



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)		T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
97.791 U				
Requerente (71): CHEMREC AKTIEBOLAG, sueca, industrial, com sede em P.O. Box 44, S-182 11 Danderyd, Suécia				
Inventores (72): LARS STIGSSON e NILS BERNHARD				
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)	
Data do pedido	Pais de Origem	N.º de pedido		
31.05.1990	SE	9001957-1		
Epigrafe: (54) "PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E DE SÓDIO DE UM GÁS DE PROCESSO QUENTE FORMADO DURANTE A GASEIFICAÇÃO DE LIXÍVIA EXAUSTA DA INDÚSTRIA DE POLPA DE CELULOSE KRAFT MEDIANTE O CONTACTO COM LÍQUIDOS ALCALINOS CONTENDO IÕES HIDROGENOSSULFURETO E IÕES HIDRÓXIDO"				
Resumo: (máx. 150 palavras) (57)				
<p>A presente invenção refere-se a um processo para a separação de compostos de enxofre e de sódio de um gás de processo quente formado durante a gasificação de lixívia exausta da indústria de polpa de celulose Kraft, mediante o contacto com soluções alcalinas que contêm iões hidrogenossulfureto e iões hidróxido em dois ou mais andares, de tal maneira que o gás do processo no primeiro andar passa através de um tubo de Venturi e/ou de uma trapa de líquido em que é posto em contacto com um líquido de lavagem alcalino, por meio do qual gotículas de massa fundida presentes no gás do processo são separadas da</p>				

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBRADAS



INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA
TEL: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido (22)	Classificação Internacional (51)
Resumo (continuação) (57)			<u>2</u>
<p>corrente gasosa e retiradas sob a forma de uma solução aquosa, e, no andar subsequente de lavagem, é posto em contacto com um líquido de lavagem finamente disperso que contém iões hidróxi-do e iões hidrogenossulfureto com uma proporção molar maior que 4:1.</p>			

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

(Dr. Jorge Garin)

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

"PROCESSO PARA A SEPARAÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E DE SÓDIO DE UM GÁS DE PROCESSO QUENTE FORMADO DURANTE A GASEIFICAÇÃO DE LIXÍVIA EXAUSTA DA INDÚSTRIA DE POLPA DE CELULOSE KRAFT MEDIANTE O CONTACTO COM LÍQUIDOS ALCALINOS CONTENDO IÕES HIDROGENOSSULFURETO E IÕES HIDRÓXIDO"

DESCRIÇÃO

Campo Técnico

A presente invenção refere-se a um processo para a separação dos compostos de enxofre e de sódio de um gás de processo formado durante a gaseificação de lixívia exausta, tal como lixívia negra proveniente da indústria de fabricação de polpa de celulose pelo processo Kraft, em que os compostos são separados por lavagem em um ou mais andares fazendo-os contactar com ião hidróxido e com ião sulfureto de hidrogénio contendo líquidos alcalinos que estão normalmente presentes na referida indústria.

O objectivo da presente invenção é proporcionar um processo em que se obtém um gás de processo substancialmente puro, essencialmente isento de compostos de enxofre e de sódio.

Enquadramento Geral da Invenção

Durante a gaseificação de substâncias carbonosas, como, por exemplo, lixívia negra, forma-se um gás combustível, daqui por diante designado por "gás de processo", que compreende monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogénio. O gás de processo obtido tem graus de pureza variáveis de acordo com a qualidade do combustível original relativamente ao teor de enxofre e à composição das cinzas.

Um certo número de processos de gasificação trabalha a temperaturas de tal maneira elevadas que os compostos inorgânicos formam cinzas fundidas, enquanto outros processos trabalham a temperaturas mais baixas em que as cinzas ficam no estado sólido ou no estado parcialmente sólido durante a realização da gasificação. A gasificação da lixívia negra realiza-se normalmente a temperaturas compreendidas entre 700 e 1000°C.

A patente de invenção sueca SE-C-448 173 refere-se a um processo para a recuperação de produtos químicos e de energia a partir de lixívias de celulose exaustas obtidas na indústria de fabricação de polpa de celulose e compreende a combustão parcial da lixívia negra a pressões do reactor superiores à ambiente, de modo que se obtém uma massa fundida da parte inorgânica da lixívia exausta juntamente com um gás de processo, que é arrefecido por passagem através de uma trapa do líquido que contém uma solução alcalina, enquanto a massa fundida inorgânica é dissolvida na referida solução alcalina. O gás do processo passa em seguida através de diferentes andares de lavagem, um dos quais pode utilizar uma solução de hidróxido de sódio como líquido de lavagem.

Uma propriedade característica da lixívia negra é a sua elevada reactividade que, entre outras propriedades, pode estar relacionada com o teor de oxigénio dos sólidos secos e com o efeito catalítico do sódio dos compostos de sódio.

Outra propriedade característica reside no facto de, durante a gasificação da lixívia negra, se formar uma fase inorgânica com baixo ponto de fusão. Esta fase fundida consiste essencialmente em compostos de sódio e de enxofre solúveis em água,

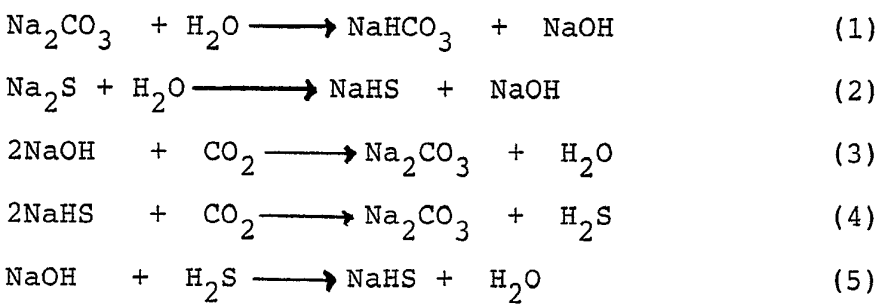
em contraste com as cinzas convencionais de carvão que contêm apenas uma pequena quantidade de compostos solúveis em água.

É importante que a transformação do carbono durante a gasificação seja mantida a um nível elevado e, portanto, a temperatura no reactor de gasificação deve ser mantida acima de 700°C.

Durante a combustão das lixívias exaustas provenientes do processo Kraft, forma-se muitas vezes um aerossol fino que contém os compostos de sódio. Este aerossol é muito difícil de separar mecanicamente e em combinação com as gotículas da massa fundida que são arrastadas representa um problema sério em ligação com a gasificação da lixívia negra.

O enxofre na lixívia negra forma compostos gasosos, líquidos e sólidos durante a gasificação. Na fase constituída pela massa fundida, o enxofre encontra-se presente principalmente sob a forma de sulfureto de sódio e, na fase gasosa, sob a forma de sulfureto de hidrogênio.

Os equilíbrios químicos que têm importância no presente sistema de lavagem são os seguintes:



Durante a absorção do sulfureto de hidrogênio em soluções alcalinas contendo sódio, formam-se Na₂S e NaHS. A ele-

vadas pressões parciais de CO_2 e a elevadas concentrações de ião sulfureto, pode libertar-se sulfureto de hidrogénio durante a formação de carbonato de sódio. Este facto é indesejável e é evitado na presente invenção como se mostra na descrição seguinte.

A absorção selectiva de sulfureto de hidrogénio no sistema é encorajada pelo curto tempo de contacto e por uma grande superfície de contacto entre o líquido de lavagem e a massa de gás. Isso consegue-se melhor automatizando o líquido de lavagem, por exemplo num ou mais injectores de pulverização. O processo de absorção pode realizar-se numa torre de pulverização com ou sem enchimento.

O objectivo da presente invenção é promover a captura do sulfureto de hidrogénio de acordo com os equilíbrios (4) e (5) e suprimir a formação de carbonato de sódio de acordo com os equilíbrios (1), (3) e (4). O líquido de lavagem utilizado no primeiro andar contém uma elevada concentração de iões sulfureto de hidrogénio e não deve portanto ser utilizado como líquido de lavagem nos andares subsequentes de lavagem de acordo com a presente invenção, visto que isso favoreceria a reformação do sulfureto de hidrogénio gasoso indesejável. Para evitar a nova formação indesejável de sulfureto de hidrogénio gasoso e para promover a sua captura, os líquidos de lavagem nos últimos andares de lavagem devem conter uma concentração consideravelmente maior de iões hidróxido em relação aos iões sulfureto de hidrogénio.

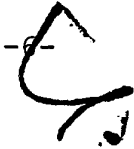
A protecção do meio ambiente está a tornar-se cada vez mais importante para a indústria do processo e não menos importante para a indústria de fabrico de polpa de celulose, em que,

entre outras razões, são desejáveis circuitos químicos fechados. Os líquidos alcalinos formados internamente nas instalações kraft são apropriados para emprego como líquidos de lavagem no processo de acordo com a presente invenção e os líquidos de lavagem exaustos são apropriados para a preparação de lixívia de cozimento.

Descrição da Presente Invenção

O objectivo da presente invenção é atingido fazendo contactar o gás de processo com líquidos de lavagem alcalinos que contêm iões sulfureto de hidrogénio e iões hidróxido em pelo menos dois andares separados, pelo que a invenção se caracteriza pelo facto de se fazer passar o gás de processo no primeiro andar através de um andar de arrefecimento e lavagem designado como garganta de venturi e/ou uma trapa de líquido em que se injecta um líquido aquoso na corrente gasosa, de vido ao que as gotas de massa fundida transportadas na citada corrente gasosa são dissolvidas e separadas da corrente gasosa sob a forma de uma solução aquosa que contém principalmente Na_2CO_3 , NaHS e NaOH , depois do que o gás do processo numa fase de lavagem subsequente é feito contactar com o líquido de lavagem alcalino que contém iões hidróxido e iões sulfureto de hidrogénio com uma proporção molar interna maior do que 4:1.

A primeira operação de arrefecimento e lavagem designada por trapa de líquido e/ou uma garganta de venturi deve preferivelmente ser instalada em ligação directa com o reactor de gasificação ou montada depois da separação de todos ou de parte dos compostos inorgânicos.



Nesta primeira fase, o gás é posto em contacto com uma solução aquosa alcalina que contém, entre outros, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e hidrogeno-sulfureto de sódio, de tal maneira que os compostos inorgânicos sólidos e líquidos formados se separem da corrente gasosa, enquanto o sulfureto de hidrogênio gasoso reage com o líquido de lavagem alcalino formando Na_2S e NaHS . Pode utilizar-se água que torna o sistema menos sensível à formação de incrustações, completa ou parcialmente, em vez do líquido alcalino nesta fase. A dissolução do carbonato de sódio a partir das gotas fundidas na corrente gasosa tornará rapidamente esta solução alcalina. O líquido obtido que é semelhante à lixívia verde na sua composição é retirado, opcionalmente depois de uma determinada recirculação e transferido para o sistema da lixívia verde da instalação. Simultaneamente, baixa-se a temperatura do gás do processo para um valor inferior ao ponto de ebulição do líquido de lavagem.

Num andar de lavagem subsequente, o gás de processo é de novo uma vez posto em contacto com o líquido de lavagem alcalino, no qual o teor de sulfureto de hidrogênio do gás é ainda mais reduzido. O gás é simultaneamente arrefecido até uma temperatura inferior a 65°C . A temperatura do líquido de lavagem não deve ultrapassar 50°C antes de entrar neste andar de lavagem.

Uma forma de realização preferida do processo de acordo com a presente invenção consiste em realizar a lavagem dos gases em três ou mais andares, de modo que a concentração do sulfureto de hidrogênio na corrente gasosa possa ser ainda mais reduzida. O líquido de lavagem num andar de lavagem posterior

deve preferivelmente ter uma proporção ião hidróxido/ião sulfureto de hidrogênio maior do que no andar de lavagem anterior.

Os líquidos de lavagem do processo de acordo com a presente invenção são preferivelmente preparados a partir do sistema de lixívia interno da instalação de fabricação de polpa. A utilização da solução de hidróxido de sódio como líquido de lavagem é também possível mas é muito mais dispendiosa.

Durante a fabricação da polpa de acordo com o método de fabricação de polpa do sulfato, utiliza-se uma lixívia de cozimento chamada lixívia branca que tem aproximadamente a seguinte composição:

- hidróxido de sódio, NaOH	80 a 120 g/l
- sulfureto de sódio, Na ₂ S	20 a 50 g/l
- carbonato de sódio, Na ₂ CO ₃	10 a 30 g/l
- sulfato de sódio, Na ₂ SO ₄	5 a 10 g/l

(Todos os compostos são expressos como hidróxido de sódio).

Durante a lavagem da suspensão de cal, obtém-se uma solução diluída chamada lixívia fraca. A lixívia fraca pode ser considerada como uma lixívia branca menos concentrada, o que significa que a proporção entre os diferentes compostos é aproximadamente igual à que existe na lixívia branca.

A lixívia verde primariamente presente no sistema é transformada em lixívia branca que tem aproximadamente a seguinte composição:

- carbonato de sódio, Na ₂ CO ₃	90 a 105 g/l
- sulfureto de sódio, Na ₂ S	20 a 50 g/l

- hidróxido de sódio, NaOH 15 a 25 g/l
- sulfato de sódio, Na₂SO₄ 5 a 10 g/l

(Todos estes compostos são expressos como hidróxido de sódio)

Tanto a lixívia branca como a lixívia fraca são excelentes líquidos de lavagem e devem ser utilizados durante a aplicação da presente invenção. Para sistemas de lavagem com grandes capacidades, a quantidade de lixívia fraca internamente disponível não é suficiente para a absorção satisfatória do H₂S do gás do processo. Nestes casos, prepara-se a lixívia de lavagem a partir da lixívia branca.

A lixívia verde não é apropriada como líquido de lavagem nos últimos andares de lavagem, visto que a proporção molar entre os iões hidróxido e os iões sulfureto de hidrogénio é insuficiente ou apenas igual a cerca de 3:1.

O desenho anexo é uma representação esquemática de uma instalação para a fabricação e a lavagem do gás de processo de acordo com a presente invenção.

Nesse diagrama, 1 representa um reactor para a gasificação da lixívia negra na extremidade superior do qual se introduz e faz arder a lixívia negra. Introduz-se líquido de lavagem sob a forma de lixívia fraca arrefecida através da tubagem 2 na secção intermédia do reactor 1 e a lixívia verde assim formada é retirada por intermédio da tubagem 3. O gás de processo é retirado através da tubagem 4 até um tubo de venturi 5 em que é lavado utilizando uma solução alcalina de acordo com o processo descrito antes, depois do que o gás é alimentado a um lavador 6, no qual o gás é lavado utilizando uma so-

lução alcalina com a forma de lixívia fraca adicionada através da tubagem 8, depois do que o gás é lavado utilizando água antes de o gás limpo ser retirado da parte superior do dispositivo de lavagem através da tubagem 9. A lixívia verde formada é retirada através da tubagem 7 a partir do fundo do dispositivo de lavagem 6, no qual a tubagem 7 se combina com a tubagem 3.

A invenção é também apropriada para a lavagem de gás do processo de sistema de gasificação que operam sob elevada pressão; no entanto, as temperaturas do gás do processo e das lixívias de lavagem devem ser ajustadas em relação com a temperatura de saturação do vapor de água às pressões de funcionamento nos diferentes andares de lavagem.

Exemplo de uma Forma de Realização

O gás de processo ligeiramente quente contendo gotículas fundidas de produtos químicos que têm a composição indicada mais abaixo é purificado no sistema de três andares de arrefecimento e lavagem que consistem numa trapa de líquido, num dispositivo de lavagem de venturi e numa torre de pulverização.

Composição do gás de processo:

CO	8,6 % em moles
CO ₂	11,4 % em moles
H ₂ O	23,6 % em moles
H ₂ S	0,1 % em moles
H ₂	11,0 % em moles
H ₂	até equilibrar

Composição da Massa Fundida:

Na_2CO_3	61,4 %	em peso
Na_2S	28,1 %	em peso
NaOH	10,1 %	em peso

Num primeiro andar de arrefecimento e lavagem, 12000 Nm^3/h de gás de processo à temperatura de 950°C são forçados a contactar com um líquido que tem a seguinte composição e caudal:

Na_2CO_3	8,6	kmoles/h
NaOH	3,8	kmoles/h
Na_2S	5,4	kmoles/h
H_2O	695	kmoles/h

A temperatura do líquido de lavagem é igual a cerca de 50°C .

Neste primeiro andar, os compostos inorgânicos de sódio são separados do gás e dissolvidos num líquido de lavagem e a lixívia verde resultante é retirada para o sistema de lixívia verde da instalação de fabricação de celulose. O gás do processo fica então quase completamente isento de compostos de sódio, mas no entanto ainda contém 0,2 mole de $\text{H}_2\text{S}_3/\text{Nm}^3$. O gás é então de novo posto em contacto uma vez com um líquido de lavagem alcalino num dispositivo de lavagem do tipo de tubo de venturi. O líquido de lavagem neste lavador tem uma temperatura igual a cerca de 30°C e tem a seguinte composição e caudal:

Na ₂ CO ₃	1,1	kmole/h
NaOH	7,5	kmole/h
Na ₂ S	5,3	kmole/h
H ₂ O	1420	kmole/h

Mistura-se a solução de lavagem resultante com os outros líquidos de lavagem e promove-se a sua retirada.

A temperatura do gás de processo depois deste andar desce para cerca de 60°C. O gás é finalmente lavado numa torre de pulverização.

O líquido de lavagem deste andar tem uma temperatura igual a cerca de 30°C e tem a seguinte composição e caudal:

Na ₂ CO ₃	1,1	kmole/h
NaOH	11	kmole/h
Na ₂ S	1,8	kmole/h
H ₂ O	1100	kmole/h

Neste andar de lavagem, o líquido de lavagem é atomizado por meio de injectores de pulverização. A absorção de H₂S gasoso neste andar é particularmente eficiente e a concentração de H₂S no gás de processo de saída é menor do que 5 mmol/Nm³.

O gás do processo, agora essencialmente isento de compostos de enxofre e de sódio, tem uma temperatura igual a cerca de 50°C e pode ser utilizado para a obtenção de vapor de água ou substituir combustíveis fósseis.

1

REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a separação de compostos de enxofre e de sódio de um gás de processo quente formado durante a gasificação de lixívia exausta da indústria de polpa de celulose Kraft, mediante o contacto com líquidos alcalinos contendo iões hidrogenossulfureto e iões hidróxido, em dois ou mais andares, caracterizado pelo facto de, numa primeira fase, o gás de processo passar através de um tubo de Venturi e/ou de uma trapa de líquido em que é feito contactar com um líquido de lavagem alcalino por meio do qual gotículas de massa fundida presentes no gás de processo são separadas do gás e retiradas como solução aquosa; em seguida, numa operação de lavagem subsequente, o gás de processo é posto em contacto com um líquido de lavagem finamente disperso contendo iões hidróxido e iões hidrogenossulfureto com

uma proporção molar maior do que 4:1.

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o líquido de lavagem alcalino numa operação de lavagem subsequente conter iões hidróxido e iões hidrogénossulfureto numa proporção molar maior do que 8:1, preferivelmente 8 a 25:1.

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o primeiro andar de arrefecimento e lavagem ser precedido por uma zona de separação em que a maior parte das partículas e gotículas presentes no gás de processo são separadas do gás.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os líquidos de lavagem serem preparados directamente ou indirectamente a partir de lixívia branca ou de lixívia fraca normalmente existentes nas instalações de polpa Kraft.

5.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo facto de a lavagem do gás se realizar em três ou mais andares.

6.- Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de o sistema de lavagem ope

13

rar a pressões superiores à pressão ambiente.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

