade de produto

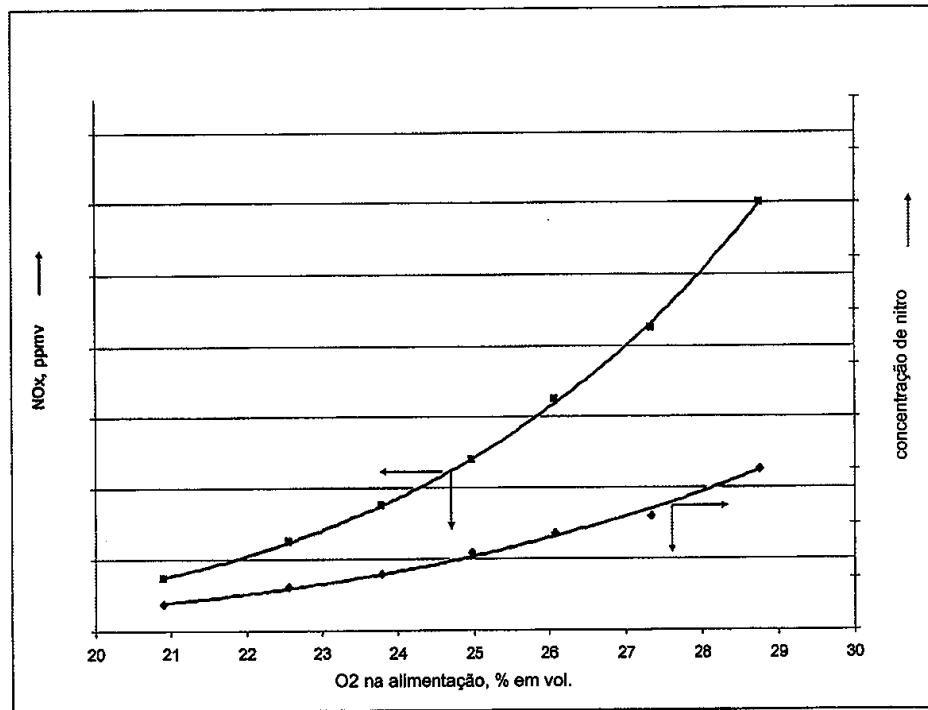


FIG. 2

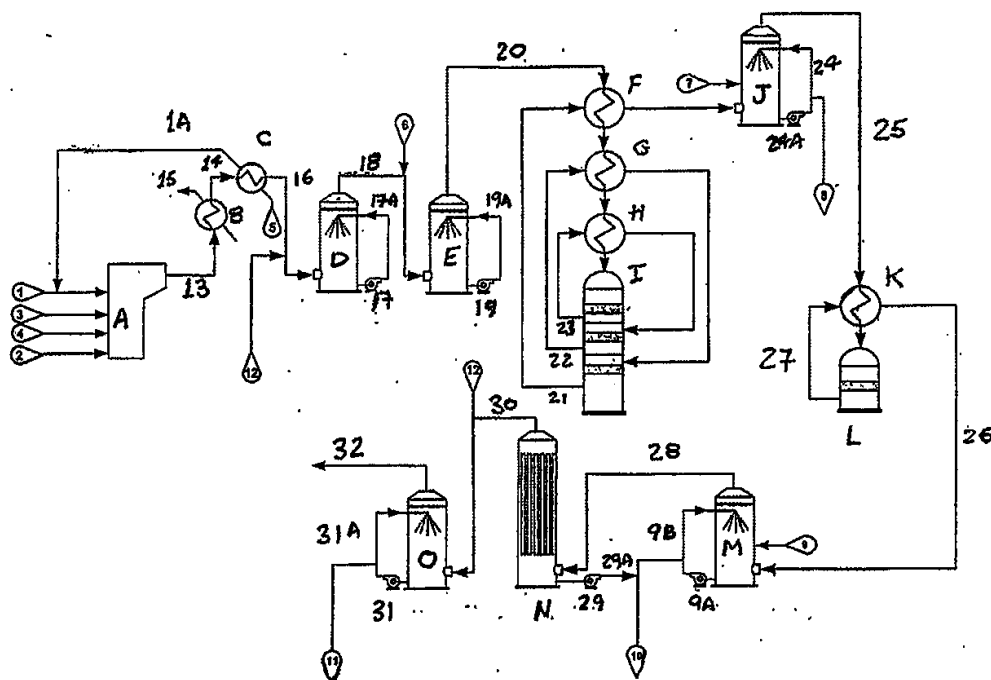


FIG. 3

probabilidade e custo de enriquecimento de O₂
com opções de controle de Nox

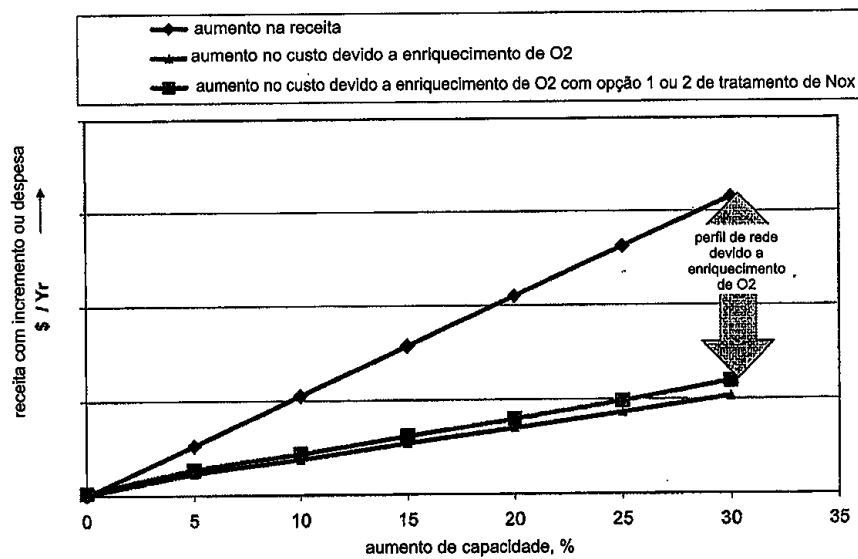


FIG. 4