

**Experiência Industrial com TOPGUN e
VK69
&
Tecnologia Topsøe WSA**

**De Niels H. Michaelsen
&
Arne Kristiansen**



HALDOR TOPSOE A/S



Ownership :
Dr. Haldor Topsøe 50%
Snamprogetti Intl. S.A. 50%

Management :
Chairman Dr. Haldor Topsøe
Managing Director Giorgio Girola

Annual Turnover : > 1,9 billion DKK
Employees : 1498

Founded : 1940
Incorporated : 1970



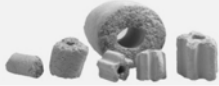
HALDOR TOPSØE A/S

Topsøe Offices Worldwide



Areas of Technology

- Ammonia
- Hydrogen
- Synthesis gas (CO + H₂)
- Methanol
- Formaldehyde
- Environmental Processes
 - WSA: Desulphurization of industrial off-gases and flue gases
 - DENOX: Removal of nitrogen oxides from flue gases and industrial off-gases
 - SNOX: Combination of WSA and DENOX
 - CATOX: Removal of organics in air
 - GREENOX: Combination of DENOX and CATOX
- Refinery Processes
 - Diesel improvement
 - Gasoline improvement
- Processes for Power Generation
 - IGCC: Gasification of coal
 - Hydrogen for fuel cells



Topsøe Environmental Processes

CATOX/REGENOX Catalytic combustion of solvents and other combustibles in air and off-gases.

WSA Catalytic desulphurization of industrial off-gases and flue gases. The sulphur is recovered in the form of concentrated sulphuric acid without generation of secondary sources of pollution such as waste water, slurries and solids

DENOX Removal of nitrogen oxides from flue gas and other industrial off-gases. The nitrogen oxide are selectively reduced by means of ammonia over Topsøe catalysts.

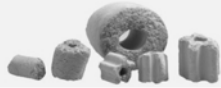
SNOX A process combining the WSA and DENOX technologies for the efficient removal of nitrogen and sulphur oxides from industrial off-gases and flue gas



Catalyst Factory Frederikssund



Process Demonstration Units - Houston Site



Agenda

Catalisadores Promovidos com Césio

- VK59 and VK69
- Perda de carga

Experiência Industrial com TOPGUN & VK69

- Case Story 1 - Jinlong Copper, China
- Case Story 2 - Planta na América Latina
- Case Story 3 - Millennium Chemicals

Tecnologia WSA da Topsøe



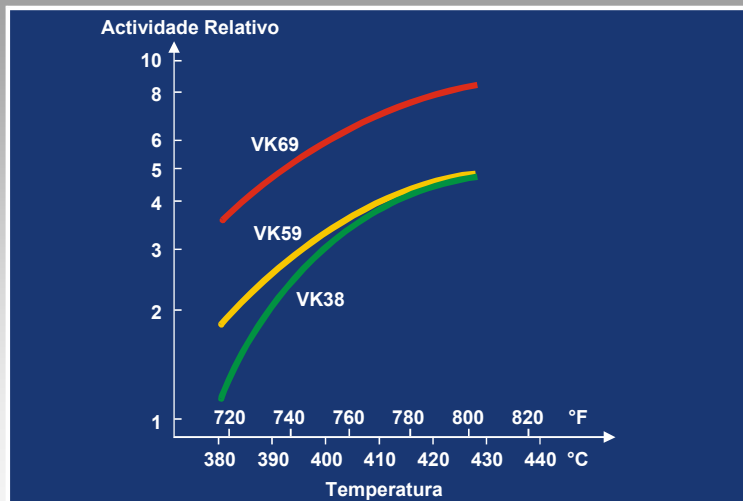
A Haldor Topsoe tem estado envolvida na produção de catalisadores de ácido sulfúrico por mais de meio século, contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento dos catalisadores de alta qualidade disponíveis hoje no mercado.

O objetivo de muitos produtores de ácido sulfúrico é reduzir as emissões de SO_2 mantendo ou aumentando a sua produção de ácido. Utilizando o catalisador VK69 da Topsoe, quase 50 fábricas no mundo inteiro puderam efetivamente reduzir as suas emissões de SO_2 e/ou aumentaram as produções de suas plantas de dupla absorção.

Este trabalho apresenta uma descrição do catalisador VK69 e do Teste TOPGUN que é uma das atividades de nossos serviços técnicos.

São apresentados três casos específicos descrevendo a experiência industrial com o Teste TOPGUN e o uso do VK69 na planta de ácido sulfúrico da Millennium, em Abrantes, Bahia e em outras duas plantas. Dados operacionais coletados antes e depois da instalação do VK69 demonstram a significativa melhora obtida na conversão destas unidades.

Vantagem da Atividade do VK69



A oxidação catalítica do SO_2 a SO_3 ocorre em fase líquida. Nas temperaturas usuais do conversor, o pentóxido de vanádio forma complexos fundidos de vanádio e enxofre, que preenchem o sistema poros do suporte sólido de sílica. Na medida que a temperatura é reduzida, alguns destes compostos de vanádio e enxofre começam a se cristalizar, separando-se da massa fundida ativa. Abaixo de 430°C , este fenômeno provoca uma redução da atividade do catalisador que é normalmente observada nos catalisadores convencionais. A função do céσιο é promover a manutenção destes compostos na fase líquida nas temperaturas mais baixas.

O VK69 foi desenvolvido para operar com gases com baixo teor de SO_2 , nas condições que são normalmente encontradas nos leitos após a absorção intermediária. Ele combina um maior teor de vanádio e uma reformulação dos promotores metais alcalinos.

O VK69 beneficia-se de uma série de melhorias introduzidas através da otimização do tipo de sílica usada como suporte, a utilização de um processo de fabricação inédito, e uma otimização da composição da fase ativa. O resultado é um catalisador com um nível de atividade significativamente superior a qualquer outro catalisador comercial promovido com céσιο disponível no mercado.

A atividade do VK69 em gases diluídos (baixo teor de $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$) como função da temperatura é ilustrada em comparação com a atividade do nosso catalisador convencional VK38 e o VK59.

Estas curvas indicam que operando com gás diluído, o VK69 mostra uma vantagem muito significativa quando comparado com a atividade de ambos VK38 e VK59 ao longo de *toda a faixa* da temperatura do leito.

VK59 e VK69

Fatos e Números

Catalisador	VK59	VK69
Tipo	Césio	Césio
Conteúdo de V₂O₅	~ 5%	~ 8%
Tamanho e formato	12-mm Daisy	9-mm Daisy
Temperatura de ignição	320°C	320°C
Temp. de operação	370-500°C	370-500°C
Estabilidade térmica	650°C	650°C
Perdas por peneiramento	5-7%	5-7%

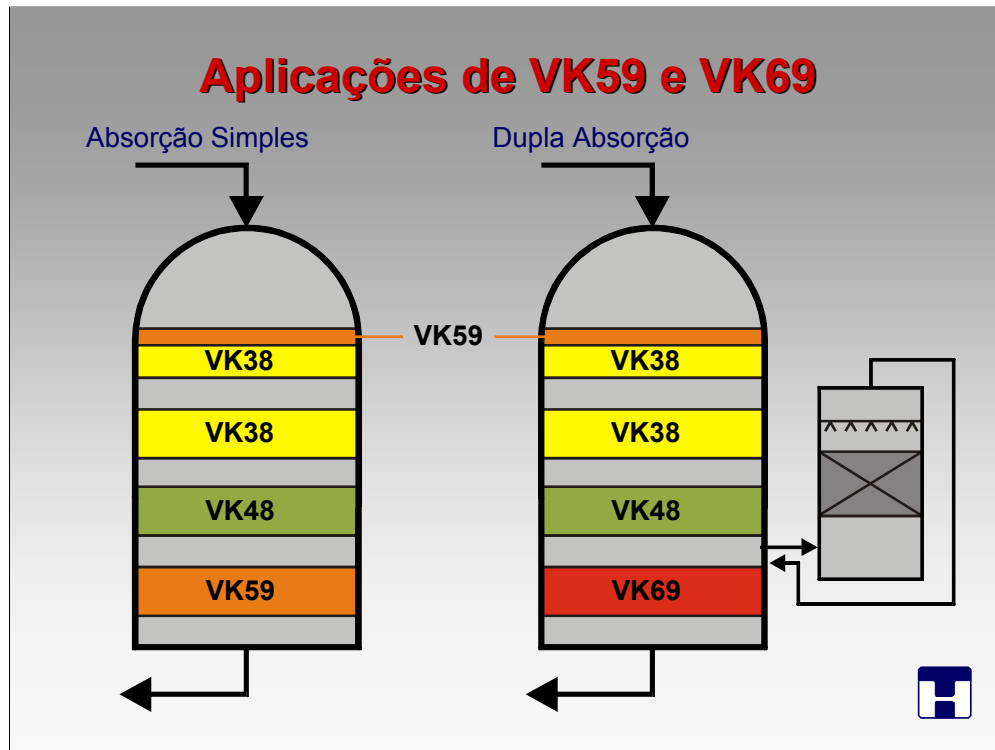


O VK69 é produzido num formato inédito de 9 mm Daisy (margarida). Ele permite obter uma elevada área superficial que é muito importante para obtenção de elevadas conversões de SO₂ nos leitos posteriores à etapa de absorção intermediária. O elevado índice de espaços vazios do formato 9 mm Daisy permite isso sem comprometer a sua baixa perda de carga.

O resultado é um catalisador com elevadíssimo nível de atividade, que diferentemente dos outros catalisadores de césio, consegue manter vantagem de atividade ao longo de uma ampla faixa de temperaturas.

A sua baixa temperatura de ignição de 320-330°C também transforma o VK69 em solução ideal para ser utilizado como camada de ignição dos leitos após a absorção intermediária nas plantas que possuam limitação de capacidade de reaquecimento dos gases.

As perdas por peneiramento do VK59 e VK69 são similares e são tipicamente 5-7%.



VK59 é um catalisador de céσιο otimizado para médias a elevadas concentrações de SO₂. Devido à possibilidade de operar a temperaturas baixas como 370°C, ganhos significativos de conversão podem ser obtidos em plantas de simples absorção. A temperatura mínima de operação de 400-420°C para os catalisadores convencionais promovidos com potássio limitam a conversão máxima que se pode obter devido a restrições termodinâmicas de equilíbrio da reação exotérmica de oxidação de SO₂.

As melhorias introduzidas pelo VK59 em relação ao original VK58 tem resultado num catalisador com remarcada área superficial seca. Esta formulação reduz enormemente o risco de formação de crosta em qualquer leito, mesmo operando a elevadas temperaturas, tornando o VK59 ideal para ser usado no topo dos primeiros leitos.

VK59 mostra uma atividade inigualável a temperaturas ate 370°C e sua excepcional temperatura de ignição o torna muito eficiente na aceleração do aquecimento do leito nas partidas, resultando numa partida mais rápida e limpa.

Por ter sido desenvolvido para operar com gases com baixas concentrações de SO₂ (e SO₃), o VK69 deve ser carregado nos leitos inferiores das plantas de dupla absorção. Como mencionado anteriormente, a sua baixa temperatura ignição de 320-330°C o torna ideal para ser usado como camada de ignição dos leitos após a absorção intermediária.

Benefícios de VK69

- **Mais de 50% de redução nas emissões de SO₂ das plantas existentes de dupla absorção**
- **Possibilidades para um aumento significativo da produção sem aumentar as emissões de SO₂**
- **Plantas de ácido sulfúrico podem obter emissões de SO₂ de 100 ppm ou menos usando só quatro leitos de catalisador**
- **Possibilidades para emissões de SO₂ de plantas novas ou “revamped” de 50 ppm ou menos, eliminando a necessidade de “tail gas scrubbing”**



A elevada e inigualável atividade do VK69, permite naturalmente uma série de benefícios que melhoram o desempenho de plantas existentes de dupla absorção e o projeto de novas unidades de ácido.

Perda de Carga Relativa

Anéis de 10-mm	100
9-mm Daisy	100
12-mm Daisy	75
Anéis de 20-mm	50
Cilindros de 6-mm	200



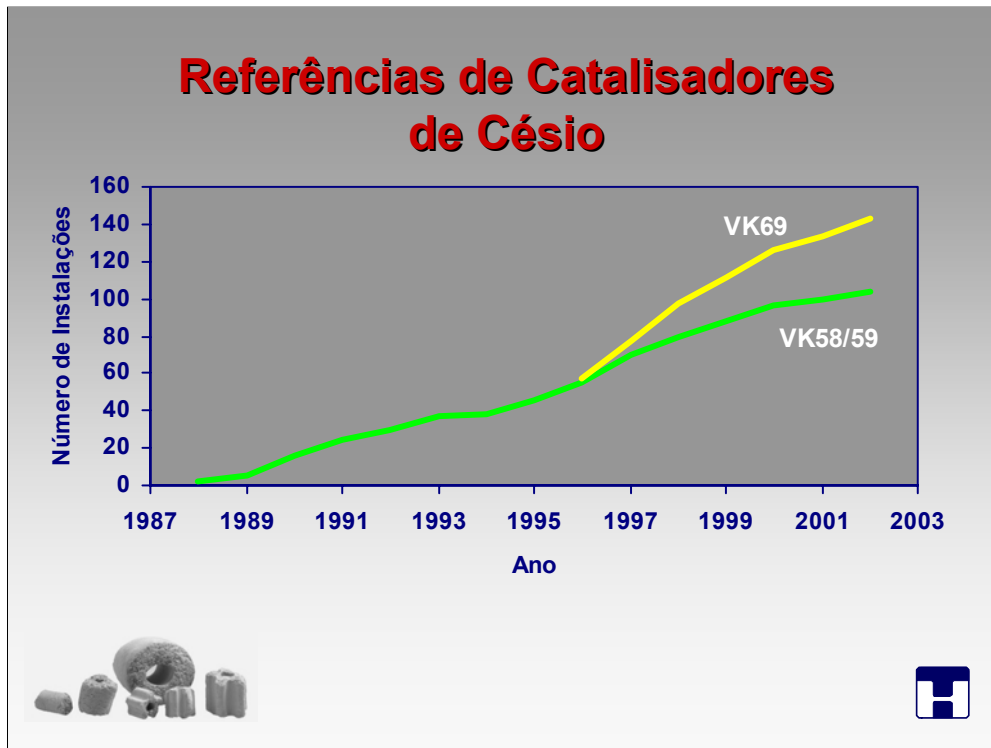
Mais de 15 anos da experiência industrial com o catalisador VK, formato Daisy (Margarida), em plantas convencionais do ácido sulfúrico demon-stram que este formato de catalisador oferece vantagens significativas como a perda de carga mais baixa, menores perdas de peneiramento, e uma maior capacidade de absorver poeira, reduzindo assim o ritmo de crescimento da perda de carga. Baseado nesta experiência, o catalisador VK Daisy da Topsøe é recomendado para todas as plantas desde que uma perda de carga mínima de 25-30 mm H₂O seja mantida através de cada camada de catalisador.

As principais vantagens do formato otimizado Daisy de 12 milímetros são a área de superfície adicional para transferência de massa e a menor perda de carga. O Daisy de 12 milímetros possui uma perda de carga 25% mais baixa do que um volume equivalente de anéis de 10 mm, sem sacrificar a sua atividade.

A fração vazia mais elevada do formato Daisy resulta também numa menor taxa de crescimento de perda de carga devido a sua maior capacidade de absorção de poeira. As perdas por peneiramento do catalisador Daisy de 12 milímetros estão tipicamente bem abaixo de 10%, no mesmo nível ou ligeiramente mais baixa do catalisador de anéis de 10 mm da Topsøe.

VK69 é produzido na forma exclusiva Daisy de 9 milímetros. Nos leitos com baixos teor de SO₂, após a torre de absorção intermediária, este formato demonstra ser 20% mais eficiente do que os anéis de 10 mm, devido principalmente a sua superfície específica mais elevada.

Os catalisadores de VK no formato de anéis de 10 mm são aplicados nos casos, onde uma perda de carga mais elevada do que a fornecida pelo Daisy 12 mm é desejada.



A Topsoe possui mais de 100 referências a nível mundial de VK58/VK59, onde ele é efetivamente usado para:

- Melhorar a conversão global de plantas simples de absorção
- Partidas mais rápidas e limpas
- Processamento de correntes com elevado de teor de SO_2
- Superação das limitações de correntes com baixas temperaturas
- Ideal para ignição do 1º leito

O VK69 está hoje instalado em mais de 40 conversores no mundo inteiro e o retorno de seus usuários tem claramente confirmado suas vantagens.

O objetivo da maior parte dos usuários do VK69 é reduzir as emissões para atender o enrijecimento da legislação ambiental e elevar a produção das plantas mantendo ou até reduzindo as emissões de SO_2 .

Referências de VK59 e VK69 no Brasil

- **Bunge Fertilizantes, Cubatão, SP**
- **Caraiba Metais, Camaçari, BA**
- **Companhia Paraibuna de Metais, Juiz de Fora, MG**
- **Copebras, Cubatão, SP**
- **Elekeiroz, Várzea Paulista, SP**
- **Galvani Fertilizantes, Paulínia, SP**
- **Millennium Inorganic Chemicals, Abrantes, BA**
- **Votorantim Metais, Três Mariás, MG**
- **Mineração Morro Velho, Nova Lima, MG**
- **Mineração Serra de Fortaleza, Fortaleza de Minas, MG**
- **Ultrafertil, Cubatão, SP**



VK59 e VK69 - Conclusões

Os catalisadores VK59 e VK69 da Topsøe têm:

- Uma atividade muito alta
- Uma faixa de temperatura operacional extensa
- Uma temperatura de “re-start” baixa
- Perda de carga baixa
- Uma longa vida ativa



Programa de Serviços Técnicos



Baseado na experiência de mais de meio século, a Topsøe estabeleceu um extenso programa de serviços técnicos que está disponível aos usuários de nossos catalisadores. Além do nosso frequente contato com os clientes, o programa dos serviços inclui:

Avaliação do Desempenho da Planta

Durante toda a vida do útil do catalisador, a Topsøe oferece avaliações regulares do desempenho do catalisador. Complexos programas de computador são usados para simular a operação do conversor baseada em dados operacionais. A finalidade da avaliação de desempenho é determinar a atividade dos catalisadores e a eficiência do conversor e assim fornecer recomendações a respeito da otimização do conversor e o planejamento da substituição do catalisador.

Análise de Amostras de Catalisador

Amostras do catalisador instalado podem ser enviadas a Topsøe para análise química e teste de atividade. Junto com avaliações do desempenho da planta, esta informação é uma ferramenta muito eficiente para acompanhar a história do catalisador e ajudar a programar a sua substituição. O desempenho de plantas do ácido sulfúrico é afetado não apenas pelas condições operacionais impostas à unidade, mas também pelo estado mecânico dos vários equipamentos, trocadores de calor, além naturalmente do conversor.

TOPGUN Topsøe's Portable Gas Analysis Unit



- Avaliação do desempenho
- Otimização da planta
- Identificação de vazamentos e contornos (by-passes)
- Exploração de possibilidades para melhorias

Em muitas plantas de ácido com ustuladores metalúrgicos, as condições operacionais flutuam bastante, tornando mais difícil a determinação precisa da eficiência da unidade.

Além disso, os gases de processo em plantas do ácido sulfúrico são muito corrosivos, e vazamentos internos podem ocorrer em muitas partes da planta. Identificar estes vazamentos através de análises convencionais é difícil e normalmente seus resultados são prejudicados por uma série de incertezas.

TOPGUN é um método de análise instrumental com resultados rápidos e confiáveis, que o torna viável para avaliar o desempenho e para localizar deficiências mecânicas num prazo curto do tempo.

TOPGUN é um analisador do gás da precisão com análise infravermelha de SO_2 e análise eletroquímica de O_2 . É facilmente transportável para as plantas e é operado por um experiente engenheiro de campo da Topsøe. As análises do gás, junto com os programas de computador de propriedade da Topsøe, fornecem exclusivas simulações precisas e confiáveis sobre o desempenho real da planta e resultam em informações valiosas, que abrem oportunidades para:

- Reduzir emissões de SO_2
- Aumentar a produção
- Identificação de vazamentos e contornos (bypass)
- Otimização do desempenho da planta

TOPGUN Tomada de Amostras Gasosas



A única demanda para um serviço de TOPGUN é a disponibilidade de pontos acessíveis para tomada de amostra. Os pontos típicos da amostra são:

- Os dutos de entrada e saída dos leitos do conversor
- Pontos de tomadas de pressão na entrada e saída dos leitos
- Dutos de saída de caldeiras, superaquecedores e economizadores
- Entrada e saída de trocadores de calor
- Antes e depois de pontos de diluição com ar
- Entrada e saída das torres de absorção

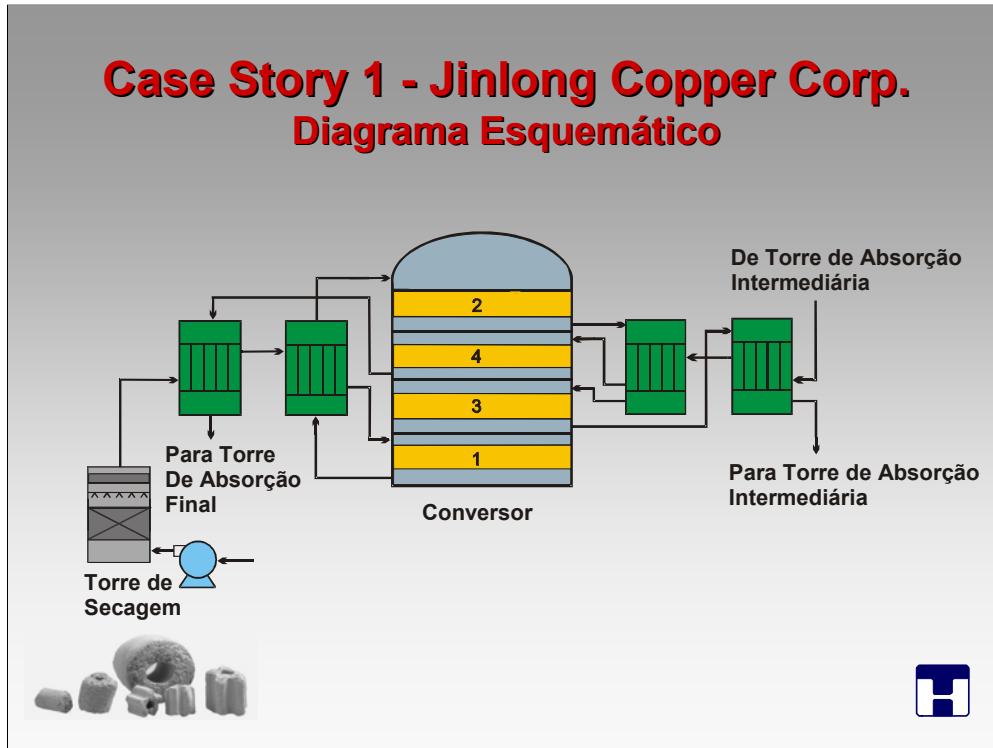
Dependendo da finalidade do teste, os pontos adicionais de amostragem podem ser estabelecidos em posições convenientes na planta. Tais pontos de amostragem adicionais podem ser preparados utilizando uma técnica especial, mesmo com a planta em operação.

As amostras gasosas são coletadas nos pontos de amostragem usando sacos especiais do Teflon e carregadas ao local do instrumento para a análise instantânea.

Comparado friamente com a alternativa do método do Reich, o TOPGUN oferece uma amostragem mais fácil e rápida, fazendo com que o teste completo num conversor de quatro leitos incluindo os trocadores de calor possa ser concluído normalmente um dia. Identificação de problemas específicos e localização de problemas mais sérios podem demandar alguns dias adicionais.

Os seguintes quadros apresentarão 3 casos das plantas onde TOPGUN foi aplicado.

Case Story 1 - Jinlong Copper Corp. Diagrama Esquemático



Este caso descreve a instalação VK69 em Jinlong Copper Corporation em Tongling, China. Esta planta opera uma fundição de cobre que produz 160.000 toneladas do cátodo de cobre por ano. A planta de ácido utiliza um conversor com um arranjo 3+1, com três leitos antes da absorção intermediária e um depois.

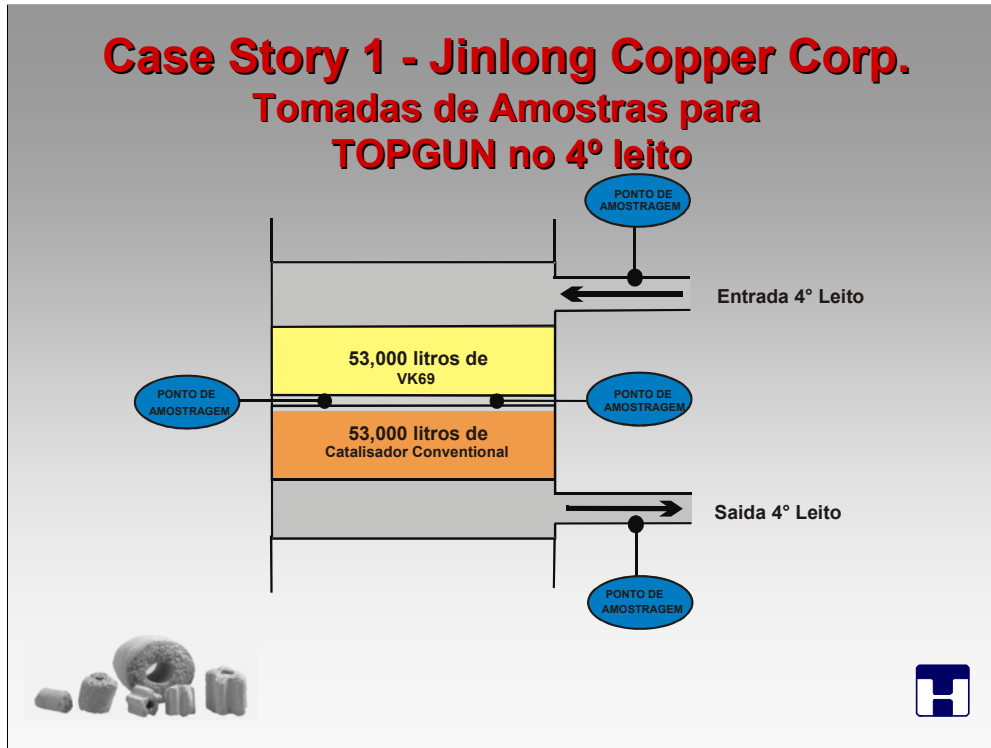
A planta iniciou a operação no final de 1997 com uma produção de cobre cátodo de cerca 70.000 t/a. Após a virada do milênio, o complexo aumentou a sua produção de cobre e um ventilador adicional foi instalado antes da planta de ácido para atender o aumento de vazão da fundição. A emissão correspondente do SO₂ no pico de produção era ao redor 450-500 ppm.

Simultaneamente com o aumento de produção a planta procurou alternativas para cortar a emissão do SO₂. Duas alternativas para melhorar a eficiência da conversão do SO₂ foram estudadas:

- Instalação de um lavador de gases
- Instalação de catalisador promovido com Cs no 4º leito

A planta optou por uma solução combinada com meio leito de catalisador VK69 no 4º leito e um lavador de gases.

Case Story 1 - Jinlong Copper Corp. Tomadas de Amostras para TOPGUN no 4º leito



53,000 litros de VK69 foram instalados no topo de outros 53,000 litros de catalisador convencional, peneirados na parada de manutenção de maio de 2002. Entre as duas camadas de catalisador foi instalada uma fina camada de material inerte para facilitar a futura separação dos dois tipos.

Antes da colocação do VK69 foram instalados, na altura divisória das duas camadas, dois tubos de amostragem de gás no 4º leito, inseridos com um comprimento de 1,5 m a partir da parede do conversor, separados em 90º com o objetivo de avaliar o desempenho do VK69.

Foram também adicionados 8,000 litros de VK38 Topsøe com formato Daisy 12 mm que foram instalados no topo do 1º leito como catalisador de reposição e catalisador para completar a carga dos leitos 2 e 3.

Case Story 1 - Jinlong Copper Corp. Condições Operacionais do 4º Leito

		Antes da instalação do VK69	Após instalação do VK69
Carregamento do 4º leito			
VK69 catalisador	Litros	-	53,000
Catalisador convencional	Litros	94,800	53,000
Produção do ácido			
	MT por hora	75	74
Conversão saída 3º leito			
	%	90.9	92.7
Condições entrada 4º leito			
Fluxo	Nm ³ /h	119,323	120,550
SO ₂	%	1.3	1.0
O ₂	%	7.3	8.5
Temperatura	°C	420	418



Antes e depois da instalação do VK69 foram realizados testes TOPGUN, quando foram analisadas as concentrações de dióxido de enxofre e oxigênio.

Os testes foram realizados nas condições da capacidade máxima, com produção de 74-75 t/h (a media de produção diária é de 57 t/h)

Dois conjuntos de dados são mostrados nos quadros acima e abaixo. Um conjunto foi coletado durante o teste TOPGUN de abril 2002 antes da instalação do VK69 e o segundo em junho de 2002 após a sua instalação.

Case Story 1 - Jinlong Copper Corp. Conversão Melhorada com VK69

		Antes da instalação do VK69	Após instalação do VK69
Carregamento do 4º leito			
Catalisador VK69	Litros	-	53,000
Catalisador convencional	Litros	94,800	53,000
Saída da camada superior			
Eficiência de conversão	%	98.56	99.65
Concentração de SO ₂	ppm	2111	505
Saída do 4º leito			
Eficiência de conversão	%	99.67	99.82
Concentração de SO ₂	ppm	486	250



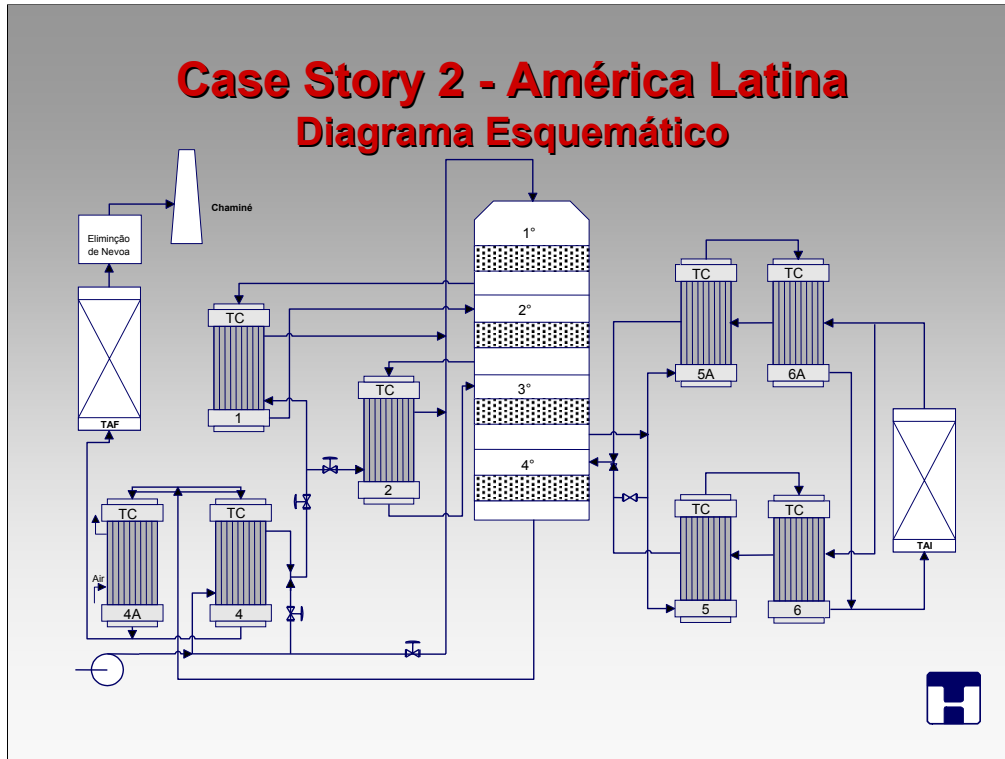
Embora as condições do gás fossem ligeiramente mais favoráveis no caso do VK69, **mais de 70% da redução do teor de SO₂ pode ser atribuída à superior atividade do VK69.**

A emissão de SO₂ na saída do 4º leito foi reduzida em mais de 45%. Otimizações adicionais da operação do 4º leito poderão no futuro reduzir a emissão de SO₂ abaixo de 200 ppm.

No caso de instalação de um leito completo com 106,000 litros de VK69 a conversão esperada nas condições de pico descritas acima “Após Instalação do VK69” será de 99.90% que corresponde a menos de 145 ppm SO₂.

Observar que nas condições acima descritas como “Antes da Instalação do VK69”, a conversão e a concentração de SO₂ na saída da camada superior de 53,000 litros de catalisador convencional corresponde à saída do 4º leito.

Case Story 2 - América Latina Diagrama Esquemático



Uma indústria localizada na América Latina opera uma planta de ácido de dupla absorção 3+1 associada a um ustulador de zinco. A planta foi modernizada recentemente para um considerável incremento de capacidade através da substituição do conversor e instalação de novos trocadores de calor após o primeiro e segundo leitos. Também foi instalada no 4º leito uma nova carga de catalisador promovido a céσιο de outro fabricante (não Topsøe).

Como a planta nunca conseguiu atingir a conversão requerida de 99.88% que corresponde a cerca 100 ppm de SO_2 na chaminé, foi solicitado um Teste TOPGUN no início de 2001.

Case Story 2 - América Latina Vazamentos no Trocador de Calor

Nível de SO ₂	Entrada	Saída
TC 1 % vol	2.87/2.88	2.78/2.85
TC 2 % vol	0.88	0.87
TC 4 ppm	752/872	824/946



Inicialmente foram coletadas amostras simultâneas na entrada e saída dos trocadores de calor No. 1 e No. 2. Foi facilmente constatado que não existiam vazamentos nestes equipamentos, como pode ser visto na tabela acima.

No trocador de calor No. 4, localizado depois do 4º leito, foi detectado um pequeno incremento de concentração que foi confirmado em várias medições. Isto indicou a existência de um pequeno vazamento neste trocador de calor. De acordo com os resultados acima, este vazamento não era suficientemente grande para explicar a alta concentração de SO₂ na saída do 4º leito.

Case Story 2 - América Latina Desempenho da TAI e dos Trocadores de Calor

Ponto de Amostragem	Presença de SO ₃
Entrada TC 6/6A	Não
Entrada TC 5/5A	Não
Saída TC 5	Sim
Saída TC 5A	Não



Uma maneira muito simples de determinar a presença de pequenas quantidades de SO₃ no gás de processo consiste em permitir que o gás se expanda diretamente no ar (úmido). O SO₃ reage instantaneamente com o vapor d'água do ar e cria uma pluma visível de nevoa acida.

Este método visual é muito eficiente para aferir a eficiência da TAI. Trocadores de calor usados no reaquecimento do gás freqüentemente são projetados para aquecer o gás de saída da TAI com o gás que alimenta a TAI. Conseqüentemente, este método de detecção visual da presença de SO₃ é o único método disponível para detectar um vazamento .

O ponto de amostra na saída da TAI foi aberto confirmando que virtualmente não havia presença de SO₃ saindo da TAI.

Nos circuito de reaquecimento de gás dos trocadores de calor foram abertas uma a uma as válvulas dos pontos de amostragem para detectar a possível presença de SO₃. SO₃ em pequenas quantidades pode ser detectado apos o TC No. 5 indicando tanto um pequeno vazamento no trocador de calor quanto um vazamento na válvula na linha de partida que contorna o trocador, que fica na saída do 3º leito.

Case Story 2 - América Latina Desempenho do Catalisador

Perfil	% SO ₂ (ent.)	ΔT (C°)	% Atividade
1° Leito	7.1 até 7.6	120 até 125	95-100
2° Leito	2.7 até 2.8	34	90-95
3° Leito	.85 até 0.9	-2 até -6	80-95
4° Leito	.39 até .41	3 até 4	52-58

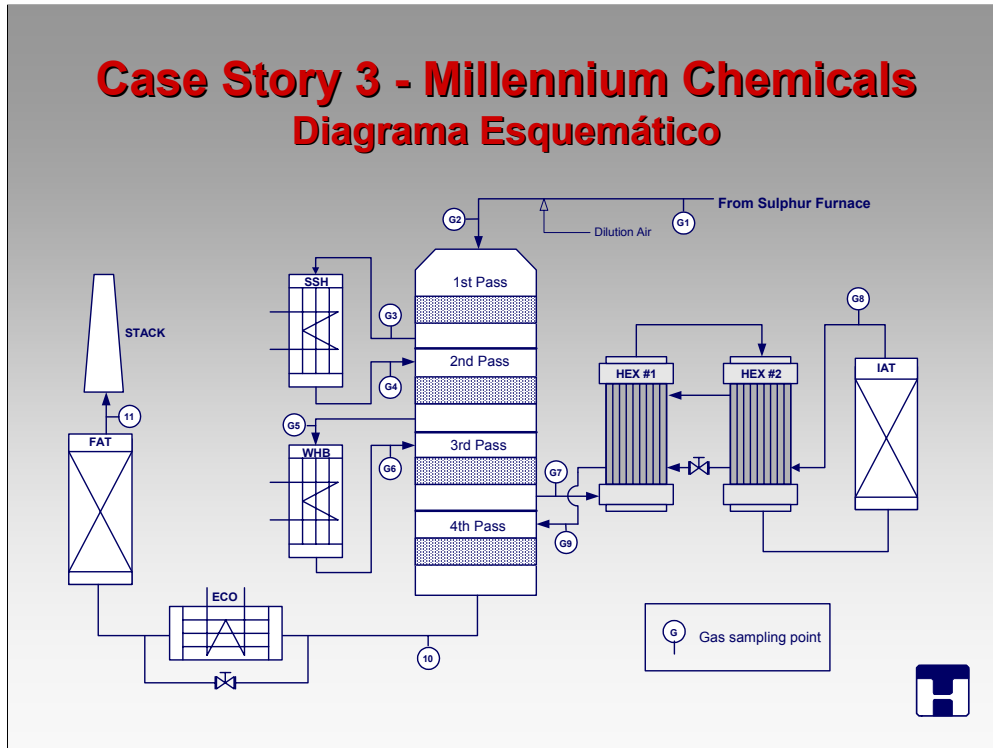


Amostras de gás na entrada dos leitos foram coletadas e as correspondentes condições operacionais foram registradas. Uma cuidadosa reconciliação do balanço de massa e energia combinada com uma simulação destas condições permitiu determinar a atividade do catalisador em cada leito.

- O catalisador do primeiro leito constituído de uma camada de 50% do tipo promovido com céσιο e 50% do tipo convencional mostrou uma atividade próxima do esperado.
- No segundo leito a atividade foi ligeiramente abaixo do previsto.
- Como obviamente existiu um erro na leitura do termopar do 3° leito, a simulação foi baseada apenas nas concentrações de saída do leito. Nestas condições a determinação da atividade do catalisador torna-se menos confiável, mas aparentemente verificou-se que o catalisador estava operando próximo às condições esperadas.
- No 4° leito ambos os catalisadores promovidos com céσιο e o convencional mostraram uma atividade muito abaixo do requerido para atingir a conversão desejada, explicando assim as elevadas emissões da planta.

Uma análise mais detalhada mostrou que a atividade do 4° leito deveria ser quase dobrada para atingir o desempenho esperado. Baseado nestas análises a planta comprou uma carga completa de VK69 para o 4° leito, que trouxe de volta as emissões ao desejado nível de menos de 100 ppm.

Case Story 3 - Millennium Chemicals Diagrama Esquemático



Millennium Inorganic Chemicals possui uma planta de ácido sulfúrico de 400 t/d a partir de enxofre elementar, localizada em Abrantes, Bahia. No final dos anos 90 esta unidade operava na sua capacidade de projeto, mas sua conversão estava abaixo do esperado. A Topsoe recebeu um convite para realizar um teste TOPGUN na unidade que foi aceito, apesar do conversor não usar naquele momento nenhum catalisador Topsoe.

O teste TOPGUN revelou que o primeiro leito tinha uma atividade insatisfatória e que havia indícios de caminhos preferenciais tanto no primeiro como no segundo leitos. No quarto leito, o catalisador promovido com céσιο mostrou uma atividade muito mais baixa do que o requerido para obter a desejada conversão. Entretanto, a atividade aparente era tão baixa que algum caminho preferencial podia ser esperado.

Baseado nestas conclusões, a Millennium decidiu comprar e instalar uma quantidade de VK38 no formato de cilindros de 6 mm para melhorar a distribuição de gás através do primeiro leito. O resultado foi tão encorajador, que a Millennium decidiu mais tarde instalar uma pequena quantidade deste mesmo catalisador no segundo leito.

Case Story 3 - Millennium Chemicals Simulação de Desempenho

Leito No.	1	2	3	4
Temperatura na entrada, °C				
<i>Medição</i>	445	458	446	403
<i>Simulação</i>	436	458	446	403
Temperatura na saída, °C				
<i>Medição</i>	630	519	460	413
<i>Simulação</i>	627	523	460	417
SO₂ concentração na saída, % (base: sem SO ₃)				
<i>Medição</i>	3.45	1.01	0.46	0.0116
<i>Simulação</i>	3.45	1.01	0.46	0.0116
Conversão, %	68.2	91.1	95.96	99.90



No início de 2003 a Millennium decidiu pela instalação do VK69 da Topsoe no 4º leito e a compra de outros catalisadores para a reposição os demais leitos (9m³ de VK38 e VK48 em anéis 10mm).

Para verificar o desempenho após a instalação dos novos catalisadores, um segundo teste TOPGUN foi realizado em 15 e 16 setembro 2003, quando novas amostras de gás ao redor dos trocadores foram coletadas. Estas amostragens indicaram que os trocadores estavam sem furos internos.

Amostras adicionais foram tomadas na entrada e saída de cada leito registrando-se as condições operacionais correspondentes. Uma cuidada reconciliação do balanço de massa e energia, combinada com a simulação da eficiência do conversor resultou nos dados sumarizados acima.

Os resultados indicam que não apenas as temperaturas de entrada e saída dos leitos puderam ser reproduzidas com precisão na simulação, como também que as concentrações de SO₂ foram muito bem reproduzidas. Devido à perda de calor dos termopares, as leituras de temperatura são freqüentemente consideradas menos confiáveis que as análises de SO₂.

Case Story 3 - Millennium Chemicals

Condições Operacionais do 4º Leito

		Antes da instalação do VK69	Após instalação do VK69
Carregamento do 4º leito			
Catalisador VK69	Litros	0	7,000
Cat. promovido com céσιο	Litros	28,800	22,100
Produção do ácido		380	420
Condições saída do 4º leito			
Fluxo	Nm ³ /h	~32,000	35,155
Eficiência de conversão	%	99.71	99.90
Concentração de SO ₂	ppm	330	116



A comparação do desempenho antes e depois da instalação do VK69 e catalisador de reposição é mostrada acima.

O teste TOPGUN demonstrou que apesar do aumento de produção de 11%, a conversão subiu de 99,71 para 99,90%, correspondendo a uma redução da concentração de SO₂ na saída do 4º leito de 330 ppm para somente 116 ppm.

A presença de VK69 não é o único responsável pela redução das emissões, porque a melhora da conversão nos três primeiros leitos com o aumento do volume de catalisador contribui para aumentar a eficiência. Ademais, antes da instalação do VK69, a planta estava operando na sua fase final de campanha, antes da parada de manutenção e isso contribui para a redução de capacidade da planta.

Mas de qualquer maneira, o volume de catalisador aumentou somente 5% e ao final obteve-se um aumento de produção de 11% com menos da metade das emissões.

TOPGUN - Conclusões

O serviço TOPGUN abre oportunidades para:

- **Reduzir emissões de SO₂**
- **Aumentar a produção**
- **Identificação de vazamentos e contornos**
- **Otimização de desempenho de planta**



TOPGUN foi introduzido ao mercado em meados dos anos noventa e tem provado ser ferramenta extremamente eficiente para troubleshooting e otimização de plantas de ácido sulfúrico.

Várias plantas tem feito uso deste serviço e o custo envolvido tem sido sempre compensado em muito pela melhoria operacional da planta.

Tecnologia Topsøe WSA para Desulfurização de Gases de Ustulação de Não-ferrosos

De Arne Kristiansen



Tecnologia Topsøe WSA **Aplicações**

- Refinarias
- Indústria petroquímica
- Coqueria
- Indústria de celulose
- Indústria mineradora e metalúrgica
- Plantas geradoras de energia elétrica



O termo WSA é uma abreviação para "Wet Gas Sulphuric Acid", usado como nome comercial para tecnologia em ácido sulfúrico da Topsøe. Em contraste com tecnologias convencionais em ácido sulfúrico, o gás de alimentação ao processo não sofre secagem previamente à entrada ao reator de oxidação de SO_2 . Portanto, o arranjo de processo é simples, o número de equipamentos é reduzido ao seu mínimo e não produz corrente de ácido diluído. A tecnologia WSA é aplicada em vários tipos de indústrias, como listado acima. Na seqüência, o foco será em aplicações para indústrias metalúrgicas de não-ferrosos.

Plantas WSA Fornecidas pela Topsøe p/ Indústria Metalúrgica de Não-Ferrosos

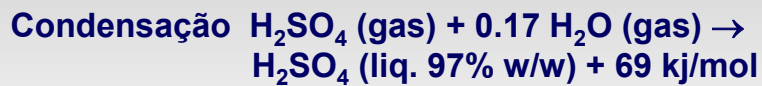
Cliente	Tipo da Up-stream Planta	Conteúdo Inicial de SO ₂	Vazão Gás Nm ³ /h	H ₂ SO ₄ Prod. MTPD	Ano Início
N.V. SADACI S.A., Belgium	MoS ₂ Roaster	0.6-2.8%	35,000	106	1990
Molibdenos y Metales S.A., Chile	MoS ₂ Roaster	2.0-2.4%	40,000	104	1993
Metaleurop S.A., France	PbS Roaster	3.4%	110,000	380	1993
Molymet S.A. de C.V., Mexico	MoS ₂ Roaster	2.0-4.5%	20,000	65	2001
Zhuzhou Smelter, People's Republic of China	PbS Roaster	2.2-4.6%	110,000	525	2001
ZAO Karabashmed, Russia	CuS Smelter	6.5%	170,000	1,140	2003
OAo Kazzinc Kazakhstan	PbS Sinter ZnS Roaster	6,5%	125,000	895	2004



A lista de referências para plantas WSA totaliza 45 unidades, das quais sete em indústrias metalúrgicas, trabalhando vazões de gás de 20.000 a 170.000 Nm³/h e atingindo capacidades de produção de ácido sulfúrico de 65 a 1.140 MTPD.

A primeira destas sete plantas entrou em operação em 1990 e trata gás proveniente de ustulação de sulfeto de molibdênio, da N.V. Sadaci S.A., Bélgica. A mais recente unidade contratada ocorreu em Maio de 2003, para OAo Kazzinc, Ust Kamenogorsk, Cazaquistão, que é controlada pela companhia suíça Glencore International AG. Glencore International AG tem significativa participação na companhia francesa Metaleurop SA.

Reações no Processo WSA

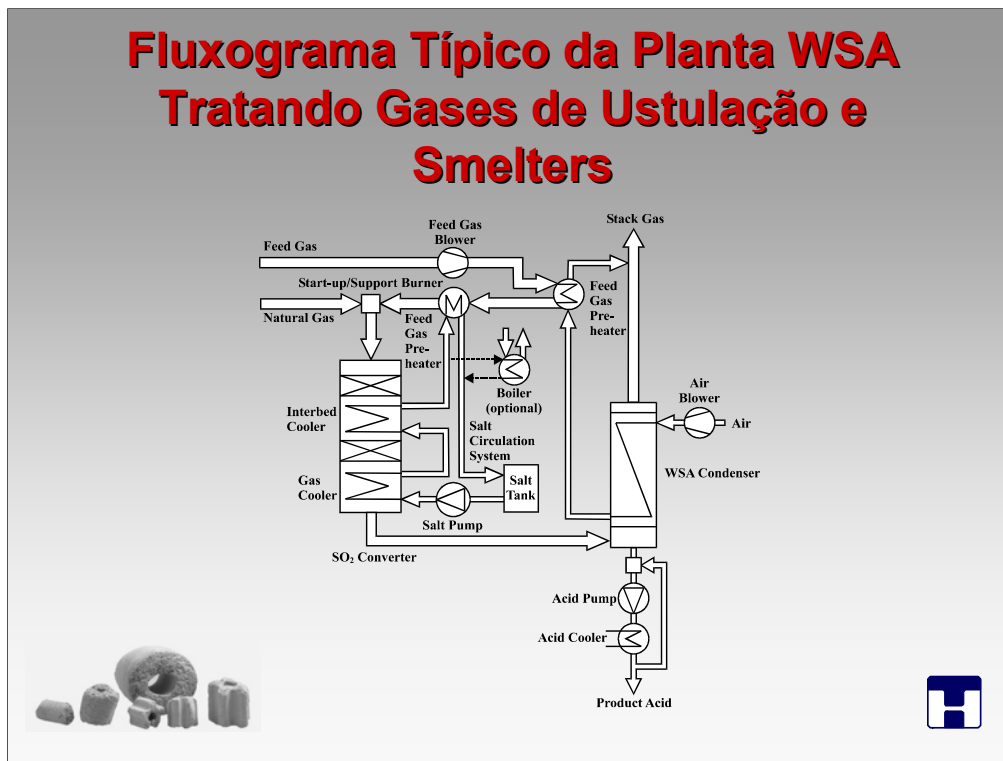


As reações químicas na planta WSA são:

- Oxidação de SO_2 para SO_3
- Hidratação de SO_3 para H_2SO_4 na forma de gás
- Condensação dos gases, ácido sulfúrico para ácido sulfúrico concentrado

Ressalta-se que ácido sulfúrico líquido é produzido por condensação ao invés de absorção, que ocorre nas plantas de ácido convencionais. Vale lembrar também que, embora o ácido seja condensado de um gás úmido, o ácido produto tem concentrações típicas de 97% a 98% p, e possui qualidade comercial, para ser utilizado diretamente na indústria.

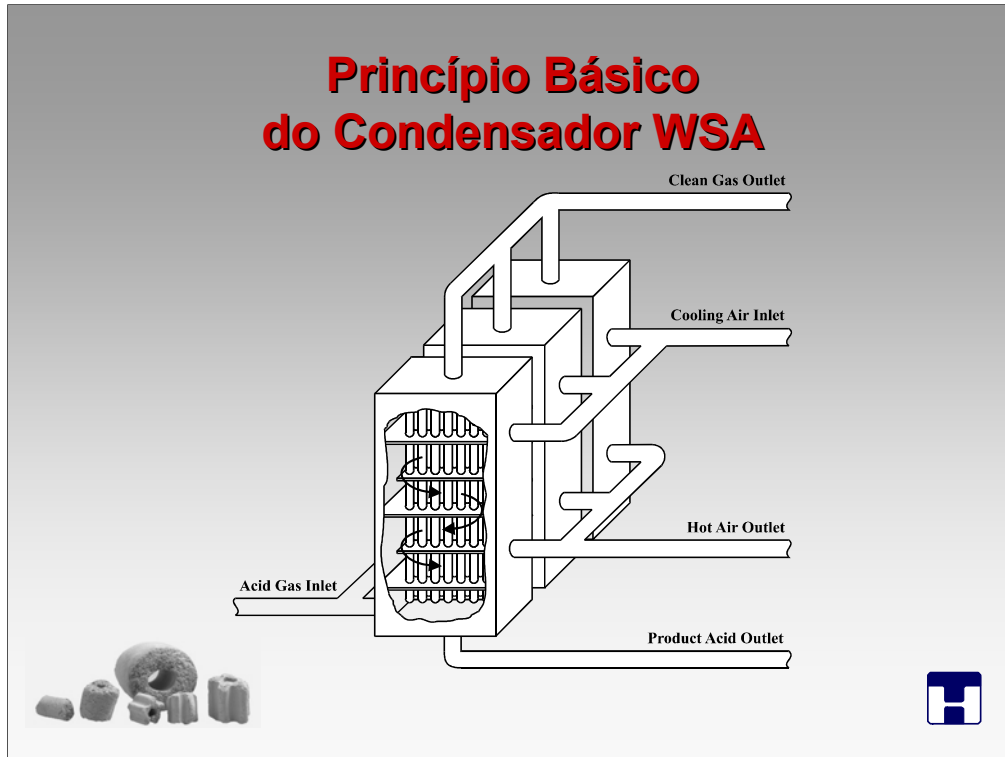
Fluxograma Típico da Planta WSA Tratando Gases de Ustulação e Smelters



Antes de entrar no limite de bateria da planta WSA, com temperatura típica entre 30-40°C, o gás de alimentação ao processo deve ser purificado num sistema de lavagem de gases, seguido de uma precipitação eletrostática úmida. Após compressão através de um soprador, o gás é pré-aquecido no primeiro pré-aquecedor, que utiliza ar aquecido efluente do condensador WSA, aproveitando desta forma o próprio calor proveniente da condensação do ácido. No segundo pré-aquecedor de gases, o gás de processo é aquecido à temperatura de operação do catalisador de oxidação de SO₂, tipicamente em torno 400°C. A planta WSA opera autotermicamente em concentrações de SO₂ a partir de 3%, portanto o forno de partida, em operação normal, é utilizado somente quando a concentração de SO₂ cai abaixo deste valor. Em concentrações de SO₂ acima de 3%, o calor excedente será destinado à produção de vapor em caldeira (opcional).

Dependendo do grau de conversão de SO₂ requerido, o conversor de SO₂ pode possuir um, dois ou três leitos catalíticos. Em caso de projeto de múltiplos leitos, o gás de processo é resfriado em trocador(es) de calor na saída do(s) leito(s), destinado à obtenção de temperatura ótima de entrada ao próximo leito catalítico. No trocador de calor final, o gás de processo é resfriado a 280-290°C. A esta temperatura, parte considerável do SO₃ é hidratado a H₂SO₄ na forma de gás e portanto parte considerável do calor de hidratação é recuperada. O gás de processo posteriormente entra no condensador WSA, que utiliza gás atmosférico no lado do casco para resfriamento. O gás de processo limpo segue diretamente para a chaminé. O ácido condensado quente é resfriado no circuito de resfriamento de ácido. A bomba de circulação de ácido é do tipo acoplamento magnético. Como pode ser visto, água de resfriamento é utilizada somente para resfriamento do ácido, resultando num consumo de água bastante baixo. O calor do trocador de calor final e do(s) trocador(es) entre os leitos é enviado ao segundo pré-aquecedor de gás de alimentação e à caldeira em um sistema de transferência de calor, utilizando sal fundido como meio de transferência de calor. O sal é uma mistura disponível comercialmente, nitritos e nitratos de sódio e potássio.

Princípio Básico do Condensador WSA



O condensador WSA é um trocador de calor casco-tubo, que utiliza ar atmosférico como fluido refrigerante. Os tubos são de vidro em silicato de boro, resistente a choques e ácido, e os espelhos são revestidos com um fluorpolímero. O ácido gás entra no condensador pelo fundo e flui para cima por dentro dos tubos. À medida que o gás é resfriado, o ácido condensa na parede interna dos tubos, que flui para baixo. Ao encontrar o ácido gás quente, água contida no fluido evaporará, concentrando o ácido. O gás limpo deixa o condensador pelo topo e o ar quente, utilizado no resfriamento do ácido, deixa o condensador pelo fundo, para ser depois utilizado para pré-aquecimento do gás de alimentação.

Condensador WSA P.T. South Pacific Viscose, Indonésia



O condensador WSA é construído de forma modular. A figura mostra uma unidade em 8 módulos, tratando aproximadamente 90.000 Nm³/h de ácido gás em uma planta de viscose na Indonésia.

O Sistema de Transferência de Calor consiste de:

- **Aquecedor de Gás**
- **Resfriador Intermediário**
- **Resfriador de Gás**
- **Resfriador de Sal**
- **Reservatório e Bomba para Fluido de Transferência de Calor**



O sistema de transferência de calor permite um controle preciso da temperatura do gás de processo na entrada de cada leito catalítico. Isto é de extrema importância para assegurar a eficiência de conversão de SO_2 mais alta possível. A energia para bombeamento é baixa, visto que a viscosidade do sal fundido é baixa.

Planta Molymet WSA em Santiago, Chile



A figura mostra uma planta WSA, que vem operando desde 1993 em Molibdenos y Metales S.A., Santiago, Chile. A planta trata aproximadamente 35.000 Nm³/h de gás com concentração de SO₂ ao redor de 2.5% v.

Dados Operacionais da Planta WSA para Gases de Ustulação de MoS_2 , Molibdenos y Metales S.A., Chile

Vazão, Nm^3/h	35,000
T Entrada, °C	30
T Saída, °C	90
H_2O Entrada, vol%	4.2
O_2 Saída, vol%	15.3
Concentração SO_2 , vol%	2.6
Conversão, %	96.3
SO_3 no Gás Limpo, ppm v	< 15
H_2SO_4 Produto, wt%	97.8
Temperatura do Ácido Produto	27
Produção de Ácido, MTPD	~ 100
Consumo de Energia (eletric. & comb.), kWh/h	335
Consumo Água Resfriamento, Gcal/ton Ácido	0.1 ($\Delta T = 16^\circ\text{C}$)



Planta Metaleurop WSA em Noyelles-Godault, França



A figura mostra uma planta WSA, que operou desde 1993 até recentemente operou em Metaleurop S.A., Noyelles-Godault, França. A produção da unidade foi recentemente interrompida e a planta WSA não está, portanto, mais em operação. A planta tratava 110.000 Nm³/h de gás com concentração de SO₂ variando entre 2-3.5% v. A conversão de SO₂ atingia 99% e a circulação de água de resfriamento, para ΔT de 10°C, era da ordem de 8 m³ por tonelada de ácido produzido.

Dados Operacionais da Planta WSA para Gases de Ustulação de PbS, Metaleurop S.A., França

Vazão, Nm ³ /h	100,000-110,000
T Entrada, °C	30-35
T Saída, °C	105
H ₂ O Entrada, vol%	5.5
O ₂ Saída, vol%	14.2
Concentração SO ₂ , vol%	2.0-3.5
Conversão, %	99
SO ₃ no Gás Limpo, ppm v	< 10
H ₂ SO ₄ Produto, wt%	> 97.5
Temperatura do Ácido Produto	21
Produção de Ácido, MTPD	290-380
Consumo de Energia (eletric. & comb.), kWh/h	60
Consumo Água Resfriamento, Gcal/ton Ácido	8 ($\Delta T = 10^{\circ}C$)



Dados de Projeto de Planta WSA para Gases de Smelter de CuS, ZAO Karabashmed, Rússia

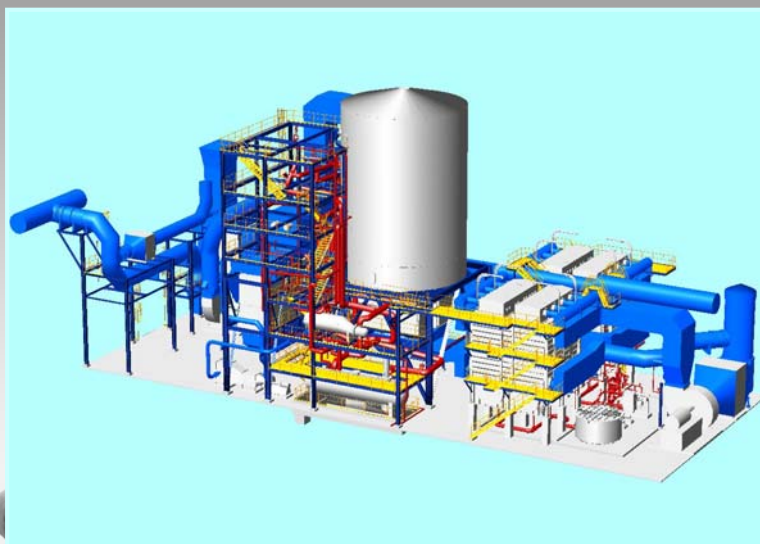
Vazão, Nm ³ /h	170,000
T Entrada, °C	43
T Saída, °C	95
H ₂ O Entrada, vol%	9.1
O ₂ Saída, vol%	13
Concentração SO ₂ , vol%	6.5
Conversão, %	98
SO ₃ no Gás Limpo, ppm v	10
H ₂ SO ₄ Produto, wt%	97.5/93.5
Temperatura do Ácido Produto	38
Produção de Ácido, MTPD	1140 (100%)
Consumo de Energia (eletric. & comb.), kWh/h	45
Consumo Água Resfriamento, Gcal/ton Ácido	18 (ΔT = 6°C)



O início de operação da grande planta WSA contratada pela ZAO Karabashmed, Rússia, foi adiada por razões além do controle da Topsøe.

A planta está projetada para tratar 170.000 Nm³/h de gás contendo 6.5% v. de SO₂. Uma conversão de SO₂ de 98% será atingida em um conversor de SO₂ de dois leitos. Instalações para diluir o ácido produzido de uma concentração de 97.5% p. para 93.5% p. foram fornecidas para atendimento das normas russas GOST para ácido sulfúrico a ser comercializado.

Modelo Computadorizado de Planta WSA da OAO Kazzinc, Cazaquistão



A figura mostra um modelo em computador de uma planta WSA contratada em Maio de 2002 pela OAO Kazzinc, Ust Kamenogorsk, Cazaquistão. Todos os equipamentos e materiais para a planta, fornecidos pela Topsøe, foram despachados para o Cazaquistão em setembro deste ano.

A planta está projetada para tratar 125.000 Nm³/h de gás com concentração de SO₂ de 6.5% v., de um equipamento de sinterização de sulfeto de chumbo e de um ustulador de sulfeto de zinco. A planta está projetada para uma conversão de SO₂ de 98% em dois leitos catalíticos. A capacidade de produção de ácido sulfúrico é de aproximadamente 930 MTPD, com concentração de 93.5% p. após diluição de 98% p., para atendimento às normas russas GOST.

Para se ter uma noção das dimensões da unidade, pode-se citar que o conversor de SO₂ tem aproximadamente 30 m de altura. A altura do condensador WSA é de aproximadamente 13 m e dimensões totais da unidade em planta baixa são 62 x 25 m.

Conclusão

- Acima de 99% do enxofre contido é recuperado na forma de ácido sulfúrico concentrado
- Não há consumo de produtos químicos
- Sem geração de efluentes líquidos
- Calor contido no gás é aproveitado, junto com calor da produção de ácido sulfúrico, para pré-aquecimento do gás de processo e produção de vapor
- Arranjo simples da unidade
- Custos operacionais atraentes



Muito obrigado por sua atenção!

Perguntas.....

