

## Produção do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

O ácido sulfúrico é um ácido forte, importante agente oxidante e desidratante, com inúmeras aplicações. Pode-se dizer que ácido sulfúrico é o produto mais importante da indústria química inorgânica, tendo o maior volume de produção mundial (190 milhões t/ano).

O ácido sulfúrico é comercializado na forma de soluções aquosas ou soluções de SO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, chamadas de óleuns, que são caracterizados pela porcentagem de SO<sub>3</sub> presente.

O maior emprego do ácido sulfúrico é, sem dúvida, na fabricação de fertilizantes. A indústria de fertilizantes utiliza o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para produzir ácido fosfórico, fertilizantes fosfatados e sulfato de amônio.

Outros usos do ácido sulfúrico incluem a fabricação de produtos inorgânicos (como os sulfatos), ácidos orgânicos (como acético, cítrico, oxálico), na siderurgia (decapagem do ferro e aço), na obtenção de metais pesados, na fabricação de corantes e pigmentos, explosivos, sabões e detergentes, fibras e farmacêuticos. Os óleuns são usados na industrialização do petróleo, na fabricação de explosivos (nitrocelulose, nitroglicerina, TNT), corantes, entre outros.

A produção brasileira é de cerca de 7 milhões t/ano, sendo 84% produzido a partir de enxofre e 16% a partir de gases metalúrgicos. A importação é praticamente nula. Cerca de 80% do ácido sulfúrico produzido no país é utilizado pelas indústrias de fertilizantes.

O primeiro processo comercial de produção de ácido sulfúrico foi o da câmara de chumbo, a partir do século XVIII. Esse processo utilizava óxidos de nitrogênio como catalisador para a conversão de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> em fase líquida, produzindo um ácido diluído (70-75%).

O processo de contato começou a ser utilizado comercialmente no final do século XIX e se tornou o processo predominante por volta de meados do século XX (a partir de 1970 praticamente já não haviam mais plantas de câmara de chumbo no mundo). Nesse processo a oxidação do SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> é feita utilizando um catalisador heterogêneo, seguido da absorção do SO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 98,3-99%, produzindo ácido concentrado e óleuns. As primeiras plantas de contato utilizavam Pt como catalisador, que foi substituído pelo pentóxido de vanádio, mais barato e menos sensível a envenenamento, a partir de cerca de 1930, e esse é o catalisador mais usado até hoje.<sup>(1)</sup> A seguir o processo de contato será descrito detalhadamente.

## 2.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO

Como matéria-prima para a produção de ácido sulfúrico pode ser utilizado o enxofre elementar, sulfetos metálicos, ou ácido sulfúrico usado (contaminado e diluído). O enxofre é o mais utilizado.

As usinas que queimam enxofre são as mais simples e baratas, pois não requerem uma purificação especial dos gases do queimador. Quando se usam outras matérias-primas, como sulfetos minerais ou ácidos usados, é necessária uma grande depuração: os gases que saem do queimador precisam ser purificados e passam por precipitadores de névoa ácida. Uma usina a partir de sulfetos metálicos chega a custar três vezes mais que uma usina com queima de enxofre, por causa do ustulador e dos equipamentos para purificação do gás.

Qualquer que seja a matéria-prima, o processo pode ser dividido em três etapas fundamentais: geração do  $\text{SO}_2$ , conversão do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  e absorção do  $\text{SO}_3$  para produzir o ácido sulfúrico. Se for utilizada uma única torre de absorção do  $\text{SO}_3$ , o processo é chamado de absorção simples; quando são utilizadas duas torres de absorção, chama-se processo de absorção dupla.

O processo de absorção simples, o primeiro a ser utilizado, conseguia conversões de  $\text{SO}_2$  de no máximo 97-98%; o processo de absorção dupla, introduzido a partir dos anos 1960, eleva a conversão para 99,5-99,8% e reduz as emissões de  $\text{SO}_2$  não convertido pelos fumos da chaminé.

Atualmente as plantas de absorção simples são usadas somente para processar gases com conteúdo de  $\text{SO}_2$  extremamente baixo, como os gases residuais de certos processos metalúrgicos. A menor concentração de  $\text{SO}_2$  que pode ser mantida numa operação contínua é 2% (vol.). Nas plantas de absorção simples é normalmente necessário tratar o gás residual em lavadores (wet scrubbers) para atingir limites permitidos de emissão de  $\text{SO}_2$ .

Uma grande vantagem do processo de absorção dupla é a capacidade de processar gases com maior concentração de  $\text{SO}_2$  (> 5%), o que significa menor volume de gás e conseqüentemente menores equipamentos para a mesma capacidade de produção. Como desvantagem, o processo de absorção dupla aumenta o custo da planta em 10-15% e também consome mais energia e produz menos vapor.

## 2.1.1 Geração do SO<sub>2</sub>

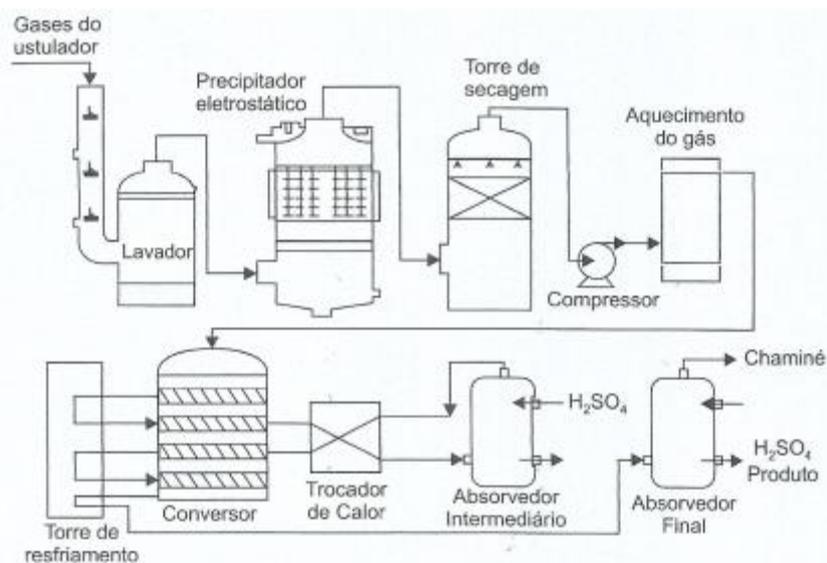
### 2.1.1.1 A partir de sulfetos metálicos

A geração de SO<sub>2</sub> a partir de sulfetos metálicos é feita por processos de ustulação, que consistem na oxidação dos sulfetos com ar, formando o óxido metálico correspondente e SO<sub>2</sub>.

As impurezas provenientes dos sulfetos metálicos, como cloro, flúor e arsênio, podem causar o envenenamento do catalisador utilizado no conversor de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>. Por isso, os gases provenientes do ustulador precisam ser purificados antes de serem enviados ao conversor catalítico.

Uma unidade de produção de ácido sulfúrico a partir de sulfetos metálicos está representada na Figura 2.1. Para a purificação dos gases do ustulador são utilizados basicamente dois equipamentos: um lavador (wet scrubber) e um precipitador eletrostático. No lavador o líquido de lavagem (que pode ser amônia, soda cáustica ou outros hidróxidos) é injetado em contracorrente com o gás, formando uma zona de grande turbulência, promovendo um íntimo contato gás/líquido. Com isso ocorre a absorção de gases ácidos e remoção de particulados mais grosseiros.

O precipitador eletrostático é um coletor de alta eficiência para partículas de todos os tamanhos, inclusive névoas e fumos. O gás passa entre um eletrodo de descarga de alta voltagem (50 mil V) e um eletrodo de coleta. Os elétrons emitidos dos eletrodos de descarga colidem com as moléculas de gás, ionizando-as. As moléculas negativamente carregadas migram para o eletrodo de coleta, carregando as partículas de poeira ou névoa. Pode-se utilizar um líquido de lavagem no precipitador para aumentar a condutividade das partículas a serem coletadas e assim aumentar a eficiência da coleta.



**Figura 2.1** Fluxograma do processo de produção de ácido sulfúrico a partir de sulfetos metálicos.

### 2.1.1.2 A partir de enxofre

O enxofre, após ser fundido e filtrado, é queimado com ar, previamente seco, em um forno a altas temperaturas, mediante a reação:



A Figura 2.2 apresenta um fluxograma do processo de produção de ácido sulfúrico a partir de enxofre. Em geral o enxofre é recebido pela planta na forma sólida; nesse caso a primeira etapa será a fusão do enxofre, neutralização e filtração do enxofre fundido.

No enxofre natural existem bactérias capazes de reduzi-lo. Ao fundir esse enxofre, forma-se bissulfeto ( $HS^-$ ), que é extremamente corrosivo. Para neutralizar o bissulfeto usa-se cal virgem (10-40 kg cal/ton S), formando-se preferencialmente sulfato de cálcio. O  $CaSO_4$  pode provocar entupimento das tubulações e por isso deve ser removido por filtração. Após a filtração o enxofre fundido é levado para um tanque de estocagem, aquecido por vapor.

Antes de entrar no queimador de enxofre o ar deve ser seco para evitar a formação de  $H_2SO_4$  no queimador e no conversor, reduzindo problemas de corrosão nos equipamentos downstream e emissão de névoas ácidas.

A secagem é feita em torres de absorção, utilizando-se  $H_2SO_4$  93-98% como agente dessecante. Utiliza-se para isso torres de aço revestidas com cerâmica, com recheio de anéis (Figura 2.3). O ar entra pelo fundo da torre em contracorrente com o ácido sulfúrico, a umidade do ar é absorvida pelo ácido (que sai, portanto, mais diluído da torre), e o ar seco é obtido pelo topo da torre. O teor de umidade residual do ar seco é inferior a  $50 \text{ mg/m}^3$ . Essa corrente de ar seco passa por removedores de névoa ácida, para retirar gotículas de ácido que tenham sido arrastadas, e um compressor antes de ser enviada ao queimador de enxofre.

O parâmetro controlador de uma reação de absorção é a pressão de vapor do gás que está sendo absorvido. À medida que a pressão de vapor do gás (água) sobre o líquido ( $H_2SO_4$ ) diminui, mais eficiente é a absorção. O que determina a pressão de vapor é a temperatura de absorção e a concentração do absorvedor. Quanto menor a temperatura, menor é a pressão de vapor; portanto baixas temperaturas favorecem a absorção. E a absorção é favorecida quanto mais concentrado for o ácido absorvente.

Como a absorção é exotérmica, o ácido sulfúrico que deixa a torre está numa temperatura maior que na entrada. Esse ácido tem a sua concentração corrigida por ácido concentrado (98,5-99%) proveniente dos absorvedores e retorna a torre de secagem após resfriamento.

Uma vez obtido o enxofre líquido e o ar seco, esses vão então para o forno queimador de enxofre. Para ocorrer a queima do enxofre líquido é necessário um sistema eficiente de atomização do enxofre, sendo que o sistema tem que estar a uma temperatura superior a  $120^\circ\text{C}$  para o enxofre não se solidificar. De fato, o enxofre fundido deve ser mantido numa temperatura de  $135\text{-}155^\circ\text{C}$ , onde a sua viscosidade é mínima.

Utiliza-se normalmente um sistema centrífugo de atomização, em que o enxofre é impulsionado pela pressão do ar, conseguindo-se alta eficiência de incorporação gás/ líquido.

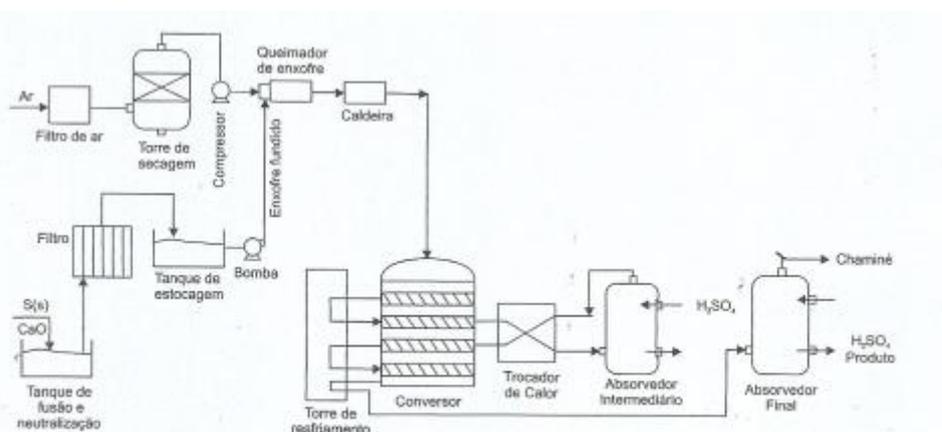
Se o enxofre não for propriamente atomizado, forma-se um depósito de enxofre no fundo do forno, retardando a combustão e formando zonas de alta temperatura, o que pode danificar o revestimento do forno e formar  $\text{NO}_x$ , gerando emissões poluentes e contaminação do ácido produzido.

A queima do enxofre é feita numa câmara de combustão revestida com tijolos refratários, em temperatura de 950-1.200°C.

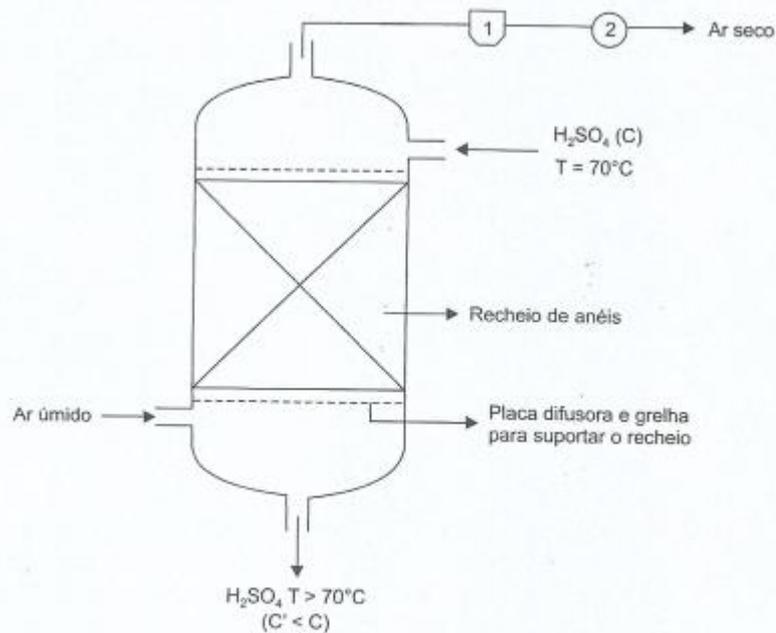
Deve-se minimizar a ocorrência da oxidação do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  no forno de queima de enxofre e para isso deve-se reduzir o tempo de residência (o sistema centrífugo permite isso) e utilizar temperatura máxima no forno de forma a deslocar o equilíbrio da oxidação do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  no sentido dos reagentes. Com essas providências a concentração de  $\text{SO}_3$  na saída do forno é inferior a 0,5%.

Queimando o enxofre com ar a concentração de  $\text{SO}_2$  produzida varia de 3 a 14% (vol.) A razão  $\text{O}_2/\text{S}$  é normalmente ajustada para dar uma concentração de  $\text{SO}_2$  de 12% (devido à temperatura máxima do catalisador da próxima etapa) e com isso a razão  $\text{O}_2/\text{S}$  fica em torno de 2,1. A temperatura do gás na saída do queimador é um bom indicador da concentração de  $\text{SO}_2$  gerada: uma temperatura de 970°C corresponde a 10% de  $\text{SO}_2$ , 1.050°C a 11% e 1.130°C a 12%.<sup>(2)</sup>

A corrente de  $\text{SO}_2$  sai do queimador a cerca de 1.100-1.200°C e vai para uma caldeira principal, onde é resfriado até 400°C, gerando vapor saturado de alta pressão (> 40 kg/cm<sup>2</sup>). Esse vapor é usado na fusão do enxofre e para gerar energia em outros pontos da fábrica (cogeração de energia elétrica). O vapor d'água é normalmente um dos produtos da usina, pois sua produção excede uma tonelada por tonelada de ácido 100% produzido quando se utiliza enxofre elementar.



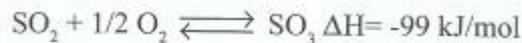
**Figura 2.2** Fluxograma do processo de produção de ácido sulfúrico a partir de enxofre.



**Figura 2.3** Esquema da torre de secagem do ar  
(1) removedor de névoa ácida (2) compressor de ar.

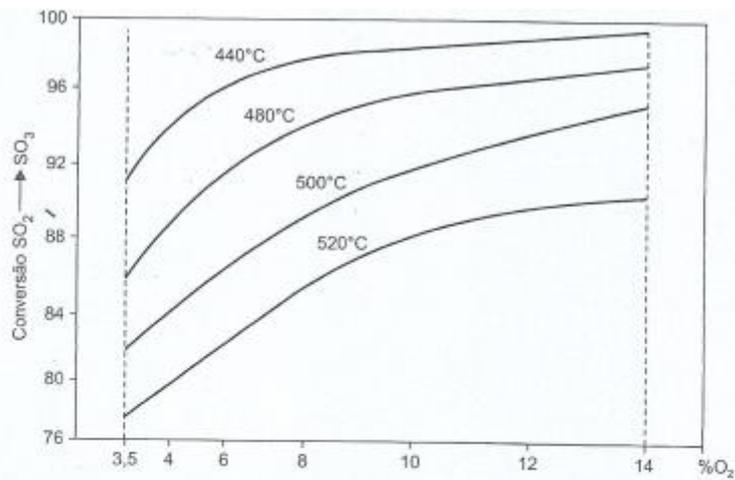
### 2.1.2 Conversão do $\text{SO}_2$ a $\text{SO}_3$

A conversão do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  é reversível, exotérmica e ocorre com decréscimo de volume molar.



Para melhorar o equilíbrio ou força motriz da reação deve-se levar em conta que:

- O equilíbrio varia de forma direta com a razão  $\text{O}_2/\text{SO}_2$  de alimentação; em geral essa razão é mantida em 0,7-1,1 (Figura 2.7). Tem-se procurado aumentar a concentração de  $\text{O}_2$  por diluição com ar ou enriquecimento com  $\text{O}_2$ , com equivalente redução da concentração de  $\text{SO}_2$  no gás de alimentação. Se a concentração de  $\text{SO}_2$  aumentar a carga térmica aumenta e a conversão de  $\text{SO}_2$  diminui. A diluição com ar tem também o objetivo de reduzir a temperatura do gás da alimentação para favorecer a condição de equilíbrio.



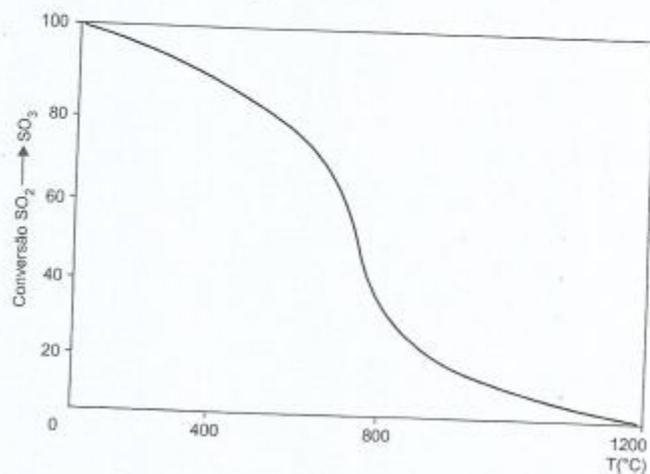
**Figura 2.7** Efeito do conteúdo de oxigênio sobre a conversão de equilíbrio da conversão SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> (carga com 7% de SO<sub>2</sub>).

b) O equilíbrio é favorecido em maiores pressões, pelo princípio de Le Chatelier, já que a reação ocorre com decréscimo de volume molar.

Normalmente trabalha-se com pressão de operação de 5-8 atm (a pressurização é dada pelo ar). Vantagens da operação sob pressão:

- Condições de equilíbrio e velocidade de reação na etapa de conversão mais favoráveis;
- Requer menos catalisador;
- Menores equipamentos.

c) O equilíbrio varia inversamente com a temperatura, pois a reação é exotérmica (Figura 2.8).



**Figura 2.8** Efeito da temperatura sobre a conversão de equilíbrio.

d) A velocidade de reação é função direta da temperatura.

Aparentemente há um conflito entre a conversão no equilíbrio, que é favorável em temperaturas mais baixas, e a velocidade de reação, favorável em temperaturas mais altas.

A 400°C a condição de equilíbrio é muito favorável (quase 100%) mas a velocidade de reação é muito pequena. Os gases passam inicialmente pelo catalisador a 410-430°C e a temperatura aumenta adiabaticamente na medida em que a reação avança. A velocidade de reação cresce com a elevação da temperatura, mas diminui quando o equilíbrio se aproxima. A reação praticamente cessa quando cerca de 70% do  $\text{SO}_2$  foram convertidos, em uma temperatura vizinha a 600°C. Por isso o gás, antes de passar para o próximo leito, é resfriado num trocador de calor para que a temperatura não exceda 430°C. Dessa forma são obtidos rendimentos de 97-98% e a reação global é muito rápida.

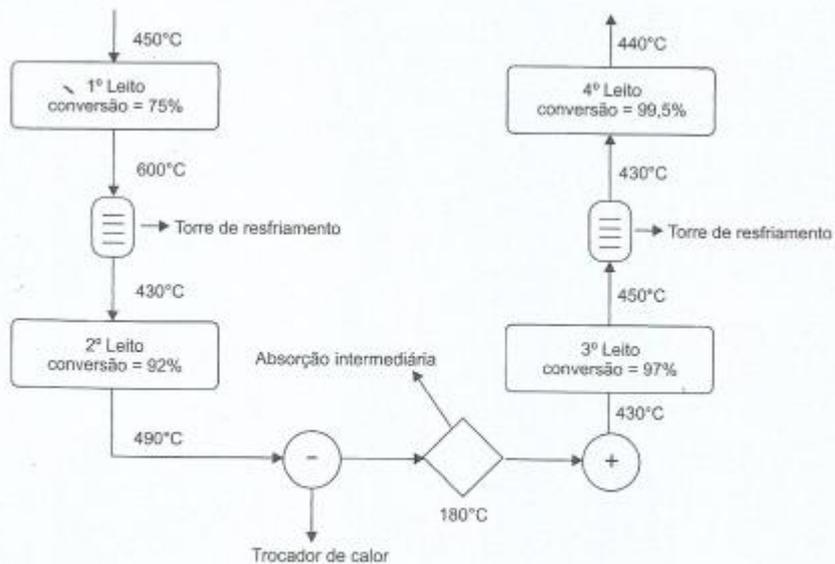
A temperatura ótima é  $\sim 430\text{-}450^\circ\text{C}$ . O equilíbrio é favorável e a velocidade de reação é suficientemente grande para permitir uma rápida passagem de gás no conversor.

- e) A remoção de  $\text{SO}_3$  provoca a conversão de maior quantidade de  $\text{SO}_2$  para restabelecer o equilíbrio. Esse efeito é usado no processo de absorção dupla para aumentar a conversão e diminuir a quantidade de  $\text{SO}_2$  expelida na atmosfera.

Os gases, ao saírem do 2º ou 3º leito são resfriados e passam por uma torre de absorção intermediária onde o  $\text{SO}_3$  é removido. Os gases que deixam a torre são reaquecidos e fluem pelas camadas restantes de catalisador no conversor. Dessa forma mais de 99,5% do  $\text{SO}_2$  total são convertidos a  $\text{SO}_3$ .

A conversão do  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  é feita num conversor catalítico, em geral com quatro leitos fixos, que operam adiabaticamente em cada passe. O conversor opera com resfriamento na entrada de cada leito e a absorção intermediária normalmente é feita na saída do segundo leito (configuração 2 + 2). A Figura 2.9 mostra um esquema das temperaturas e conversões em cada leito do conversor catalítico. O aumento da temperatura é quase diretamente proporcional à quantidade de  $\text{SO}_2$  convertido em cada passe.

Os gases quentes, após deixarem o quarto estágio do conversor, passam numa torre de resfriamento para reduzir a temperatura até 180°C antes de serem enviados para a torre de absorção ou torre de óleo.



**Figura 2.9** Temperaturas e conversão em cada estágio de um conversor catalítico com quatro leitos e absorção intermediária no segundo leito.

Se conversões acima de 99,7% forem necessárias, pode-se usar conversores com cinco leitos, com absorção intermediária na saída do terceiro ou quarto leito (configurações 3 + 2 ou 4 + 1).

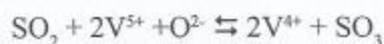
### 2.1.2.1 Catalisador

O catalisador consiste basicamente de pentóxido de vanádio,  $V_2O_5$  (com 4 a 9% em peso), em um suporte de sílica, que fornece superfície para a que massa de vanádio fundida possa reduzir-se. O catalisador é promovido com metais alcalinos, normalmente na forma de sulfetos ou óxidos; o objetivo é reduzir a temperatura de ignição (no caso do Na ou K) ou aumentar a temperatura de sinterização (no caso do Cs ou Fr).

O formato mais usado para o catalisador é raiado ou estrela (Figura 2.10), que proporcionam resistência mecânica e menor queda de pressão no leito.

Os catalisadores têm vida longa, superior a 10 anos, com bastante resistência ao envenenamento. Os venenos aparecem, sobretudo, quando se queimam sulfetos metálicos e não o enxofre diretamente, sendo o principal veneno o flúor, que danifica o suporte de sílica.

O catalisador atua por um mecanismo de oxi-redução:<sup>(3)</sup>



O catalisador só funciona em fase fundida, pois em estado sólido não tem espécies iônicas moveis. Assim, a temperatura mínima de operação do sistema é a temperatura de fusão do catalisador, chamada de temperatura de ignição, que é cerca de 380°C. Para reduzir a temperatura de ignição pode-se aumentar a superfície interna do suporte e adicionar promotores (K ou Na).

A atividade do catalisador diminui em temperatura elevada devido à perda de massa fundida (sinterização). Logo o catalisador também determina a temperatura máxima de operação, que é a temperatura de sinterização, de cerca de 620°C. Essa temperatura máxima determina a concentração de SO<sub>2</sub> máxima, que é de cerca de 12%.

### 2.1.3 Absorção do SO<sub>3</sub>

O SO<sub>3</sub> é borbulhado em contracorrente com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado numa torre de aço, com revestimento refratário, recheada com anéis cerâmicos. A torre de absorção é semelhante à torre de secagem do ar (Figura 2.3).

Não se pode usar água na absorção, pois há formação de uma névoa ácida, quase impossível de absorver, quando a água entra em contato direto com o SO<sub>3</sub>.

O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com concentração entre 98,3-99% é o agente mais eficiente para a absorção do SO<sub>3</sub>, pois o ácido com esta concentração tem a pressão de vapor mais baixa que em qualquer outra.

Em concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> menor que 98,3% a pressão de vapor da água é alta e assim forma-se uma névoa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por reação em fase vapor entre o SO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O; em concentrações maiores a pressão parcial de SO<sub>3</sub> se torna significativa e assim o SO<sub>3</sub> passa pelo ácido sem ser absorvido.

O ácido entra na torre a 70-80°C e sai a 120-125°C, na absorção intermediária, e 100-105°C, na absorção final, dependendo da taxa de circulação do ácido. Na absorção final a temperatura de saída é menor devido à menor quantidade de SO<sub>3</sub> absorvido. O ácido recirculado deve ser resfriado pois a absorção de SO<sub>3</sub> em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é exotérmica e a diluição também. A concentração do ácido recirculado é mantida através da adição de água e de ácido diluído proveniente da torre de secagem.

Na absorção intermediária são absorvidos cerca de 90-95% do total de SO<sub>3</sub> gerado. As torres de absorção intermediária e final são bem similares em tamanho, pois o diâmetro da torre depende da vazão total de gás circulado e não da concentração de SO<sub>3</sub>.

Plantas que produzem óleo possuem mais uma ou duas colunas de absorção, com circulação de óleo, após as torres de absorção com ácido sulfúrico.

A eficiência da etapa de absorção está relacionada a:

- Concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no líquido de absorção (98,3-99%);
- Intervalo de temperatura do líquido (entre 70-120°C)
- Temperatura de entrada do gás (cerca de 180°C, próximo ao ponto de orvalho do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- Método de distribuição do ácido;
- Umidade do gás da entrada;
- Remoção de névoa ácida na saída do gás.

Outros fluxogramas na literatura

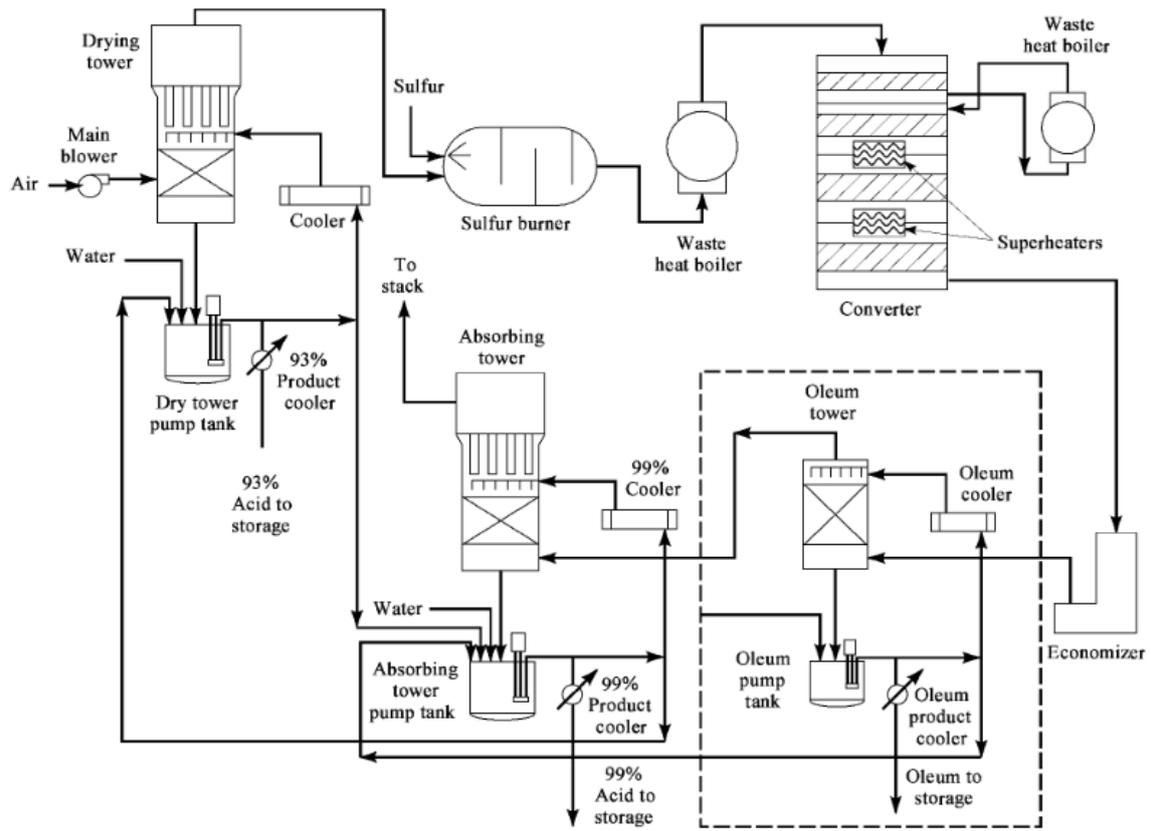


Fig. 20. Flow sheet for a single absorption sulfur-burning plant.

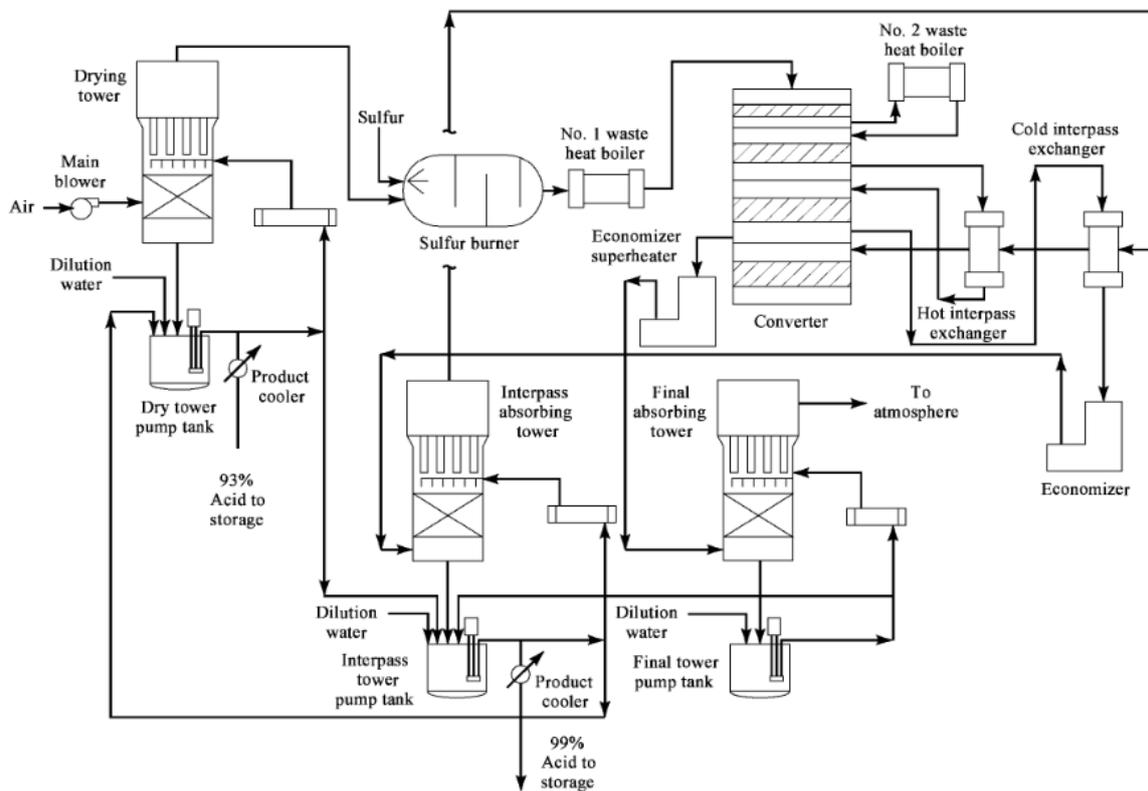


Fig. 22. Flow sheet for a dual absorption sulfur-burning plant.