

USP



PROCESSOS QUÍMICOS INDUSTRIAIS I

LOQ4022 – Turma 20211D1 – Engenharia Química

Apresentação 05

ÁCIDO SULFÚRICO

PROF. ANTONIO CARLOS DA SILVA



ENXOFRE

- **É uma das matérias-primas básicas mais importantes da indústria química.**
- **Existe na natureza em forma livre e combinado em minérios, como a pirita (FeS_2). Constituinte do petróleo e do gás natural (na forma de H_2S).**
- **Principal aplicação: fabricação de ácido sulfúrico, matéria-prima básica para muitas indústrias químicas.**

ENXOFRE

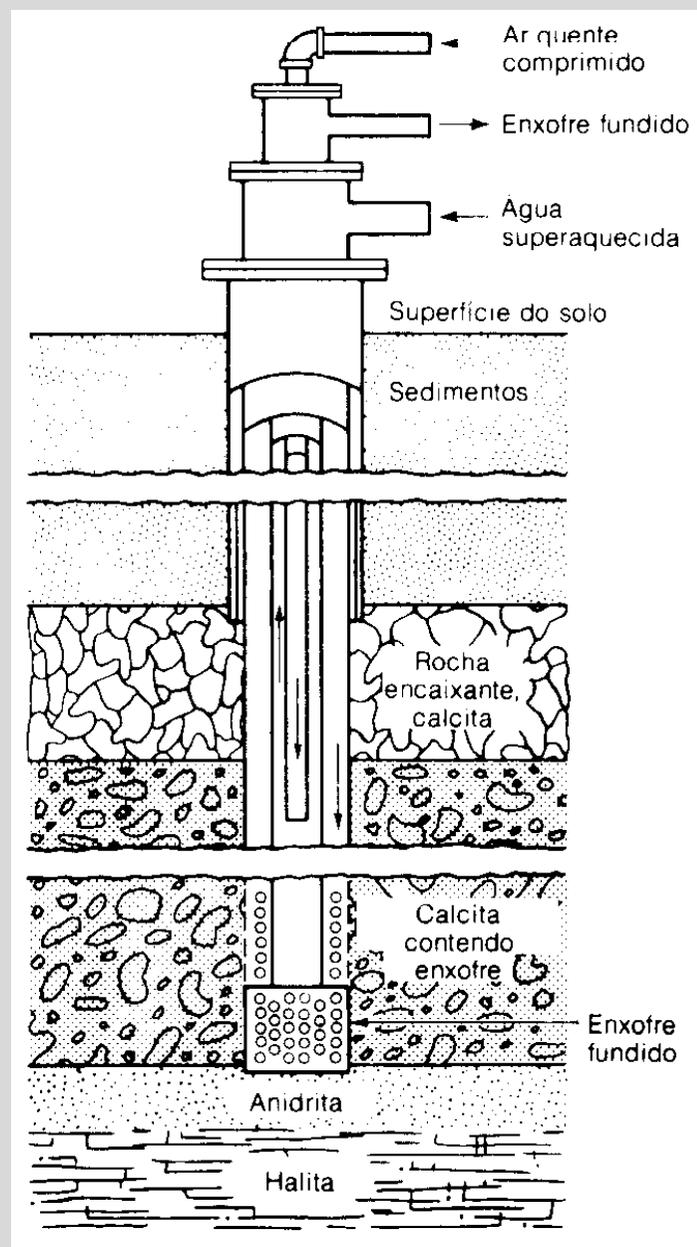


BANCO DE IMAGENS PETROBRAS/CLAUS MEYER

ENXOFRE

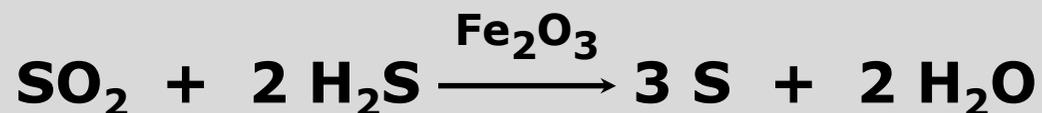
- **O enxofre já era conhecido dos alquimistas (amarelo-místico).**
- **Em ritos pagãos antigos, era queimado para espantar os maus espíritos.**
- **Os fumos eram usados para alvejar tecidos e palha.**
- **O enxofre pode ser obtido, também, de rochas sulfurosas → calcita contendo enxofre. Nesses depósitos naturais, é extraído de forma semelhante ao petróleo, injetando-se ar quente comprimido e água quente para fundir o enxofre.**

EXTRAÇÃO DE ENXOFRE

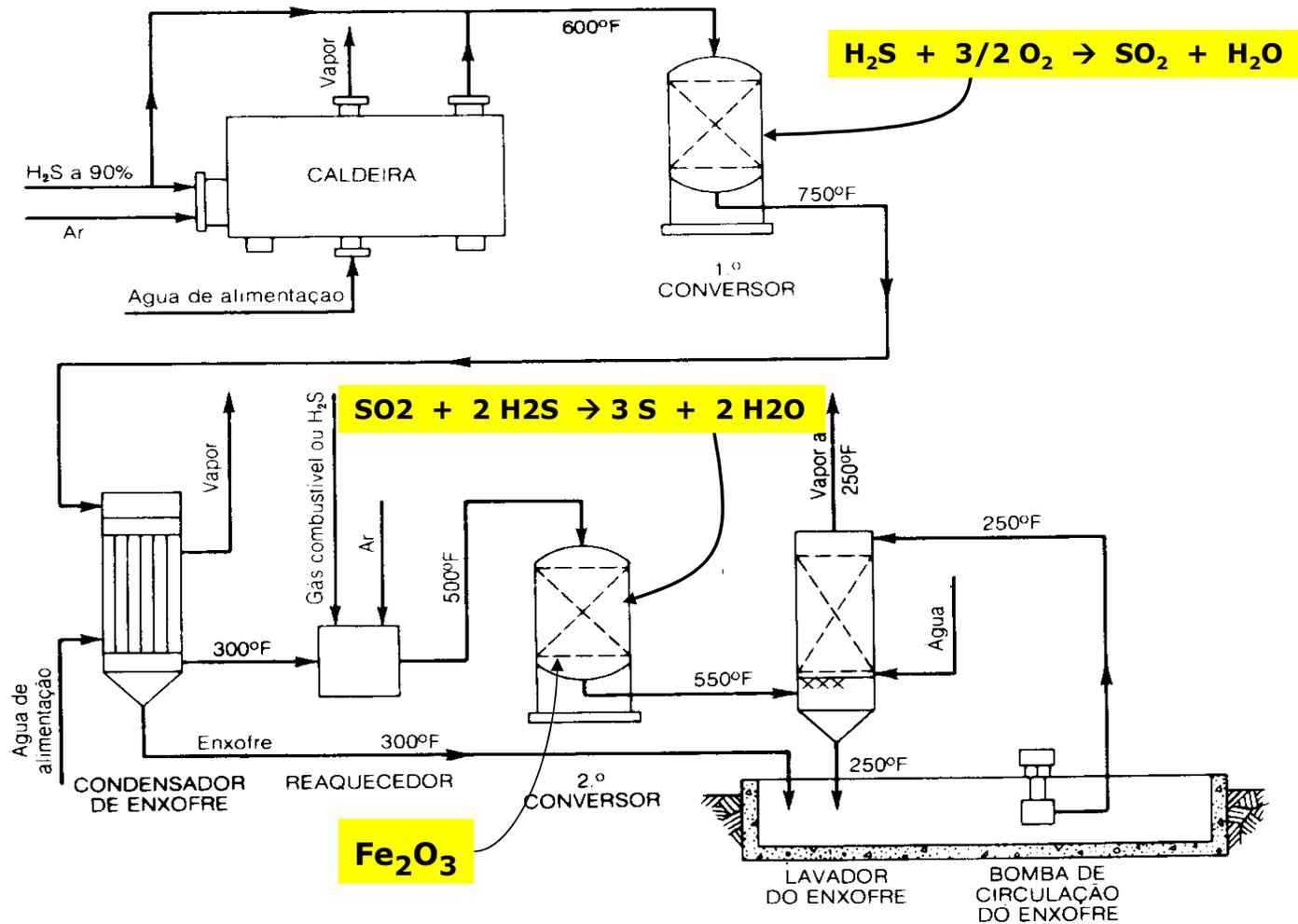


ENXOFRE

- O enxofre pode ser separado do sulfeto de hidrogênio obtido na purificação do gás natural ou do gás de coqueria e nas refinarias de petróleo.
- O processo “Claus” para recuperação de enxofre é baseado em duas reações:



ENXOFRE



ÁCIDO SULFÚRICO

- **É o produto químico mais produzido no mundo e seu consumo, assim como a produção de aço e de energia elétrica, pode ser utilizado para indicar a prosperidade de uma nação.**
- **Dentre suas aplicações, a que mais se destaca é a produção de fertilizantes, sendo os fertilizantes fosfatados o de maior importância.**

ÁCIDO SULFÚRICO

HISTÓRICO

- O ácido sulfúrico é provavelmente conhecido antes do século XVI.
- Foi preparado por Johann Van Helmont (1600) por destilação de vitriol verde (sulfato de ferro III) ou de vitriol azul (sulfato de cobre III) e pela queima do enxofre.
- Quando aquecidos, os sulfatos de ferro e de cobre decompõem-se a óxidos, liberando água e trióxido de enxofre. A água e o trióxido de enxofre reagem produzindo o ácido sulfúrico. Este método popularizou-se pela Europa através das traduções dos tratados e livros islâmicos por alquimistas europeus, como o alemão Albertus Magnus, no século XIII. Daí a origem do nome de óleo de vitriol, espírito de vitriol fazendo alusão ao hoje conhecido ácido sulfúrico.
- A primeira demanda industrial principal para ácido sulfúrico foi o processo Leblanc de manufatura do carbonato de sódio (desenvolvido em 1790).

ÁCIDO SULFÚRICO

HISTÓRICO

- No século XVII, o químico teuto-holandês Johann Glauber preparou o ácido sulfúrico pela queima de enxofre com salitre (KNO_3 , nitrato de potássio), na presença de vapor de água. Com a decomposição do salitre, há a oxidação de enxofre a SO_3 que, combinado à água, forma ácido sulfúrico. Em 1736, Joshua Ward, um farmacêutico de Londres, usou este método para começar a primeira produção de ácido sulfúrico em larga escala.
- Foi logo substituído pelo processo de câmaras de chumbo, inventado por John Roebuck em 1746 e desde então foi melhorado por muitos outros.
- O ácido sulfúrico produzido pelo método de Roebuck tinha uma concentração de apenas 35-40%. Refinamentos posteriores pelo químico francês Joseph-Louis Gay Lussac e pelo químico britânico John Glover melhoraram a concentração para 78%.

ÁCIDO SULFÚRICO

HISTÓRICO

- No entanto, para a fabricação de certos pigmentos e outros processos químicos, era necessário ácido sulfúrico mais concentrado e, ao longo do século XVIII isso só podia ser feito pela destilação seca de minerais, de modo similar aos processos originais da alquimia.
- Assim, a pirita (FeS_2 , dissulfeto de ferro) era aquecida ao ar para formar sulfato de ferro (II), FeSO_4 , que era oxidado por aquecimento adicional ao ar para formar sulfato de ferro (III), $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ que, quando aquecido até 480°C , decompunha o óxido de ferro (III) e trióxido de enxofre, que finalmente poderia ser borbulhado em água gerando ácido sulfúrico em qualquer concentração.
- O processo de contato foi desenvolvido em 1830 por Peregrine Phillips na Inglaterra; era pouco usado até uma necessidade por ácido concentrado surgir, particularmente para a produção de tintas orgânicas sintéticas.

ÁCIDO SULFÚRICO

UTILIZAÇÕES

- Ácido sulfúrico é um das substâncias químicas industriais mais importantes.
- O uso principal de ácido sulfúrico está na produção de fertilizantes, por exemplo, superfosfatos e sulfato de amônio.
- É extensamente usado na produção de substâncias químicas como, por exemplo: ácido clorídrico, ácido nítrico, sulfatos, detergentes sintéticos, tintas e pigmentos, explosivos e drogas.
- É usado no refino de petróleo para retirar impurezas da gasolina e outros produtos.
- Ácido sulfúrico é usado em metalurgia, por exemplo, conservando (limpando) ferro e aço antes da laminação com estanho ou zinco. Rayon é feito com ácido sulfúrico.
- Serve como o eletrólito na bateria de chumbo, usado em automóveis (contendo aproximadamente 33% H_2SO_4 e com massa específica de aproximadamente 1,25, chamado freqüentemente ácido de bateria).

ÁCIDO SULFÚRICO

ÓLEUM - OV

- Do latim *Oleum Vitrium*
- O ácido sulfúrico fumegante é também conhecido como óleum e corresponde ao **ácido sulfúrico** não diluído em água, mas misturado a **SO₃**. Quando adicionado de água, o SO₃ contido nesta solução reage com a água, conforme a equação apresentada a seguir:



- A caracterização do óleum é realizada através da porcentagem mássica de SO₃ na mistura. Por exemplo: OV 28% (28% de SO₃ + 72% H₂SO₄)

ÁCIDO SULFÚRICO

ÓLEUM - OV

- Exemplo: OV 28%
- Em cada 100 g contém 28 g de SO_3 e 72 g de H_2SO_4
- $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$
- 80 g \equiv 18 g \equiv 98 g
- 28 g **6,3 g** \rightarrow 34,3 g
- Total de $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 72 + 34,3 = 106,3$ g

106,3 %

ÁCIDO SULFÚRICO

GRAU BAUMÉ

- A denominação grau Baumé (°Bé) é utilizada comercialmente para indicar a concentração do ácido sulfúrico. Essa grandeza é definida a partir da densidade a 60°F (15,6°C) em relação à água na mesma temperatura da solução aquosa do ácido sulfúrico, de acordo com a equação:

$$^{\circ}Bé = 145 - \frac{145}{densidade}$$

ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DAS CÂMARAS DE CHUMBO

- Produz ácido sulfúrico entre 50° e 60°Bé (62-78%).
- As plantas são operadas continuamente até que se destruam.
- Tem sido usado em fábricas de fertilizantes.

PROCESSO DE CONTATO

- Produz ácido sulfúrico a 98-100% e oleum.
- Inicialmente utilizava platina como catalisador, substituído por vanádio.

ÁCIDO SULFÚRICO

REAÇÕES



ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DAS CÂMARAS DE CHUMBO

- No processo de câmara de chumbo, dióxido de enxofre (gás) quente entra no fundo de um reator chamado torre de Glover, onde é lavado com vitriol nitroso (ácido sulfúrico com óxido nítrico, NO, e dióxido de nitrogênio, NO₂, dissolvidos) e misturado com óxido nítrico e dióxido de nitrogênio; parte do SO₂ é oxidado a SO₃ e é dissolvido por lavagem para formar **ácido de Glover** (aproximadamente **78% H₂SO₄**).
- Da torre de Glover, uma mistura de gases (incluindo SO₂ e SO₃, nitrogênio, oxigênio e vapor) é transferido para uma câmara revestida com chumbo onde reage com mais água. A câmara deve ser grande, na forma de um cone truncado. Ácido sulfúrico é formado por uma série complexa de reações; condensa nas paredes e é coletado no fundo da câmara. Pode haver de três a doze câmaras em uma série; os gases atravessam cada uma em sucessão.

ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DAS CÂMARAS DE CHUMBO

- O ácido produzido nas câmaras, freqüentemente chamado ácido de câmara ou ácido de fertilizante, contém 62% a 68% H_2SO_4 . Depois que os gases tenham atravessado as câmaras, eles passam em um reator chamado torre de Gay-Lussac onde eles são lavados com ácido concentrado resfriado (da torre de Glover); os óxidos de nitrogênio e o dióxido de enxofre que não reagiu se dissolvem no ácido para formar o vitriol nitroso usado na torre de Glover. Os gases residuais normalmente são descarregados na atmosfera.

ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DE CONTATO

- Transporte do enxofre para a usina
- Fusão do enxofre e filtração para remover traços de cinzas
- Bombeamento e atomização do enxofre líquido
- Secagem do ar de combustão
- Queima do enxofre
- Recuperação do calor do SO_2 gasoso quente e resfriamento do gás
- Purificação do SO_2 gasoso por filtração a quente
- Oxidação do SO_2 a SO_3 em conversores
- Controle de temperatura com transferência de calor para assegurar elevados rendimentos em SO_3
- Absorção do SO_3 em ácido concentrado, a 98,5-99,0%
- Resfriamento do ácido dos absorvedores
- Bombeamento do ácido para o topo das torres de absorção

ÁCIDO SULFÚRICO

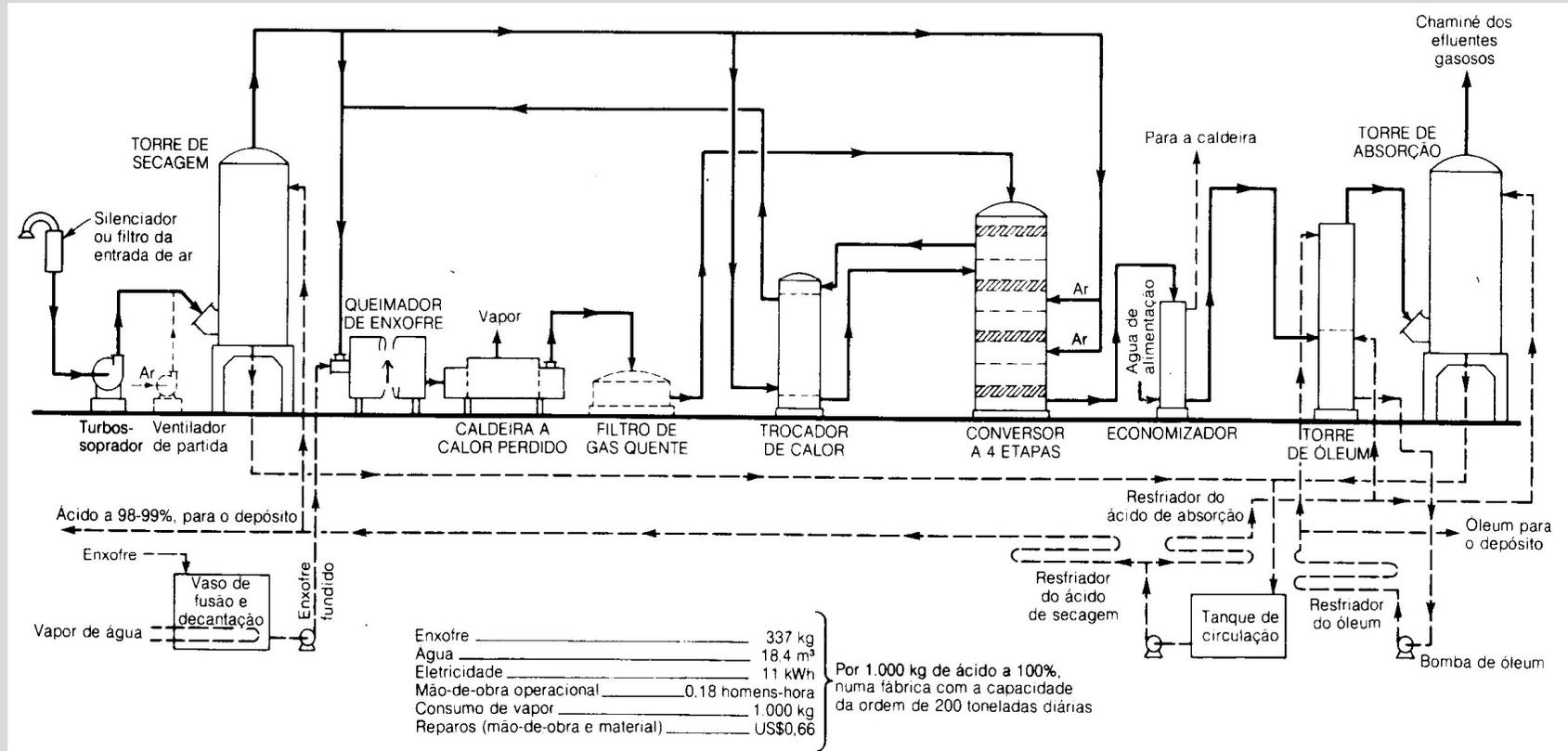
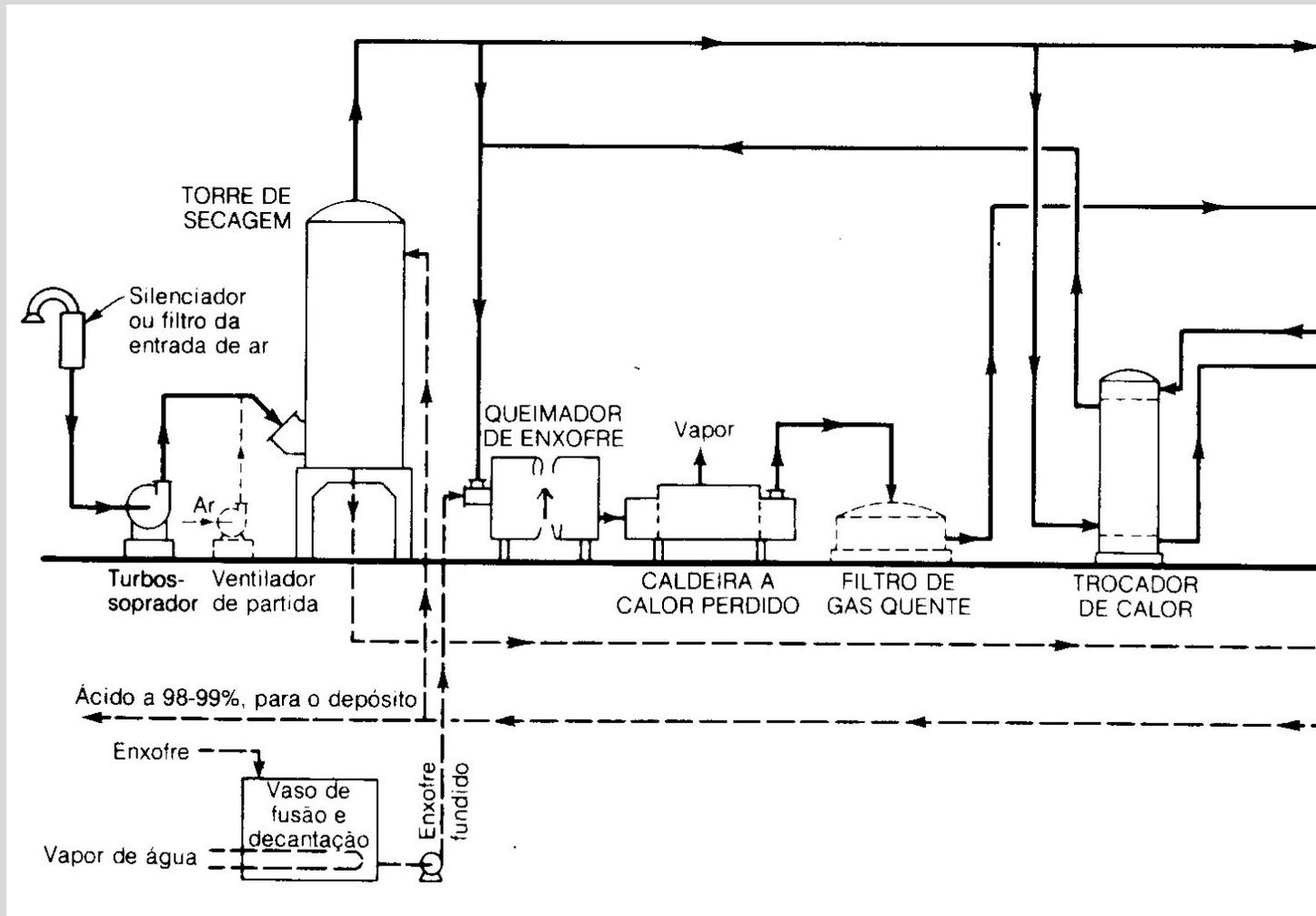


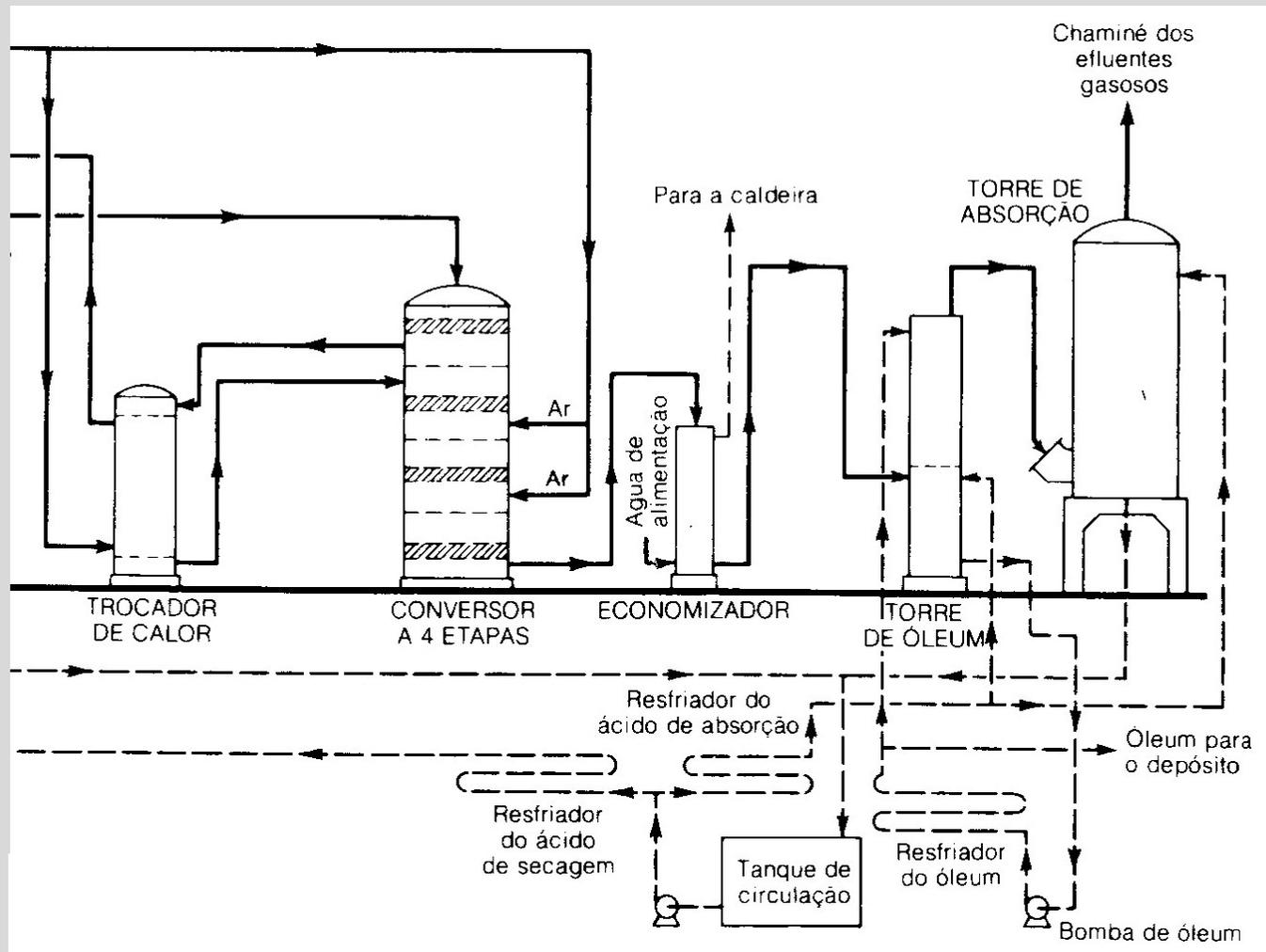
Fig. 19.4 Fluxograma típico de uma fábrica de ácido sulfúrico pelo processo de contato. (Monsanto Co.)

PROCESSO DE CONTATO – ENXOFRE

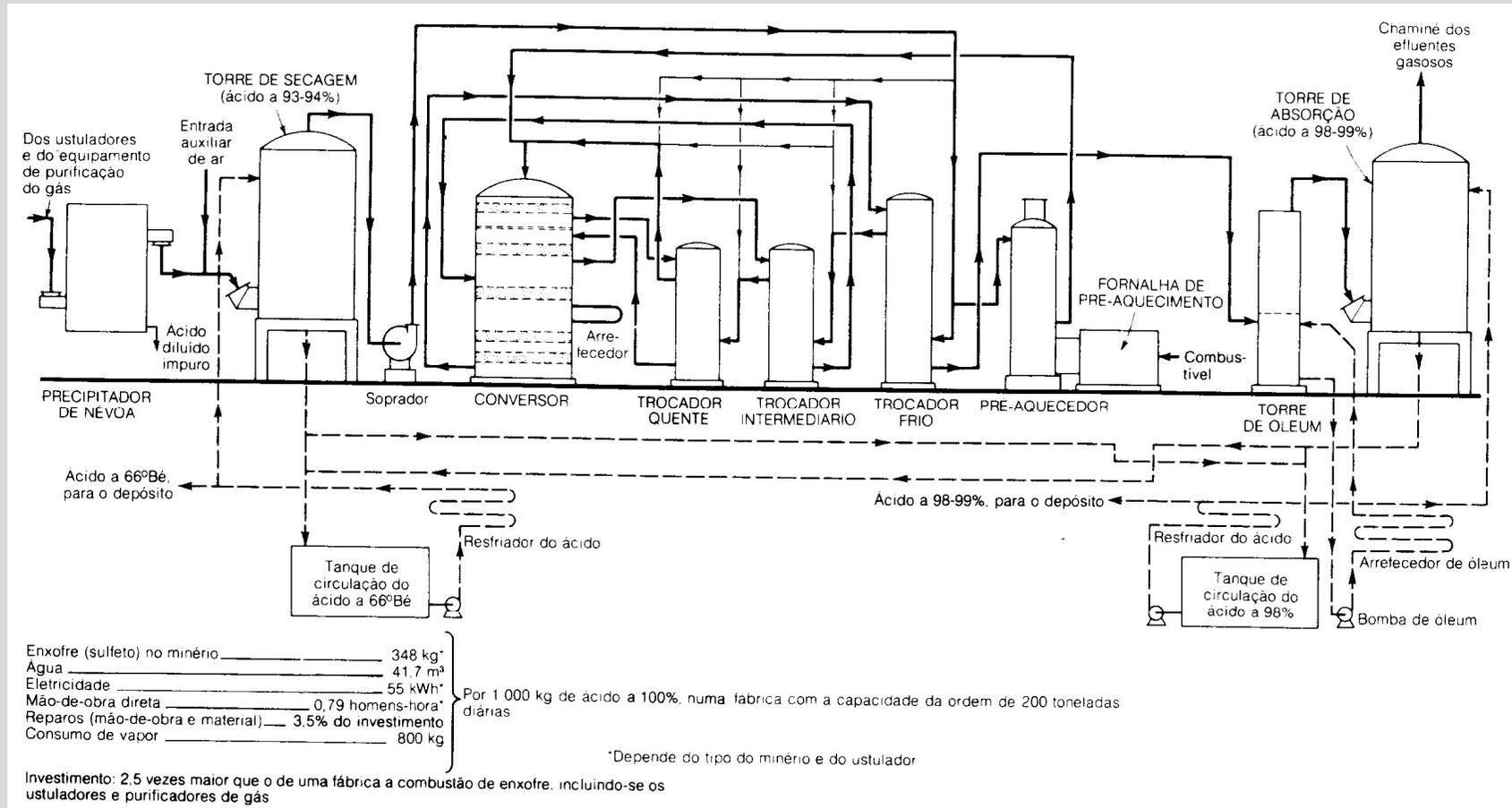
ÁCIDO SULFÚRICO



ÁCIDO SULFÚRICO



ÁCIDO SULFÚRICO



PROCESSO DE CONTATO – USTULAÇÃO DE MINÉRIOS

ÁCIDO SULFÚRICO

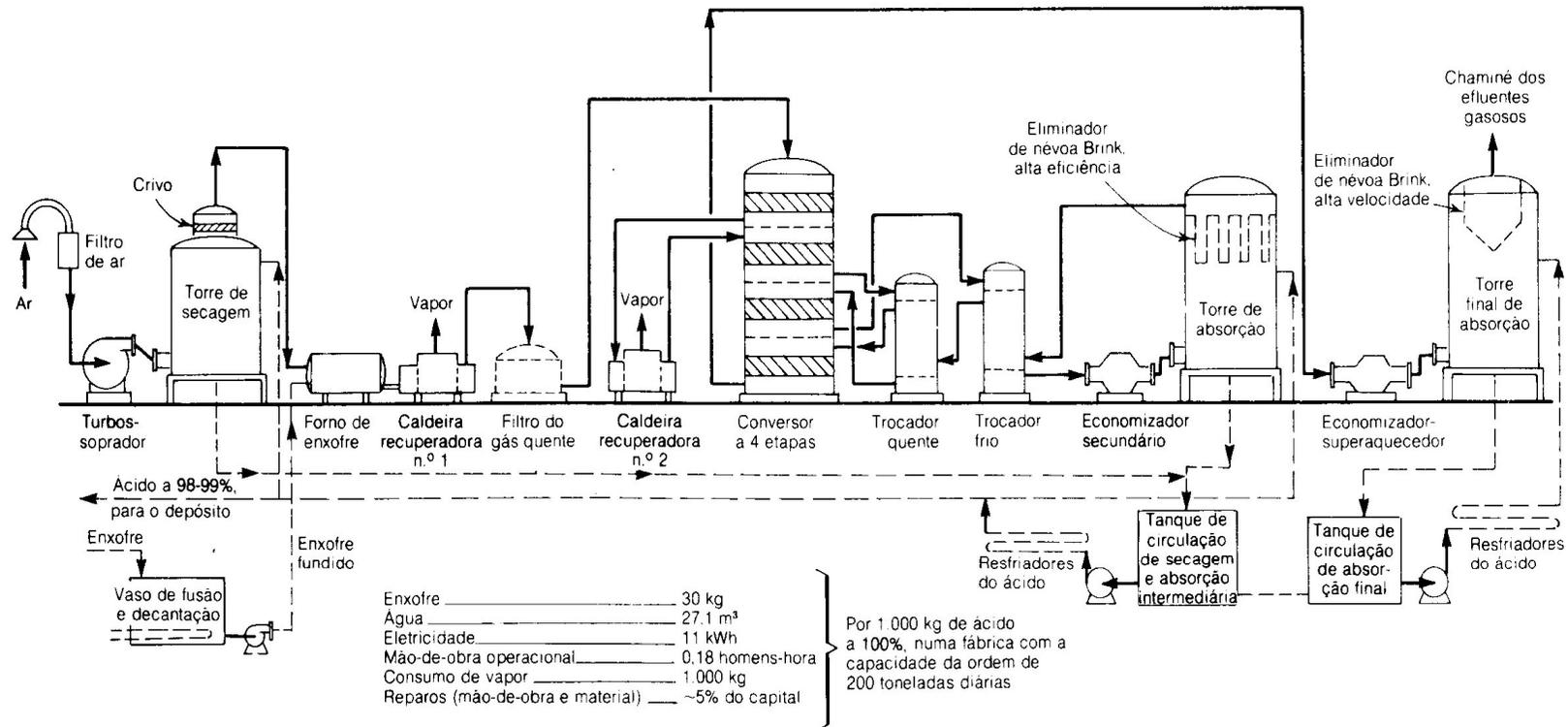


Fig. 19.6 Fluxograma típico de uma fábrica de ácido sulfúrico a contato, queimando enxofre, a dupla absorção. (Monsanto Co.)

PROCESSO DE CONTATO – ENXOFRE – DUPLA ABSORÇÃO

ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DE CONTATO - CATALISADOR

- O catalisador é o pentóxido de vanádio.
- Uma forma típica de emprego do catalisador é terra de diatomácea (diatomita) impregnada com mais de 7% de V_2O_5 .
- Diatomita é uma rocha porosa e absorvente formada pela precipitação de restos microscópios de algas (fósseis).
- Têm vida longa, superior a 20 anos e não são sujeitos ao envenenamento, exceto pelo fluor, que danifica o portador de sílica.
- As conversões são elevadas, até 99,8% nas usinas de absorção dupla.

ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DE CONTATO - EQUIPAMENTOS

- **QUEIMADORES:** Os processos de contato e da câmara de chumbo usam as mesmas matérias-primas, isto é, enxofre ou alguns sulfetos metálicos. Depois de fundido, o enxofre é bombeado do tanque depósito e nebulizado no forno.

ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DE CONTATO - EQUIPAMENTOS

- **TRATAMENTO DO GÁS DO QUEIMADOR: O SO_2 obtido no queimador no processo de contato pode conter, além de poeiras, de dióxido de carbono, do nitrogênio e do oxigênio, impurezas como cloro, arsênio e flúor. Para impedir a corrosão causada pelos gases é usual secar o ar de combustão do enxofre e o de oxidação de SO_2 . Essa secagem é feita em torres contendo ácido sulfúrico 93-98%.**

ÁCIDO SULFÚRICO

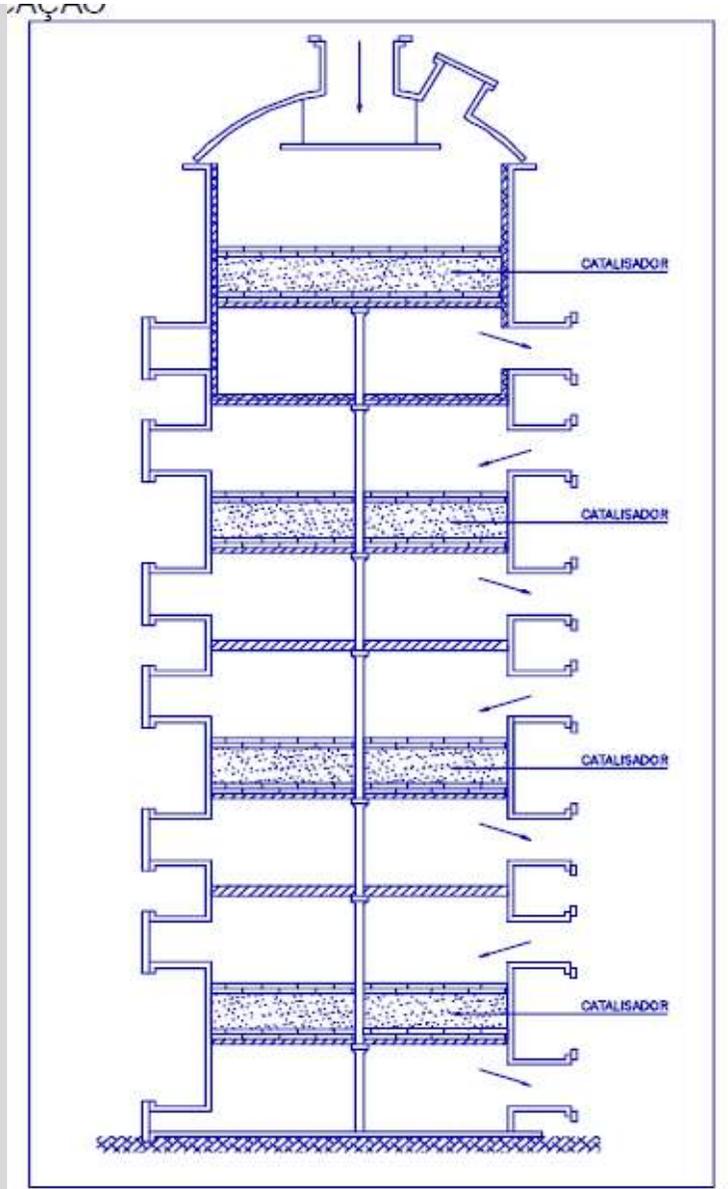
PROCESSO DE CONTATO - EQUIPAMENTOS

- **TROCADORES DE CALOR:** Antes dos gases serem conduzidos ao primeiro estágio do conversor, a temperatura é ajustada ao mínimo em que o catalisador eleva substancialmente a velocidade de reação, entre 410 e 440°C. Os gases devem ser resfriados entre os estágios de catálise, para que a taxa de conversão seja elevada. Para isto, pode-se injetar a frio, ou usar caldeiras, superaquecedores de vapor ou trocadores de calor multitubulados. São trocadores constituídos por um cilindro vertical com vários tubos. O SO_3 circula pelos tubos e o SO_2 circula ao redor dos tubos.

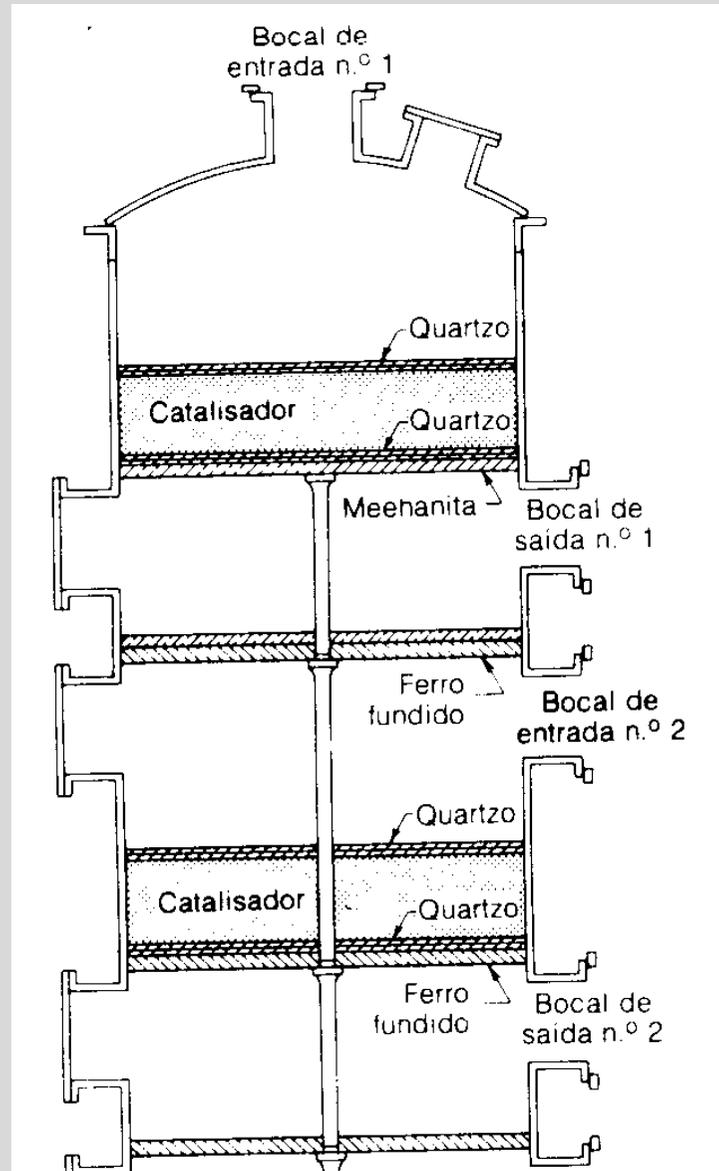
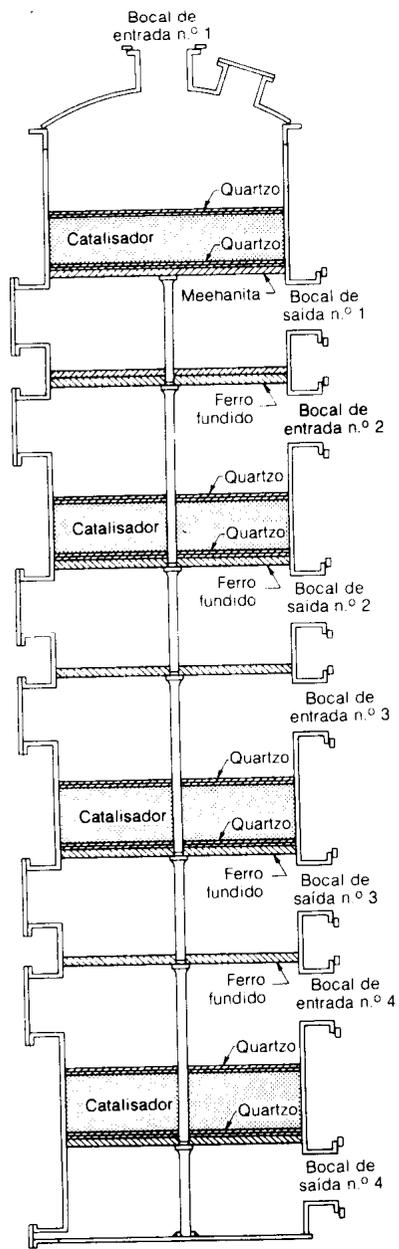
ÁCIDO SULFÚRICO

PROCESSO DE CONTATO - EQUIPAMENTOS

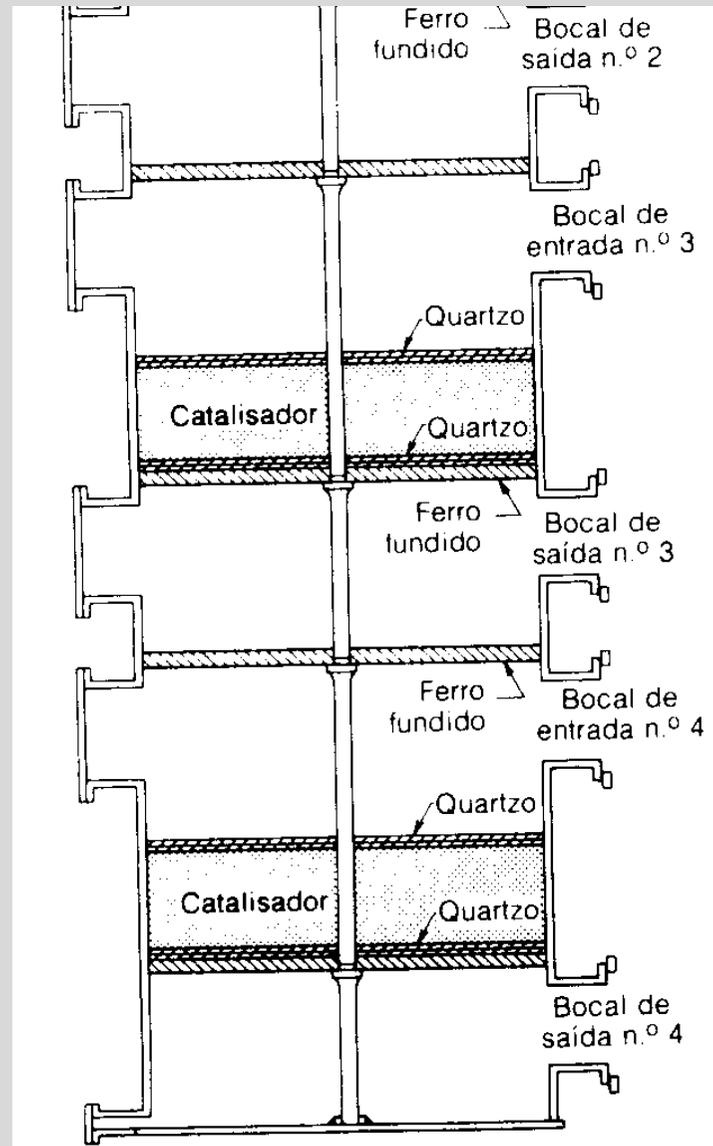
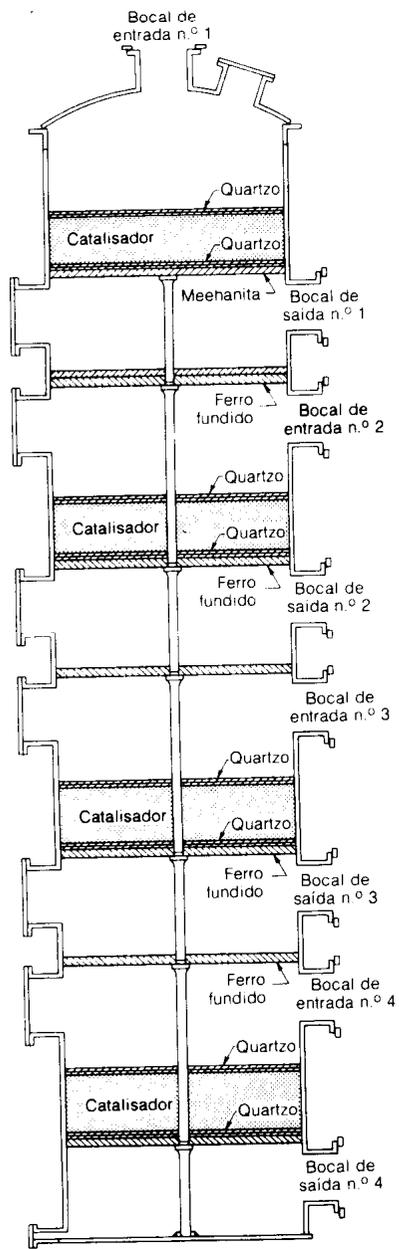
- **CONVERSOR:** É o coração da planta. Os gases são resfriados sucessivamente entre os quatro estágios. A conversão do SO_2 a SO_3 leva em conta que:
 - O equilíbrio varia inversamente com a temperatura e de maneira direta com a razão O_2/SO_2 ;
 - A velocidade da reação é uma função direta da temperatura;
 - A composição e a razão entre a quantidade de catalisador e a quantidade de SO_3 formado afetam a velocidade de conversão ou a cinética da reação;
 - A remoção do SO_3 provoca a conversão de maior quantidade de SO_2 .



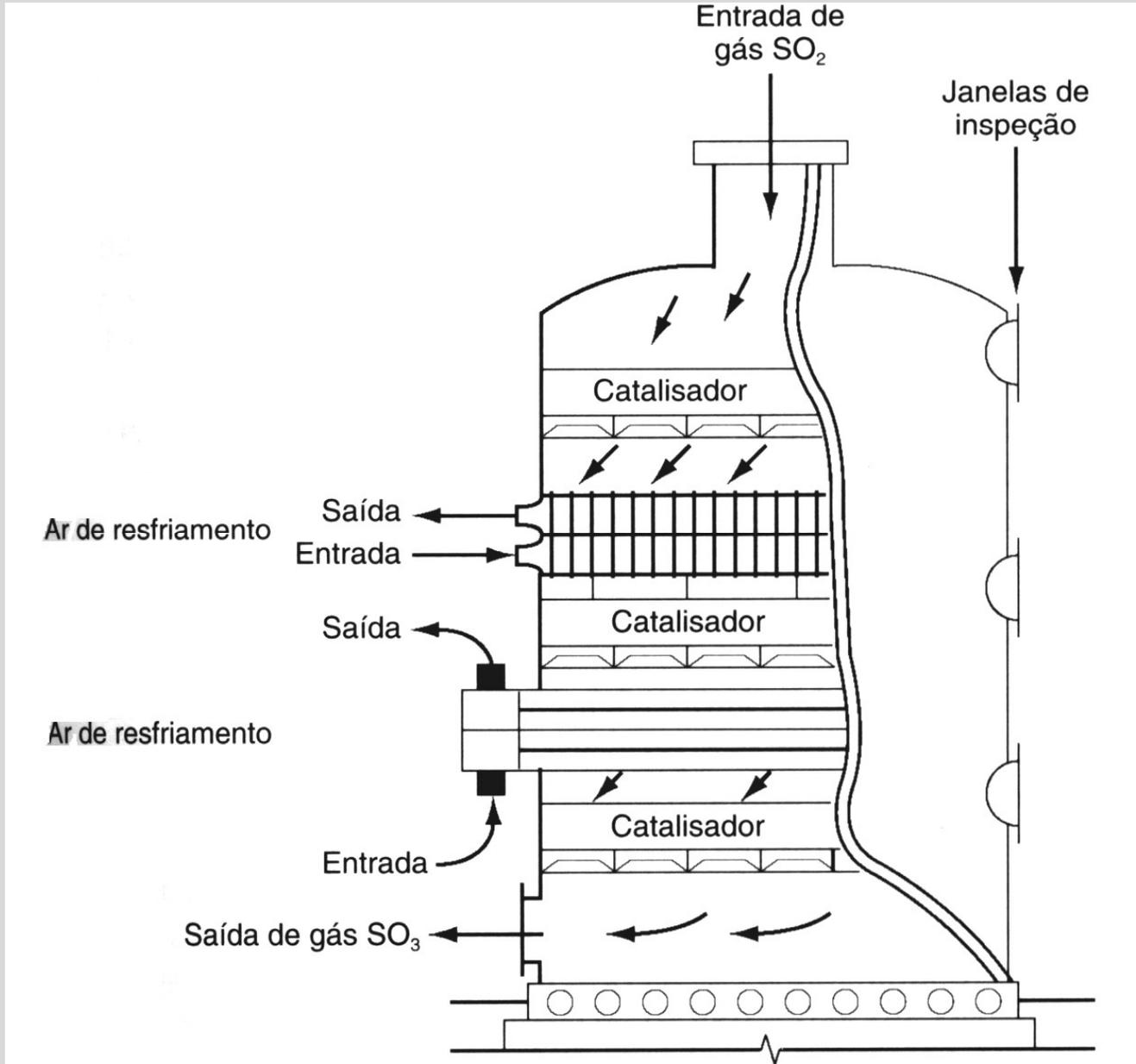
Conversor a 4 etapas

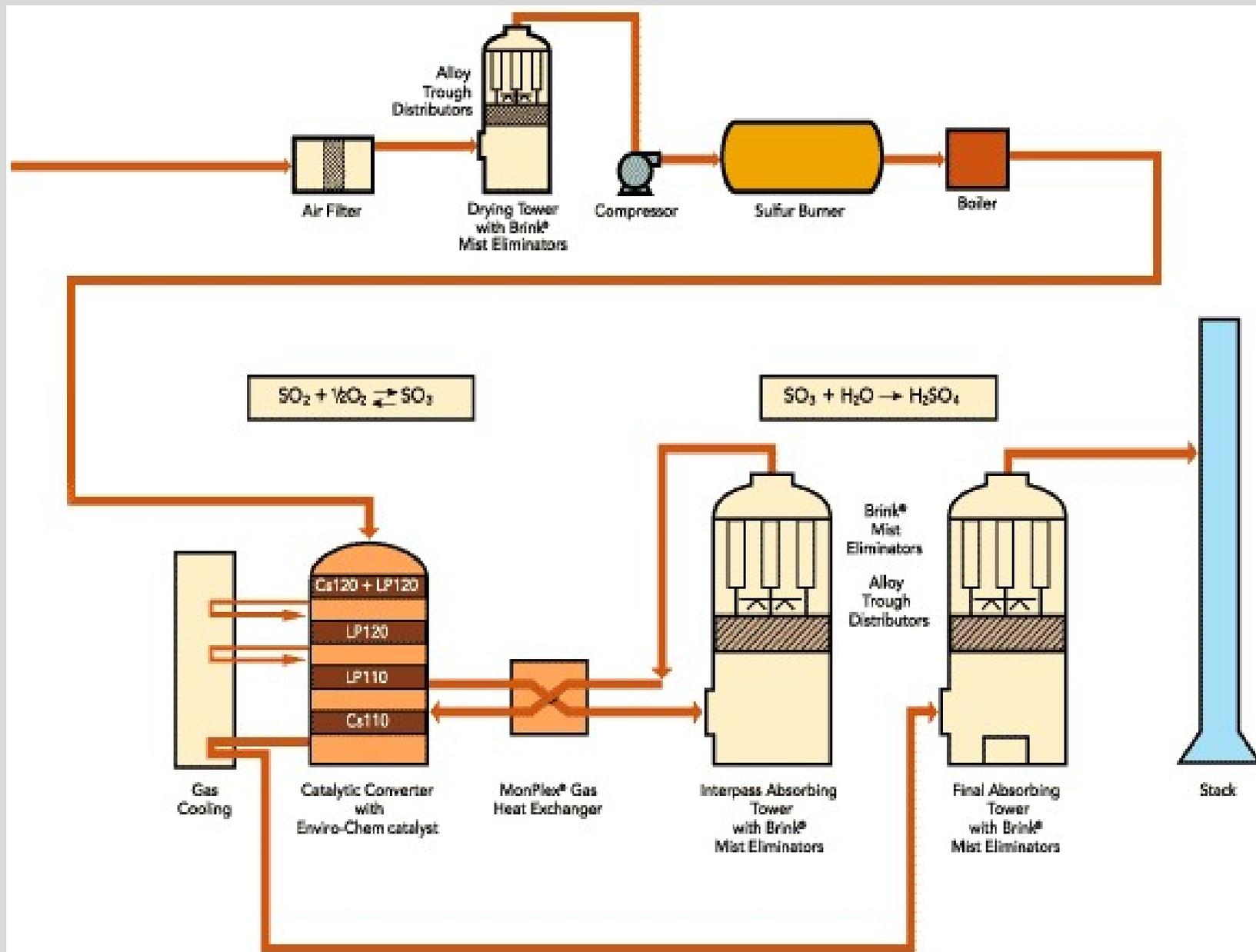


Conversor a 4 etapas



Conversor a 4 etapas





ÁCIDO SULFÚRICO

No processo químico de produção do ácido sulfúrico / oleum reconhecem-se três passos fundamentais:

1. secagem do ar e queima do enxofre
2. conversão do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre
3. absorção do trióxido de enxofre.

Passo 1

O ar é filtrado e convergido por uma torre de secagem para a remoção de umidade. Como fluido de secagem usa-se o próprio ácido sulfúrico produzido no processo. O ar comprimido e seco entra num forno refratário alimentado continuamente com enxofre no estado líquido. Neste forno ocorre a queima do enxofre, ou seja, a conversão química do enxofre em dióxido de enxofre. O ar de combustão e o dióxido de enxofre são resfriados para poder ser convertido na seqüência em trióxido de enxofre. Na operação unitária de resfriamento obtém-se vapor.

Passo 2

É o coração catalítico do processo. A conversão química é exotérmica e reversível. Para atender a maior conversão possível do dióxido de enxofre em trióxido de enxofre e atender os limites de emissão atmosféricos, a conversão é feita em quatro estágios, resfriando-se o fluxo de gases na saída de cada estágio. Antes de entrar no quarto estágio de conversão química o trióxido de enxofre precisa sair do sistema.

Passo 3

Após o terceiro estágio o fluxo de gases é direcionado para uma torre de absorção onde o trióxido de enxofre é removido do sistema pela extração com ácido sulfúrico. O fluxo de gases agora contendo baixa concentração de dióxido de enxofre é reaquecido e conduzido de volta para o quarto estágio do coração catalítico do processo. O fluxo de gases contendo trióxido de enxofre obtido flui para a última torre de absorção onde é removido do sistema pela absorção com ácido sulfúrico. A adição de água nas torres de absorção permite conduzir a planta para produção das quantidades desejadas de ácido sulfúrico e oleum. O ácido diluído proveniente da secagem do ar é conduzido para as torres de absorção