



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 28516 B1** (51) Cl. internationale : **B01D 53/14; C01B 17/76; C01B 17/765; C01B 17/80**
- (43) Date de publication : **03.04.2007**

-
- (21) N° Dépôt : **29365**
- (22) Date de Dépôt : **02.10.2006**
- (30) Données de Priorité : **12.03.2004 DE 10 2004 012 293.8**
- (86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT : **PCT/EP2005/001741 19.02.2005**
- (71) Demandeur(s) : **OUTOKUMPU TECHNOLOGY OY, Riihitontuntie 7 FIN-02200 Espoo (FI)**
- (72) Inventeur(s) : **DAUM, Karl-Heinz ; RAUSER, Wolf-Christoph**
- (74) Mandataire : **ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)**

(54) Titre : **PROCEDE ET INSTALLATION DE PRODUCTION D'ACIDE SULFURIQUE**

(57) Abrégé : L'INVENTION CONCERNE UN PROCÉDÉ ET UNE INSTALLATION DE PRODUCTION D'ACIDE SULFURIQUE PAR OXYDATION CATALYTIQUE DE SO₂ EN SO₃ ET PAR ABSORPTION CONSÉCUTIVE DE SO₃ DANS DE L'ACIDE SULFURIQUE, LE SO₃ ÉTANT INTRODUIT DANS UN PREMIER ÉTAGE D'ABSORPTION ET ABSORBÉE LÀ DANS DE L'ACIDE SULFURIQUE CONCENTRÉ. L'ACIDE SULFURIQUE, AYANT UNE CONCENTRATION SUPÉRIEURE EN RAISON DE L'ABSORPTION, TRAVERSE UN ÉCHANGEUR DE CHALEUR ET EST REFROIDI TANDIS QUE LE SO₃ NON ABSORBÉ EST CÉDÉ À UN DEUXIÈME ÉTAGE D'ABSORPTION POUR UNE NOUVELLE ABSORPTION DANS L'ACIDE SULFURIQUE. AVANT LE PREMIER ÉTAGE D'ABSORPTION, UN FLUX PARTIEL DE SO₃ EST DÉRIVÉ ET CÉDÉ DIRECTEMENT À UN DEUXIÈME ÉTAGE D'ABSORPTION.

RESUME :

Procédé et installation de production d'acide sulfurique

On décrit un procédé et une installation pour produire l'acide sulfurique par l'oxydation catalytique de SO_2 à SO_3 , et l'absorption ensuite du SO_3 en acide sulfurique, où le SO_3 est introduit dans une première étape d'absorption et y est absorbé dans l'acide sulfurique concentré, où l'acide sulfurique ayant une concentration plus élevée en raison de l'absorption est passé à travers un échangeur de chaleur et refroidi, et où le SO_3 non-absorbé est fourni à une deuxième étape d'absorption pour l'absorption supplémentaire en acide sulfurique. Avant la première étape d'absorption un jet partiel de SO_3 est embranché et fourni directement à la deuxième étape d'absorption.



PROCEDE ET INSTALLATION DE PRODUCTION D'ACIDE SULFURIQUE

DOMAINE DE L'INVENTION

Cette invention concerne un procédé et une installation pour produire l'acide sulfurique par l'oxydation catalytique de SO_2 à SO_3 et l'absorption suivante du SO_3 en acide sulfurique, où SO_3 est introduit dans une première étape d'absorption et y est absorbé dans un concentré d'acide sulfurique, où l'acide sulfurique, qui a une concentration plus élevée en raison de l'absorption, est passé à travers un échangeur de chaleur et refroidi, et où le SO_3 non absorbé est fourni à une deuxième étape d'absorption pour davantage d'absorption dans l'acide sulfurique.

La production de l'acide sulfurique est habituellement effectuée par ce qui s'appelle le double procédé d'absorption tel qu'il est décrit dans l'encyclopédie Ullmann de chimie industrielle, 5^{ème} édition, Vol. A 25, pp 635 à 700. Le dioxyde de soufre (SO_2) obtenu par la combustion du soufre ou pendant que les rejets de gaz des usines métallurgiques est converti dans un convertisseur à quatre ou cinq étape au moyen d'un catalyseur solide, par exemple avec du pentoxyde de l'anhydride vanadique en tant que composant actif, pour obtenir le trioxyde de soufre (SO_3). Le SO_3 obtenu est retiré après les étapes de contact du convertisseur et fourni à un absorbeur intermédiaire ou, après la dernière étape de contact du convertisseur, à un absorbeur final dans lequel le gaz contenant le SO_3 est fourni à contre courant à l'acide sulfurique concentré et y absorbé.

L'absorption du SO_3 en acide sulfurique est un procédé exothermique, dans lequel une grande quantité de chaleur est libérée, qui par convention est fournie à l'eau de refroidissement en tant que chaleur perdue par l'intermédiaire d'un circuit de refroidissement. Pour exploiter une partie de la chaleur obtenue pendant l'absorption, il est connu actionner l'absorbeur intermédiaire avec les températures acides élevées. Tandis que des absorbeurs conventionnels sont irrigués avec les températures acides entre 60°C et 90°C , le SO_3 est absorbé en acide sulfurique concentré avec une température entre 160°C et 180°C dans les ainsi appelés absorbeurs chauds. L'acide chaud est passé à travers un échangeur de chaleur, dans lequel il est refroidi en produisant une vapeur à basse pression. Un jet partiel de l'acide est déchargé (produit d'acide), alors que le reste est recyclé à l'absorbeur pour produire un acide plus sulfurique. Le gaz sort de l'absorbeur par un conduit de gaz dans le convertisseur.

L'absorption chaude selon le procédé d'Outokumpu est exécutée dans un absorbeur de Venturi (absorbeur primaire) en amont de l'absorbeur intermédiaire conventionnel. Le gaz contenant SO_3 est passé à contre courant à travers le système de Venturi. Le SO_3 non absorbés dans le système de venturi est passés par un conduit de gaz dans l'absorbeur intermédiaire de l'aval (absorbeur secondaire), où il est absorbé à contre courant en acide concentré aux températures conventionnelles.

D'autres procédés exécutent de même l'absorption chaude en deux étapes, mais seulement dans un appareil. Le gaz contenant le SO_3 est passé à contre courant par la tour chaude de l'absorbeur. Ici, les deux étapes d'absorption se composent de deux systèmes d'irrigation disposés l'un au-dessus de l'autre. Le SO_3 non séparés dans la première étape est absorbés dans la deuxième étape et recyclés à la première étape en tant qu'acide sulfurique.

Ce que tous les systèmes ont en commun est le fait que la quantité de SO_3 séparés aux étapes respectives dépend des états physiques (la température, concentration, etc...) et ne peut pas être influencée à partir de l'extérieur ou seulement à un degré très limité.

Pour maximiser le recouvrement de la vapeur dans ces installations de recouvrement de la chaleur, la dilution de l'acide chaud est exclusivement exécutée avec de l'eau de procédé. L'eau obtenue en séchant l'air dans une tour de séchage pour l'air de combustion doit en conséquence être utilisée pour la réaction avec le SO_3 obtenu dans l'absorbeur intermédiaire et dans l'absorbeur final. En période d'humidité élevée de l'air, elle peut se produire que plus d'eau est obtenue en séchant l'air qu'il est

nécessaire pour la réaction correspondante au SO_3 obtenu dans l'absorbeur intermédiaire et en absorbeur final. C'est le cas en particulier quand un acide fortement concentré ($> 98,5\%$) est à produire.

Pour éviter une dilution de l'acide produit, un transfert de l'excédent d'eau à partir des autres circuits dans l'absorbeur chaud est donc nécessaire. Le concept des installations existantes pour le recouvrement de la chaleur (par exemple Outokumpu HEROS) fournit donc un échange d'acide entre les différents circuits. A cette effet, le circuit d'absorbeur chaud doit être actionné avec une concentration plus élevée que les autres circuits. Des restrictions serrées sont cependant placées sur le choix de la concentration, car les petites déviations de la concentration idéale (98,3 à 98,5 %) ont déjà des conséquences négatives pour le pouvoir d'absorptions de l'acide.

Plus la différence dans la concentration entre les circuits est petite, plus l'acide doit être échangé. Quand le circuit d'absorbeur chaud est actionné par exemple avec de l'acide de 99% et les circuits restants avec de l'acide 98,5%, seulement 0,5% de la quantité est disponible pour transférer l'eau. Ceci signifie que pour décaler 1 kg d'eau dans l'absorbeur chaud, 200 kilogrammes d'acide doivent y être transportés. La quantité à peu près identique alors doit être recyclée du circuit d'absorbeur chaud au circuit original. Les énormes quantités d'acide nécessaires à cet effet exigent non seulement des conduits de tuyaux, des pompes, etc. dimensionnés en conséquence, mais en outre l'acide chaud est refroidi dans le circuit d'absorbeur chaud par l'échange avec de l'acide froid, et par conséquent la production de la vapeur est ainsi détériorée. (La fig. 1 présente le raccordement entre le point de condensation et la production spécifique de vapeur de basse pression.) Pour éviter ceci, on essaye de maintenir la différence de concentration aussi grande que possible, afin de réduire les quantités à transporter.

Puisque la pression partielle de l'eau de l'acide sulfurique augmente considérablement au-dessous du point azéotropique (98,3%) (cf. Fig. 2), il n'est pas possible d'utiliser les absorbeurs avec des concentrations au-dessous de ce point. Autrement, une formation considérable de brume devrait être prévue. Par conséquent, le circuit de la tour de séchage peut simplement être actionné avec de l'acide ayant une dilution plus élevée (cf. Fig. 3). La concentration minimum est déterminée par la corrosivité de l'acide, qui augmente avec la concentration décroissante, et par la pression partielle de la vapeur.

Pour réduire au minimum l'entrée de l'eau dans l'installation d'acide sulfurique, la pression partielle de la vapeur de l'acide plus sec doit être réduite au minimum. C'est seulement possible par un ajustement correspondant de la température, c.-à-d. plus la concentration de l'acide est inférieure, plus la température l'acide doit être maintenue basse. Le gaz sortant de la tour de séchage est introduit dans le four au moyen de ventilateurs et est utilisé dans le four comme air de combustion pour le soufre. Plus la température d'air entre dans le four est inférieure, plus la température de combustion et par conséquent la production de vapeur dans la chaudière à haute pression de chaleur perdue de vapeur en aval de le four est inférieure. Ainsi, il y a un raccordement direct entre la concentration acide choisie dans la tour de séchage et la quantité de vapeur à haute pression produite. Avec des concentrations décroissantes dans la tour de séchage, les quantités d'acide échangées entre le circuit plus sec et le circuit d'amortisseur chaud diminuent, mais d'autre part la quantité de vapeur à haute pression produite est réduite et la quantité de la chaleur à absorber à l'eau de refroidissement est augmentée.

Résumé de l'invention

Par conséquent, c'est l'objet sous-entendu de l'invention de surmonter les inconvénients mentionnés ci-dessus et rendre la récupération de la chaleur pendant la production de l'acide sulfurique plus efficace.

Selon l'invention, cet objet sensiblement est résolu dans celui avant la première étape de l'absorption intermédiaire, c.-à-d. l'absorbeur primaire, un jet partiel des SO_3 est débranchée et directement fournie à une autre étape d'absorption, en particulier l'absorbeur secondaire.

Par conséquent, il n'est plus nécessaire d'exécuter un échange d'acide entre les circuits. Au lieu de l'acide (ou de l'eau) le SO_3 est maintenant décalés d'un circuit dans l'autre. Ceci élimine le risque d'une dilution non contrôlée de l'acide même avec des déviations extrêmes de l'humidité de l'air du point de conception. Des pompes et les conduits de tuyaux ne doivent plus être conçus pour le plus mauvais cas de l'humidité de l'air.

Selon l'invention, au moins une partie du jet d'acide sulfurique refroidi dans l'échangeur de chaleur est recyclée à l'absorbeur primaire, le même de préférence étant dilué à la concentration désirée avec de l'eau de traitement.

Quand le procédé est utilisé en liaison avec la production de SO_2 par la combustion du soufre, la tour de séchage, dans laquelle l'air utilisé comme air de combustion est séché au moyen de l'acide sulfurique, est actionnée avec la même concentration en acide sulfurique que les absorbeurs, selon un aspect préféré de l'invention. La tour de séchage peut être actionnée avec des concentrations acides plus élevées et par conséquent des températures d'acides plus supérieures, de sorte que le rendement de vapeur à haute pression augmente et le circuit de refroidissement soit soulagé.

Selon un mode de réalisation préféré de cette invention, les absorbeurs et la tour de séchage sont alimentés en acide sulfurique par l'intermédiaire d'un réservoir de stockage commun.

Dans une installation pour la production de l'acide sulfurique selon l'invention, le jet partiel de SO_3 fourni directement à l'absorbeur secondaire est débranché par l'intermédiaire d'un conduit de déviation qui se débranche du conduit d'approvisionnement en SO_3 avant l'absorbeur primaire et est couplé à l'absorbeur secondaire.

Selon l'invention, le conduit de déviation inclut une valve pour l'ajustement du jet partiel de SO_3 passé à travers l'absorbeur primaire.

Selon l'invention, l'absorbeur et la tour de séchage sont couplés à un réservoir de stockage commun pour l'alimentation en acide sulfurique. Puisque l'installation est simplifiée en termes d'appareils, les coûts sont diminués.

L'invention sera en ce qui suit expliquée en détail, référence étant faite à un mode de réalisation et au schéma. Toutes les caractéristiques décrites et/ou illustrées dans dessin forment le sujet de l'invention intrinsèquement ou en toute combinaison, indépendamment de leur inclusion dans les réclamations ou en référence antérieure.

Breve description du schéma

Fig. 1 présente la dépendance de la production de vapeur à l'égard du point de condensation de l'air ;

Fig. 2 présente la plage de fonctionnement d'un absorbeur en raison de la dépendance de la pression de vapeur à l'égard de la concentration acide ;

Fig. 3 présente schématiquement une installation conventionnelle pour la production de l'acide sulfurique avec les circuits acides séparés pour l'absorbeur et la tour de séchage ; et

Fig. 4 présente schématiquement une usine pour la production de l'acide sulfurique par le procédé de l'invention.

Description du mode de réalisation préféré

Dans l'installation 1 pour la production de l'acide sulfurique selon l'invention, qui est schématiquement illustrée dans la fig. 4, le SO_3 , qui a été produite dans un convertisseur d'une manière connue par l'oxydation catalytique du SO_2 , est fournis par l'intermédiaire d'un conduit 2 d'alimentation à un absorbeur primaire (absorbeur chaud) 3 constituant un absorbeur Venturi selon un mode réalisation préféré, lequel absorbeur est traversé par SO_3 cocourant à l'acide sulfurique concentré (98,5%) fourni par l'intermédiaire du conduit 4. Aux températures $> 140^\circ\text{C}$, SO_3 est absorbé en grande partie par l'acide sulfurique. L'acide sulfurique, qui en raison de l'absorption a une concentration plus élevée, est rassemblé dans un puisard de vidange 5 de l'absorbeur primaire 3, retiré par l'intermédiaire d'une pompe 6, et refroidi dans un échangeur de chaleur 7 en produisant de la vapeur. Une partie de l'acide sulfurique est alors déchargée dans un réservoir de pompe 12 par l'intermédiaire du conduit 8, alors que le reste est recyclé à l'absorbeur primaire 3 par l'intermédiaire du conduit 4 pour absorber encore SO_3 . Au lieu de l'amortisseur de Venturi présenté, il peut également être fait usage d'un système d'irrigation dans lequel le gaz contenant le SO_3 s'écoule à contre courant.

Le SO_3 gazeux non absorbés dans l'absorbeur primaire 3 traverse le conduit de gaz 9 dans l'absorbeur secondaire 10, dans lequel le SO_3 est absorbé dans l'acide sulfurique s'écoulant à contre courant (98,5%). L'acide sulfurique obtenu ayant une concentration plus élevée est fourni au réservoir de pompe 12 par l'intermédiaire du conduit 11.

Par l'intermédiaire d'une ou plusieurs pompes 13, le réservoir de pompe 12 alimente l'amortisseur intermédiaire 10, une tour de séchage 14 pour l'air de séchage qui est plus tard utilisé pour la combustion du soufre, et un amortisseur final 15 dans lequel le SO_3 partant de l'étape finale du convertisseur non-illustré est absorbé dans l'acide sulfurique (98,5%).

Les amortisseurs 10, 15 et la tour de séchage 14 sont fournis avec de l'acide sulfurique de la même concentration par l'intermédiaire du réservoir de pompe commun 12.

Avant l'absorbeur primaire 3, un conduit 16 de déviation est embranché du conduit 2 d'alimentation, par l'intermédiaire duquel conduit de déviation un jet partiel du gaz contenant le SO_3 passes par l'amortisseur primaire 3 à fournir directement à l'amortisseur secondaire 10. Pour ce faire, le conduit de déviation s'ouvre dans le conduit 11, par l'intermédiaire duquel le SO_3 non absorbé dans l'absorbeur primaire 3 est fourni à l'amortisseur secondaire 10. En principe, le jet partiel de SO_3 embranché peut également être fourni à une autre étape d'absorption ou à l'absorbeur final.

Dans le conduit de déviation 16 une soupape de commande 17 est fournie, à l'aide de laquelle la quantité de jet de gaz contenant le SO_3 passant par l'amortisseur primaire 3 peut être ajustée.

Au lieu de l'acide (ou de l'eau) décalée entre les circuits selon l'art antérieur, le SO_3 maintenant est décalé d'un circuit à l'autre. Ainsi, les masses à échanger sont beaucoup plus petites, et les pompes et les conduits de tuyaux peuvent être d'une a dimension plus petite. En outre, il n'y a aucun risque d'une dilution non contrôlée de l'acide même avec des déviations extrêmes de l'humidité d'air du point de conception.

Dans les installations dans lesquelles le recouvrement de la vapeur à basse pression est effectué dans une pluralité de chaudières à vapeur de basse pression, il est maintenant possible de continuer l'exploitation de l'installation si l'une des chaudières est endommagée. Dans ce cas-ci, seulement autant que SO_3 est introduit dans l'absorbeur primaire 3, il peut être traité par une seule chaudière. Le reste est introduit dans l'absorbeur secondaire 10 et y est absorbé. En raison d'une conception correspondante du circuit de refroidissement, l'installation peut continuer l'exploitation sous charge complète et par la

recouvrement de 50% de la quantité de vapeur à basse pression, même si une chaudière à basse pression tombe en panne.

La quantité de vapeur à basse pression produite peut être contrôlée. Si les consommateurs de la vapeur à basse pression tombent en panne, il n'est pas nécessaire d'enlever à l'air comprimé la vapeur chère ou d'utiliser la totalité de l'installation sous une charge réduite. Au lieu de cela, le SO_3 et la chaleur produits peuvent être décalés dans le circuit de refroidissement.

Le processus décrit peut être principalement utilisé dans le double processus d'absorption sur la base de la combustion du soufre, mais il peut être utilisé de même pour traiter les gaz de rebut métallurgiques.

Liste des numéros de référence :

- 1 Installation
- 2 Conduit d'alimentation
- 3 Absorbeur primaire
- 4 Conduit d'alimentation
- 5 Puisard
- 6 Pompe
- 7 Echangeur de chaleur
- 8 Conduit
- 9 Conduit de gaz
- 10 Absorbeur secondaire
- 11 Conduit
- 12 Réservoir commun de pompe
- 13 Pompe
- 14 Tour de séchage
- 15 Absorbeur final
- 16 Conduit de déviation
- 17 Valve de contrôle

Revendications:

1. Un procédé pour produire l'acide sulfurique par l'oxydation catalytique de SO_2 à de SO_3 et ensuite d'absorption de SO_3 en acide sulfurique,

où le SO_3 est introduit dans une première étape d'absorption (absorbeur primaire) et y est absorbé en acide sulfurique concentré,

où l'acide sulfurique ayant une concentration plus élevée due à l'absorption est passé par un échangeur de chaleur et refroidi, et

où le SO_3 non-absorbés est fournis à une deuxième étape d'absorption (absorbeur secondaire) pour davantage d'absorption en acide sulfurique,

caractérisé en ce qu'avant la première étape d'absorption un jet partiel de SO_3 est embranché et fourni directement à une autre étape d'absorption.

2. Le procédé selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'au moins une partie du jet d'acide sulfurique refroidi dans l'échangeur de chaleur est recyclé à la première étape d'absorption.

3. Le procédé selon la revendication 2, caractérisée en ce que le jet d'acide sulfurique recyclé à la première étape d'absorption est dilué avec de l'eau de traitement.

4. Le procédé selon l'une des revendications précédentes, où l'air ou le gaz de SO_2 est séché dans une tour de séchage au moyen de l'acide sulfurique, caractérisé en ce que la tour de séchage est actionnée avec la même concentration en acide sulfurique que les absorbeurs.

5. Le procédé selon la revendication 4, caractérisée en ce que les absorbeurs et la tour de séchage sont alimenté en acide sulfurique par un réservoir de stockage commun.

6. Une installation pour produire l'acide sulfurique par l'oxydation catalytique de SO_2 à SO_3 et de l'absorption ensuite de SO_3 en acide sulfurique, comportant un absorbeur primaire (3), auquel le SO_3 gazeux et l'acide sulfurique sont fournis,

et un absorbeur secondaire (10), auquel le SO_3 non absorbés dans l'absorbeur primaire (3) est fourni pour l'absorption supplémentaire en acide sulfurique,

caractérisé par un conduit de déviation (16) qui est embranché du conduit d'alimentation en SO_3 (2) avant l'absorbeur primaire (3) et est couplé à l'absorbeur secondaire (10), afin de fournir d'y directement un jet partiel de SO_3 .

7. L'installation selon la revendication 6, caractérisée en ce que le conduit de déviation (16) comprend une valve (17) pour ajuster le jet partiel de SO_3 passé par l'absorbeur primaire (3).

8. L'installation selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que les absorbeurs (10, 15) et une tour de séchage (14) pour le séchage de l'air au moyen de l'acide sulfurique sont couplées à un réservoir de stockage commun (12) pour l'alimentation en acide sulfurique.



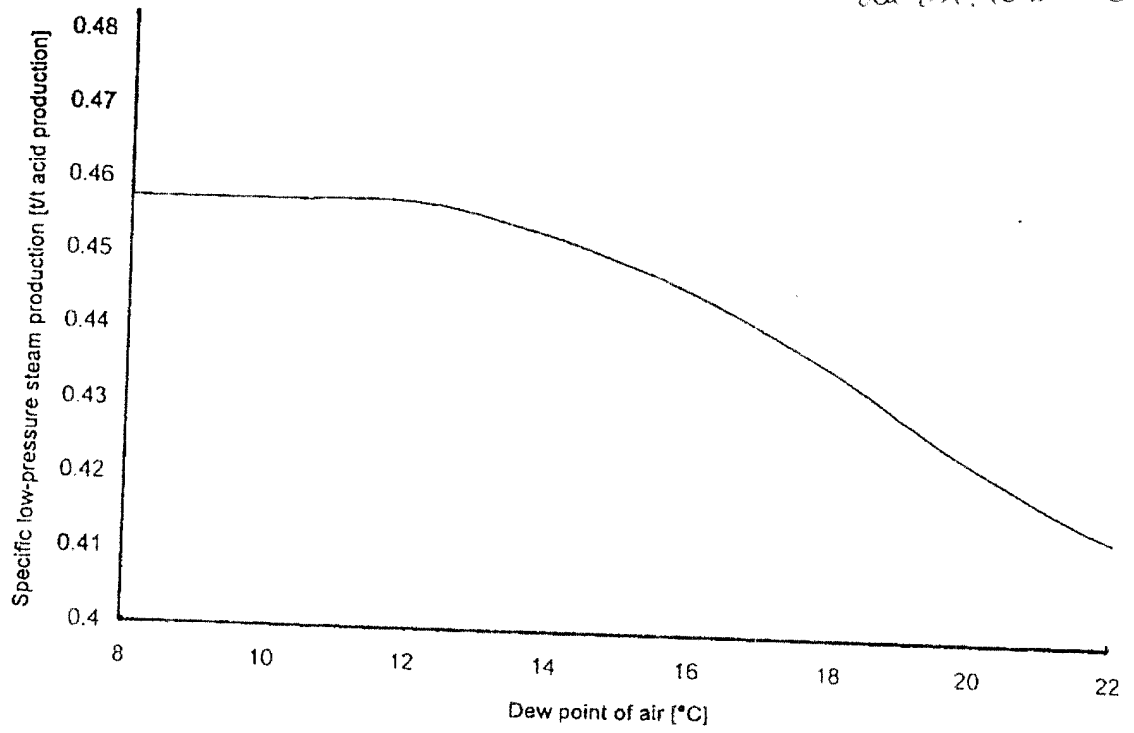


Fig. 1

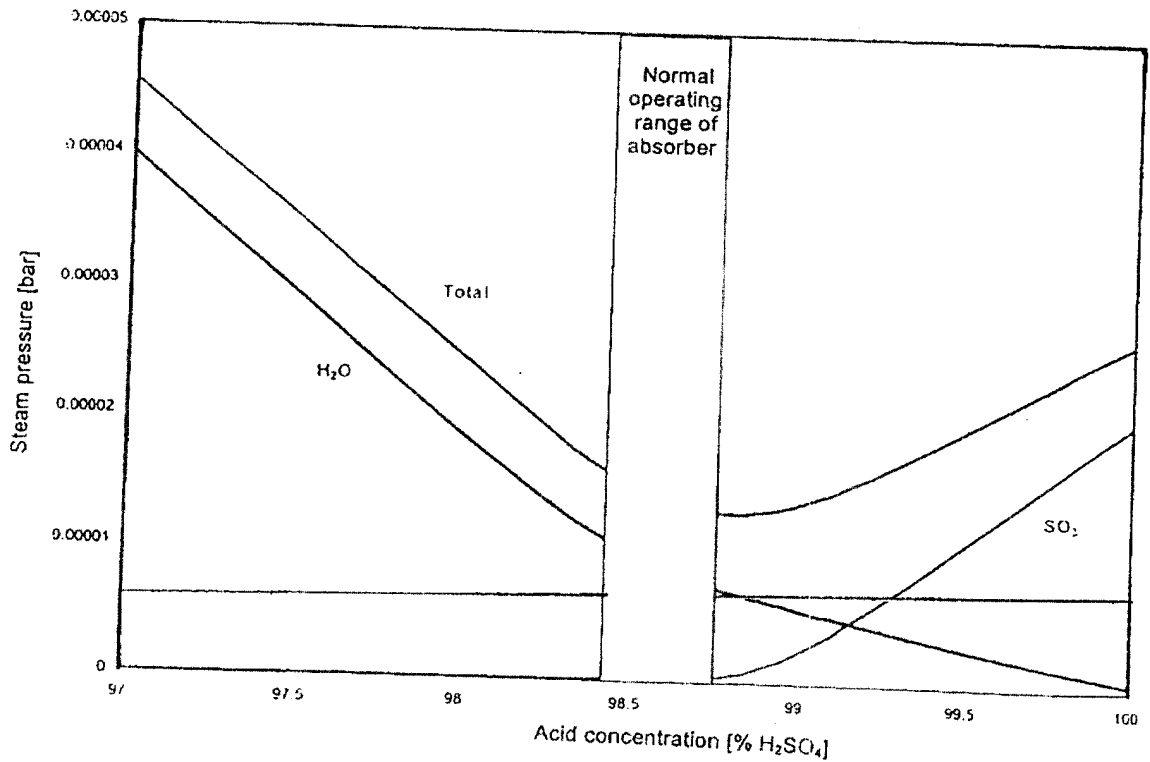


Fig. 2

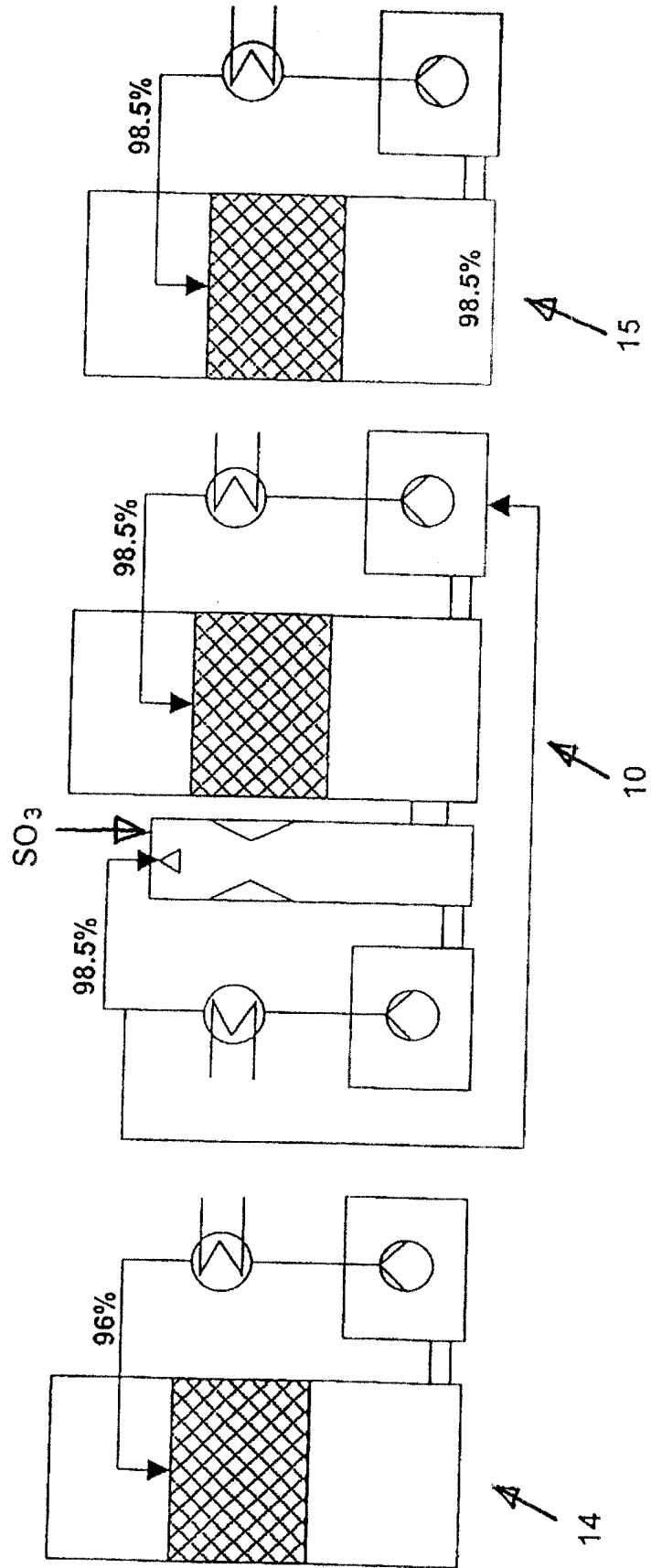


Fig. 3

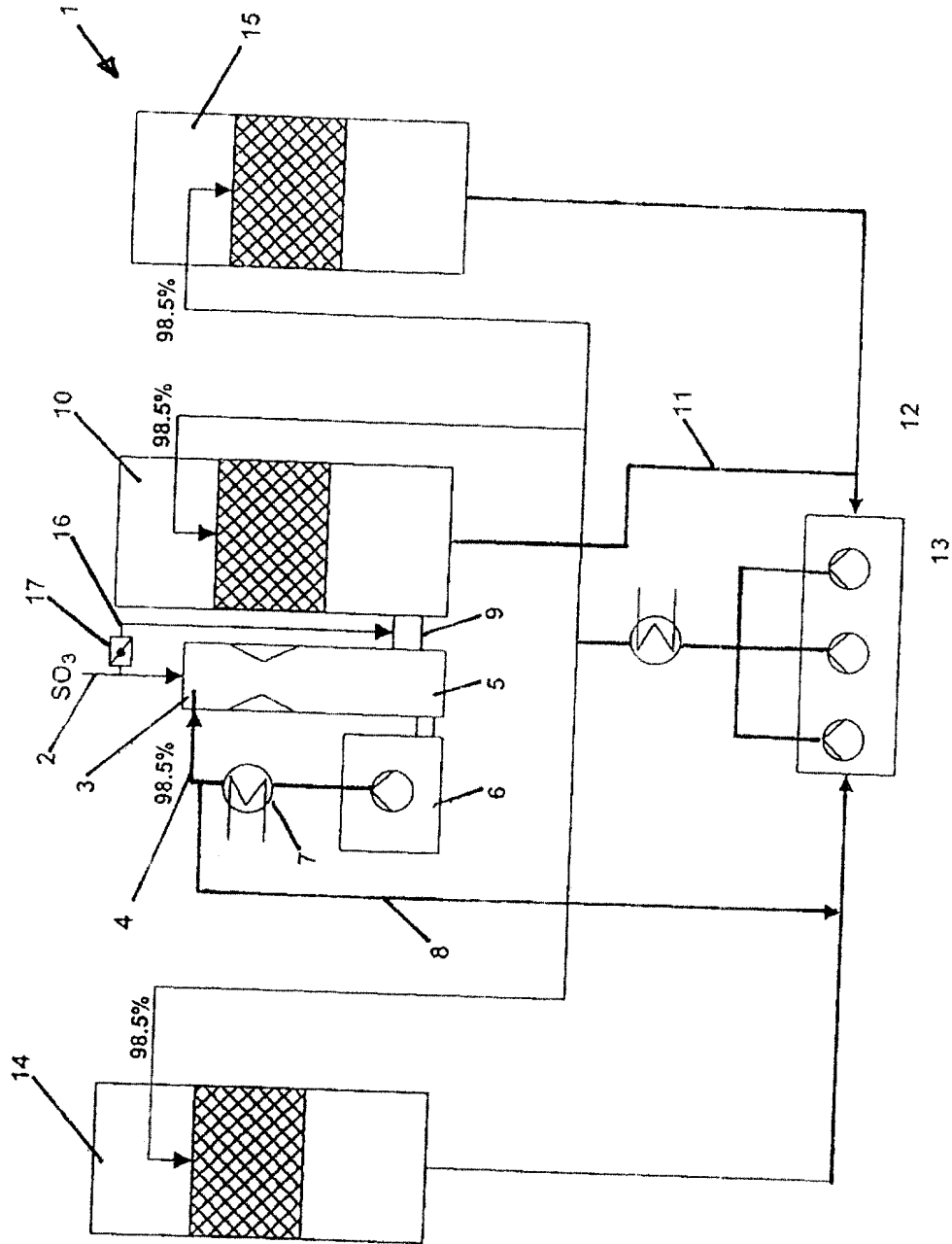


Fig. 4