

Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería Química

Estudio del diseño del proceso de producción de ácido sulfúrico mediante el modelado

Autor: Beatriz Valero Santos

Tutor: Susanna Louise Nilsson

**Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla**

Sevilla, 2022



Proyecto Fin de Grado
Ingeniería Química

Estudio del diseño del proceso de producción de ácido sulfúrico mediante el modelado

Autor:

Beatriz Valero Santos

Tutor:

Susanna Louise Nilsson

Profesora titular

Dpto. Ingeniería Química y Ambiental
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2022

Proyecto Fin de Grado: Estudio del diseño del proceso de producción de ácido sulfúrico mediante el modelado

Autor: Beatriz Valero Santos

Tutor: Susanna Louise Nilsson

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

El Secretario del Tribunal

Sevilla, 2022

Agradecimientos

A mis padres por darme los medios.

A mis amigos por darme la fuerza.

El ácido sulfúrico, de fórmula H_2SO_4 , es uno de los productos químicos más producidos del mundo. Se genera a partir de trióxido de azufre (SO_3), que se obtiene a su vez en un horno en el que se quema azufre elemental (S) para obtener dióxido de azufre (SO_2).

Este dióxido de azufre se introduce en un reactor catalítico de 5 lechos, en cuyo interior se oxida a trióxido de azufre. Las etapas de este reactor se han modelado rigurosamente, mediante la introducción de la cinética de la reacción en un modelo integrado de la planta en *ASPEN Plus*, que considera la pérdida de carga en los lechos, la cantidad de catalizador y el tamaño de la etapa en sí.

Debido a que el proceso de producción más usado es el de doble contacto, se ha tenido también en cuenta el efecto de una absorción intermedia, entre la cuarta y la quinta etapa de reacción. Adicionalmente, como el proceso genera una gran cantidad de energía que se aprovecha parcialmente dentro del mismo proceso, es necesario considerar la integración energética entre corrientes también.

El objetivo principal de este trabajo es emplear una herramienta de simulación de procesos, como es *ASPEN Plus*, para simular el proceso de producción del ácido sulfúrico, un proceso de producción muy importante en la industria, e intentar explicar mediante el estudio detallado del proceso y la simulación de estas condiciones de operación empleadas cuando se lleva a cabo industrialmente.

Para conseguir este objetivo se llevarán a cabo las siguientes tareas:

- Explicar el proceso de producción que se va a considerar en el modelado
- Obtener el diagrama de equilibrio conversión-temperatura de la reacción para
 - o las condiciones de entrada del reactor
 - o las condiciones tras la absorción intermedia
- Desarrollar un modelo mediante *ASPEN Plus* que incluya:
 - o El tamaño del reactor multilecho
 - o La cinética de la reacción
 - o La forma y tamaño de las partículas de catalizador
 - o El efecto de los absorbedores

Para finalizar, se determina la relación entre la cantidad de catalizador y la conversión para diferentes modelos cinéticos de la oxidación del SO_2 , y se compara la cantidad necesaria de catalizador para obtener la conversión deseada en la primera etapa, calculada teóricamente, con la cantidad real usada en plantas industriales.

Abstract

Sulfuric acid, whose formula is H_2SO_4 , is one of the most produced chemicals in the world. It is generated from sulfur trioxide (SO_3), that is obtained in a furnace in which elemental sulfur (S) is burned to obtain sulfur dioxide (SO_2).

This sulfur dioxide is fed into a 5-bed catalytic reactor, where it is oxidized to sulfur trioxide. The stages of this reactor have been rigorously modeled by incorporating detailed reaction kinetics in an integrated model of the plant in ASPEN Plus, which considers the pressure drop in the beds, the amount of catalyst and the size of each stage.

Because the most common production process is the double contact process, the effect of an intermediate absorption, between the fourth and fifth reactor stage, has also been taken into account. In addition, as the process generates a large amount of energy which is partially used within the process itself, it is necessary to consider the energy integration between streams as well.

The main objective of this work is to use a process simulation tool, such as ASPEN Plus, to simulate the sulfuric acid production process, a very important production process in the industry, and to try to explain, by means of a detailed study of the process and its simulation, the operating conditions used when it is carried out industrially.

To achieve this goal, the following tasks will be conducted:

- To explain the production process to be considered in the modeling.
- To obtain the conversion-temperature equilibrium diagram of the reaction for:
 - o the reactor inlet conditions
 - o the conditions after intermediate absorption
- To develop a model using *ASPEN Plus* that includes:
 - o The size of the multi-tube reactor
 - o Reaction kinetics
 - o Catalyst particle shape and size
 - o The effect of the absorbers

Finally, the relationship between the amount of catalyst and conversion for different kinetic models of SO_2 oxidation is determined, and the calculated amount of catalyst needed to obtain the desired conversion in the first stage is compared with the actual amount used in industrial plants.

Agradecimientos	i
Resumen	iii
Abstract	v
Índice	vii
Índice de Tablas	ix
Índice de Figuras	xi
Notación	xiii
1 Producción del ácido sulfúrico	1
1.1 <i>Introducción</i>	1
1.1.1 Ácido sulfúrico	1
1.1.2 ASPEN Plus	1
1.2 <i>Descripción del proceso de doble contacto</i>	1
1.2.1 Acondicionamiento de los gases	3
1.2.2 Combustión del azufre elemental	4
1.2.3 Oxidación del dióxido de azufre (SO ₂)	5
1.2.4 Absorción	7
1.2.5 Recuperación energética	9
2 Diagrama de equilibrio	11
2.1 <i>Temperaturas intermedias entre lechos</i>	11
2.1.1 Base de cálculo y suposiciones	12
2.1.2 Conversión por etapas	12
2.1.3 Caudales de aire de las etapas 3 y 4	13
2.1.4 Caudal de SO ₃ retirado en la absorción intermedia	14
2.1.5 Recopilación de datos	15
2.2 <i>Obtención de las diferentes curvas de equilibrio</i>	16
2.2.1 Curva de equilibrio	16
2.2.2 Influencia de la absorción intermedia de SO ₃	16
3 Simulación de la cinética con ASPEN Plus	19
3.1 <i>Dimensionamiento del reactor multietapa</i>	19
3.1.1 Diámetro y caudal molar	19
3.1.2 Altura de cada lecho	20
3.1.3 Masa de catalizador en cada lecho	20
3.2 <i>Reescritura de la cinética de Kiss</i>	21
3.2.1 Reescritura de los parámetros cinéticos	21
3.3 <i>Cálculo de la pérdida de carga para cada etapa</i>	23
3.4 <i>Simulación en ASPEN Plus</i>	25
3.4.1 Preparación de las propiedades del sistema y el Flowsheet	25
3.4.2 Base de cálculo y suposiciones	28
3.4.3 Horno (HORNO)	28
3.4.4 Hervidor (BOILER)	28
3.4.5 Etapas 1-4	29
3.4.6 Absorbedor intermedio (ABS1, HXABS1, DEMISTER)	32
3.4.7 Etapa 5	33
3.4.8 Intercambiadores HX3 y HX4	33
3.4.9 Absorbedor final (ABS2, HXABS2, DEMISTR2)	33

3.4.10	Integración energética	33
3.4.11	Línea de vapor	34
3.5	<i>Discusión de los resultados</i>	36
3.5.1	Relación entre la masa de catalizador y la conversión	36
3.5.2	Comparación entre las constantes de equilibrio de las diferentes cinéticas	40
3.6	<i>Conclusiones</i>	41
3.7	<i>Líneas de trabajo futuras</i>	42
ANEXO I		43
4.3	<i>Determinar las dimensiones del catalizador</i>	43
4.4	<i>Cálculo del tamaño (D_p), volumen (V_p) y superficie (S_p) de la partícula de catalizador</i>	44
ANEXO II		45
5.1	<i>Reescritura de los parámetros cinéticos de Harris y Norman</i>	45
5.1.1	Obtención del factor cinético o “kinetic factor”	45
5.1.2	Obtención de la expresión de la fuerza motriz o “driving force expression”	46
5.2	<i>Introducción de la cinética en ASPEN Plus</i>	47
Bibliografía		49

Índice de Tablas

Tabla 2-1. Valores de temperatura, composición y conversión obtenidos de la bibliografía	11
Tabla 2-2. Valores necesarios para el cálculo de la conversión de las dos primeras etapas.	13
Tabla 2-3. Valores necesarios para el cálculo de la conversión de las etapas 3 y 4.	14
Tabla 2-4. Valores necesarios para el cálculo de la conversión de la etapa 5.	14
Tabla 2-5. Valores necesarios para la simulación de cada etapa como un reactor RStoic en <i>ASPEN Plus</i> .	15
Tabla 2-6. Temperaturas obtenidas mediante simulación en ASPEN Plus con reactores RStoic.	15
Tabla 3-1. Resultados de la pérdida de carga que se implementan en la simulación.	25

Índice de Figuras

Figura 1-1. Diagrama de flujo básico.	2
Figura 1-2. Esquema del proceso de deshidratación del aire.	3
Figura 1-3. Relleno aleatorio tipo saddles.	4
Figura 1-4. Ilustración de un horno de combustión de azufre.	4
Figura 1-5. Diagrama de equilibrio temperatura-conversión.	5
Figura 1-6. Tipos de los catalizadores típicos en la producción de ácido sulfúrico.	6
Figura 1-7. Catalizador usado en este caso	6
Figura 1-8. Diagrama de flujo de la absorción intermedia	8
Figura 1-9. Diagrama de flujo de la absorción intermedia	8
Figura 2-1. Diagrama de flujo de la simulación	15
Figura 2-2. Diagrama de flujo del reactor REquil	16
Figura 2-3. Diagrama de equilibrio conversión-temperatura, con etapas	17
Figura 2-4. Diagrama de equilibrio conversión-temperatura, con etapas	17
Figura 3-1. Aumento de la pérdida de carga con el tiempo	25
Figura 3-2. Diagrama de flujo generado en <i>ASPEN Plus</i> .	27
Figura 3-3. Como se introducen el parámetro cinético, la energía de activación y sus unidades de la cinética de Kiss	29
Figura 3-4. Cómo se introducen las unidades de la cinética de Kiss.	29
Figura 3-5. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción inversa.	30
Figura 3-6. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción directa.	30
Figura 3-7. Como se introducen los exponentes de adsorción y concentración.	30
Figura 3-8. Como se introducen los valores de las constantes de adsorción.	31
Figura 3-9. Resultados de temperatura y conversión de la simulación de las diferentes etapas mediante <i>ASPEN Plus</i> , usando la cinética de la reacción.	37
Figura 3-10. Relación conversión frente a masa de catalizador para las diferentes cinéticas.	38
Figura 3-11. Relación conversión frente a masa de catalizador para las diferentes cinéticas y métodos de simulación.	39
Figura 3-12. Comparación de las constantes de equilibrio	41
Figura 4-1. Forma simplificada del catalizador.	43
Figura 4-2. Detalle de la altura de las crestas y el lado del anillo poligonal	43
Figura 5-1. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción directa para Harris y Norman.	47
Figura 5-2. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción inversa para Harris y Norman	47
Figura 5-3. Como se introducen los exponentes de adsorción y concentración para Harris y Norman.	48
Figura 5-4. Como se introducen los valores de las constantes de adsorción para Harris y Norman.	48

Notación

$a - z$	Potencias para cada componente de la cinética en ASPEN Plus
$A_i - D_i$	Parámetros de ajuste de las constantes de resistencia K para ASPEN Plus
[adsorption term]	Térmico de adsorción de <i>ASPEN Plus</i> , adimensional
D_e	Diámetro de la esfera de volumen equivalente a la partícula de catalizador
D_{reactor}	Diámetro en metros del reactor multietapa
D_p	Diámetro de partícula según Sauter, en m^3/m^2
[driving force expression]	Expresión de la fuerza motriz de <i>ASPEN Plus</i> , adimensional
E_a	Energía de activación, en kJ/kmol
ϵ	Porosidad del lecho
ϕ	Factor de forma de las partículas de catalizador, se corresponde con la esfericidad
j	Número de la etapa del reactor multilecho
k	Factor pre-exponencial de <i>ASPEN Plus</i>
k_1	Parámetro de ajuste cinético, en $kmol/kg \text{ cat} \cdot atm^2 \cdot s$
k_2, k_3	Parámetros de ajuste de la cinética, en atm^{-1}
K_1, K_2, K_3	Constantes para el término de adsorción de <i>ASPEN Plus</i>
K_b, K_f	Coefficientes cinéticos de la reacción directa (b) e inversa (f) de la expresión de la fuerza motriz de ASPEN Plus
[kinetic factor]	Factor cinético de ASPEN Plus, en $kmol/kg \text{ cat} \cdot atm^2 \cdot s$
K_p	Constante de equilibrio cinética, en $atm^{-1/2}$
K_w	Constante de la ecuación de Kast de pérdida de carga en lecho fijo
L_i	Alto de la etapa i del reactor multilecho
μ_j	Viscosidad del fluido en la entrada de la etapa j, en $kg/m \cdot s$
P	Presión de entrada al equipo (de 1,2 bar)
ΔP	Pérdida de presión media de un período, en pulgadas de columna de agua
$-dP/ds$	Pérdida de carga para una sección s del reactor según Ergun, en Pa
$-\Delta P/\Delta z$	Pérdida de carga para una sección s del reactor según Kast, en kg/m^2
$p_{O_2}, p_{SO_2}, p_{SO_3}$	Presiones parciales, en atm
Q	Caudal de gas que entra en la primera etapa, en miles de Nm^3/h
r	Velocidad de la reacción de oxidación del SO_2 en SO_3 , en $kmol/kg \text{ cat} \cdot s$
Re_{lecho}	Factor de Reynolds, adimensional.
ρ_j	Densidad del fluido de entrada de la etapa j, en kg/m^3
ρ_s	Densidad del catalizador, en kg/m^3
S_p	Superficie de la partícula de catalizador
T	Temperatura, en $^{\circ}C$
U	Velocidad superficial, en m/s
w_i	Masa de catalizador en kilogramos que hay en el lecho número j

1 PRODUCCIÓN DEL ÁCIDO SULFÚRICO

1.1 Introducción

1.1.1 Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico es un ácido muy fuerte de fórmula química H_2SO_4 , que puro forma un líquido incoloro, sin olor y ligeramente viscoso. Es altamente corrosivo debido a su fuerte carácter higroscópico y oxidante, por lo que no se encuentra puro en la naturaleza ya que tiende a absorber agua del ambiente y otros compuestos que entran en contacto con él. Puede mezclarse con agua en cualquier ratio, pero este proceso de dilución es altamente exotérmico, por lo que hay que proceder con cautela porque puede provocar la ebullición de la solución.

El ácido sulfúrico es una materia prima muy importante, siendo el compuesto químico industrial más producido, seguido del nitrógeno y el oxígeno. (Chernier, 2002, págs. 16-18). Es un reactivo muy importante en la producción de fertilizantes (en concreto en la producción de fertilizantes fosfatados), en el refinado de petróleo, la producción de pigmentos, explosivos, detergentes, plásticos, fibras sintéticas y en la extracción de metales no ferrosos. Y aunque también es un reactivo importante en la producción de tintes, compuestos farmacéuticos y compuestos fluorados, en estas aplicaciones se usa menor cantidad. (Müller, 2012, pág. 141)

La materia prima a partir de la cual se obtiene el ácido sulfúrico es el dióxido de azufre (SO_2). Este puede obtenerse a partir de azufre elemental (S), de gases procedentes o bien de la industria metalúrgica o de corrientes de desecho de otros procesos industriales, o de piritas. (Müller, 2012, pág. 142)

El ácido sulfúrico se obtiene principalmente por dos vías: mediante contacto directo entre corrientes, o reconcentración de ácido sulfúrico usado o agotado. El método mayoritario hoy en día es el contacto entre corrientes.

1.1.2 ASPEN Plus

ASPEN Plus, de Aspen Technology Inc, es considerado uno de los mejores softwares de simulación para industrias químicas, ya que permite mediante el modelado del proceso, el diseño de los equipos, la gestión de la energía y la estimación de costes, optimizar el proceso en su conjunto, aumentando su eficiencia y su desempeño en términos de sostenibilidad. Esto es posible debido a los 40 años de experiencia del simulador, en los que ha contado con feedback de las compañías químicas a las que presta servicio, generando de esta forma bases de datos que le permiten modelar rigurosamente un amplio rango de compuestos químicos en un amplio espectro de condiciones de operación. (ASPEN Technology, 2022)

Esto se traduce en un descenso de los costes derivados del proceso correspondiente a la ingeniería conceptual, ya que permite estudiar la viabilidad técnica y económica de los proyectos de plantas químicas de forma rápida, implementando de forma sencilla los cambios que sean necesarios.

1.2 Descripción del proceso de doble contacto

En la producción mediante contacto, el proceso consiste en la combustión de azufre (S) para producir dióxido de azufre (SO_2) en un horno, y posteriormente este dióxido de azufre se oxida a trióxido de azufre (SO_3), que finalmente es absorbido en una solución de ácido sulfúrico (<98%) para formar un ácido de un alto nivel de pureza. (A. Kiss, S. Bildea, & Grievink, 2010)

Los procesos de contacto pueden ser simples o dobles. En los procesos de doble contacto se retira el SO_3 formado en las primeras etapas mediante una absorción intermedia, con el fin de aumentar la eficiencia del sistema. Esto es debido a que reducir la cantidad de SO_3 desplaza el equilibrio de la reacción de oxidación de SO_2 (que se da en la etapa de reacción catalítica posterior) hacia la formación de SO_3 , lo cual se traduce en una mayor conversión global alcanzada en planta, y en consecuencia reduce la cantidad de SO_2 sin reaccionar que

1.2.1 Acondicionamiento de los gases

El aire ambiente ha de ser filtrado y secado previamente para retirar las partículas y la humedad con el fin de evitar problemas por acumulación en los lechos de catalizador y por corrosión en los equipos debido a la generación de condensaciones ácidas en lugares indeseados del proceso, es decir, fuera de las torres de absorción.

El proceso mediante el cual se retiran las partículas en suspensión depende del equipo en el que se use, pero el de deshidratación es común.

1.2.1.1 Para el horno de azufre

Se filtra mediante telas antes de deshidratarse. (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 22)

1.2.1.2 Para el reactor de oxidación

Las partículas se retiran mediante precipitadores electrostáticos y lavadores (también llamados “scrubbers”), antes de deshidratarse (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, págs. 2-3).

1.2.1.3 Deshidratación

La deshidratación o secado del gas se lleva a cabo, primero, enfriando el gas para condensar la mayor parte del agua que contiene si su humedad relativa es muy alta, y posteriormente poniéndolo en contacto en contracorriente con ácido sulfúrico entre el 93-98% de pureza, en una torre de relleno, para aprovechar el carácter higroscópico de este. (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, págs. 2-3)

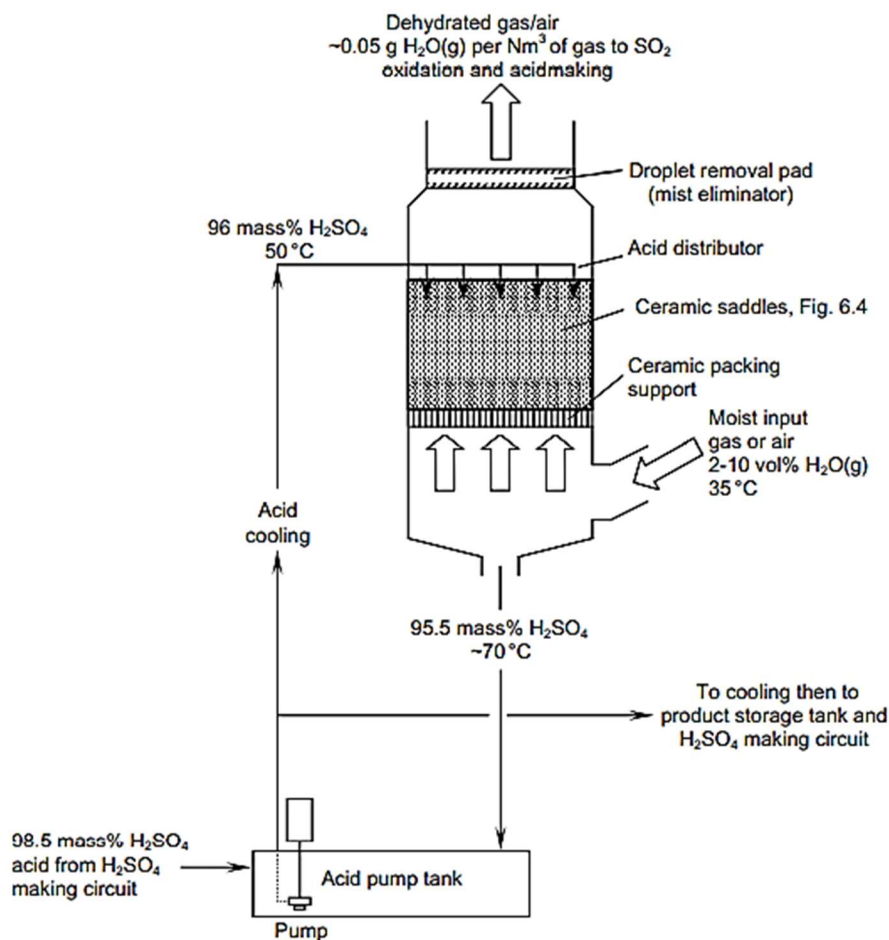


Figura 1-2. Esquema del proceso de deshidratación del aire. (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 62)

En la Figura 1-2 se aprecia como el ácido sulfúrico es atomizado en la parte superior de la torre de secado, y descende cayendo a través de un relleno cerámico (tipo saddles), mientras al aire circula en contracorriente a este. Las gotitas de ácido que pueda arrastrar el aire se retiran mediante un eliminador de nieblas (droplet removal pad) a la salida del equipo.



Figura 1-3. Relleno aleatorio tipo saddles. (AS ENERGY GLOBAL, LLC, 2022)

Para mantener alto el rendimiento de esta operación el ácido sulfúrico debe pulverizarse a 50-60°C, sin embargo, se libera mucha energía cuando el ácido se hidrata con el vapor de agua del aire, por lo que el ácido que sale de la torre de secado debe enfriarse antes de recircularse a la torre. La concentración del ácido del secador varía conforme va absorbiendo humedad, y se mantiene constante añadiendo ácido comercial ya producido (98,5% de pureza) (Muller, 2012).

Esta etapa de acondicionamiento de los gases no se contempla en la simulación del proceso, más allá de la suposición de que el aire que entra en el sistema no contiene vapor de agua ni partículas.

1.2.2 Combustión del azufre elemental

El azufre elemental se obtiene principalmente como un subproducto del refinado del petróleo y el gas natural, de donde se obtiene con una pureza de al menos el 99,9%, (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 20) conteniendo una pequeña cantidad de carbono que se ha supuesto despreciable en el caso que se considera en este documento.

Para facilitar su introducción en el horno primero se funde (115-120°C), y posteriormente se recalienta (140-160°C), usando camisas y tuberías de vapor, para minimizar su viscosidad y sea más fácil atomizarlo al entrar al horno. La atomización se lleva a cabo mediante boquillas rociadoras, garantizando la vaporización del azufre y su completa oxidación a SO₂ cuando se pone en contacto con aire seco caliente (~120°C) (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, págs. 20-22).

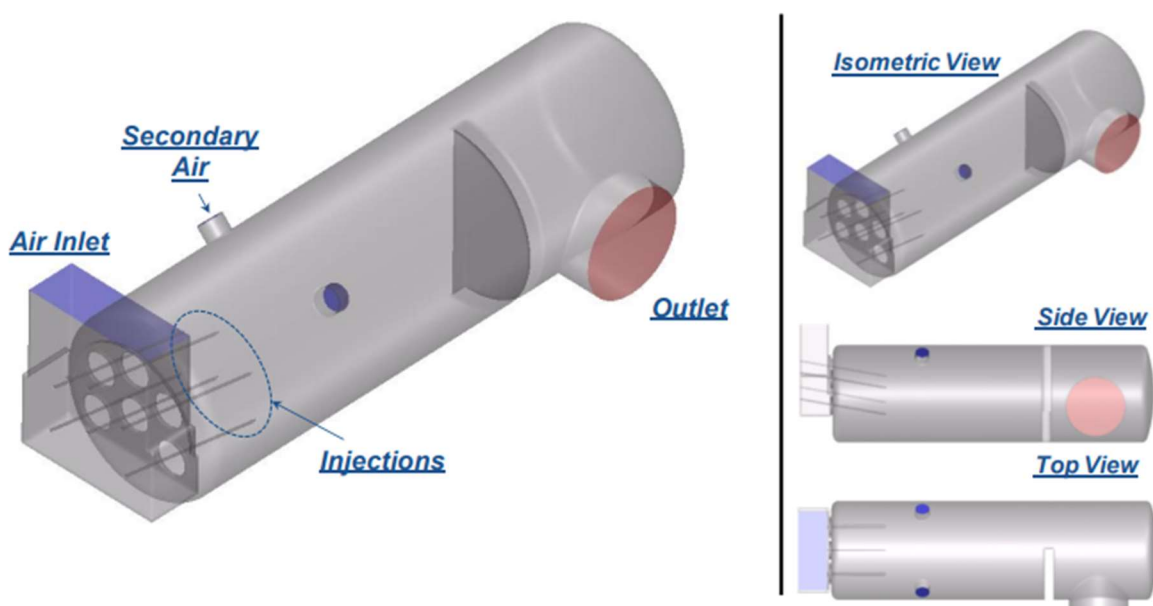


Figura 1-4. Ilustración de un horno de combustión de azufre. (J. Brown, Kalata , & J. Schick, 2013)

En su interior se quema, siguiendo la reacción (1-1) y con aire en exceso, para generar una corriente gaseosa a alta temperatura (1650°C), compuesta de $\sim 12\%$ v/v SO_2 , $\sim 9\%$ v/v O_2 y N_2 . Esta composición es adecuada para el reactor que hay aguas abajo del horno, ya que el ratio mínimo O_2/SO_2 para que se dé la reacción de oxidación es de 0,5 (G. Davenport & J. King, 2006, pág. 28) y con estos valores de composición se obtiene un ratio O_2/SO_2 de 0,75. Esta corriente se enfría hasta los $420\text{-}430^{\circ}\text{C}$ antes de entrar en el reactor para realizar la oxidación del dióxido de azufre.

Aunque en la combustión del azufre se produce oxidación del SO_2 a SO_3 , la constante de equilibrio es tan pequeña a las temperaturas de salida del horno que en este documento se consideran despreciables (G. Davenport W., J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 24).

1.2.3 Oxidación del dióxido de azufre (SO_2)

En esta etapa se ponen en contacto el gas de proceso ($\sim 12\%$ v/v SO_2 , $\sim 9\%$ v/v O_2 y N_2) con el catalizador, dentro de un reactor multilecho, en cuyo interior se lleva a cabo la reacción de oxidación (1-2). Esta reacción es altamente exotérmica, por lo que su constante de equilibrio disminuye conforme aumenta la temperatura, como se aprecia en la curva de equilibrio (curva roja) de la Figura 1-5. Esto hace que sea necesario refrigerar entre las distintas etapas del reactor, con el fin de alcanzar conversiones altas.

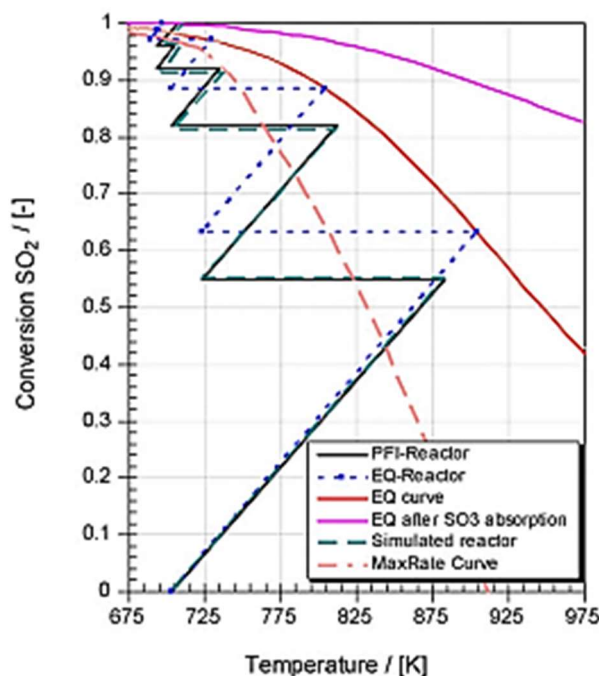


Figura 1-5. Diagrama de equilibrio temperatura-conversión (A. Kiss, S. Bildea, & Grievink, 2010)

En la Figura 1-5 también podemos observar cómo, debido a que la constante de equilibrio disminuye con la temperatura, para cada valor de esta hay una velocidad máxima (curva roja discontinua). La curva de equilibrio (y, por ende, la velocidad de reacción) aumenta tras la absorción intermedia (curva rosa), como se ha explicado previamente en el apartado 1.2 Descripción del proceso de doble contacto. Además, se indican las temperaturas y composición que se obtienen con la operación real en planta para cada una de las etapas adiabáticas (negro), y se comparan estos datos con los obtenidos mediante simulación con gPROMS (línea discontinua verde) y la correspondiente al modelado suponiendo reactores de equilibrio (línea punteada azul). La temperatura de entrada y la conversión de salida de cada una de las etapas se seleccionan para seguir la curva de velocidad máxima lo más de cerca posible.

Debido a que la conversión es muy pequeña a alta temperatura, antes de entrar en el reactor en sí, el SO_2 se enfría mediante la generación de vapor en una caldera (1.2.5. Recuperación energética) para reducir su temperatura hasta una más adecuada para promover la conversión en SO_3 en el reactor, temperatura que será determinada por las características del catalizador (apartado 1.2.3.1. Catalizador).

Debido al carácter exotérmico, y a la conversión de equilibrio reducida a altas temperaturas, el reactor adecuado para la oxidación de SO_2 cuenta con varios lechos catalíticos, ya que es necesario dividir el lecho en

varias etapas y refrigerar entre ellas para mantener la temperatura lo más baja posible pero dentro del rango que permite al catalizador estar activo, ya que su presencia es necesaria para acelerar la reacción (1-2), ya que de lo contrario la oxidación sería tan lenta que no se daría en la práctica. (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 75)

Además, con lechos cortos y separados entre sí es posible retirar entre etapas parte del SO_3 generado para evitar que se dé la reacción inversa y conseguir alcanzar la conversión global deseada. Esto se lleva a cabo mediante una absorción intermedia (apartado 1.2.4.1. Absorción intermedia) tras la cuarta etapa, ya que como se aprecia en la Figura 1-5, no es posible obtener conversiones mucho más altas sin variar la composición del sistema, ya que nos encontramos muy cerca del equilibrio.

1.2.3.1 Catalizador

Refrigerar entre etapas nos permite mantener la temperatura del catalizador dentro de un rango que minimiza su deterioro, ya que la máxima temperatura que el catalizador es capaz de soportar viene determinada por la estabilidad térmica del catalizador en su conjunto, a partir de 600-650°C se deteriora el material de soporte y se reduce la superficie interna. (Müller, 2012, pág. 153)

Los catalizadores típicos para este proceso suelen ser cilíndricos, con sección circular o en forma de estrella, y estar huecos para aumentar la superficie de contacto y minimizar la pérdida de carga.

En este caso, suponemos que el catalizador está compuesto por partículas de 11 mm de diámetro externo, 4 mm de diámetro interno y 10 mm de alto, con una sección con forma de estrella de 6 puntas. Se escoge esta forma de sección ya que es la que consigue menor pérdida de carga en el reactor.



Figura 1-6. Tipos de los catalizadores típicos en la producción de ácido sulfúrico (R. Felthouse, P. DiGiovanni, R. Home, & A. Richardson, Fall/Winter 2011)

La composición de este catalizador es conocida, está formado por un 7,5-8,5% en peso de óxido de vanadio (V_2O_5) y un 18-23% de sulfato de potasio (K_2SO_4) sobre la masa de catalizador total. El soporte es un compuesto de sílica, concretamente tierra de diatomeas (o “kieselguhr”) (Pingxian Hualian Chemical Ceramic Co., s.f.).



Figura 1-7. Catalizador usado en este caso (Pingxian Hualian Chemical Ceramic Co., s.f.).

La operación estable con catalizadores de este tipo se da a partir de 410-430°C, cuando se produce una fase líquida debido a que el catalizador (V_2O_5) y el promotor (K_2SO_4) se encuentran fundidos sobre la superficie del material de soporte (Müller, 2012, pág. 152).

La conversión en el reactor de 5 pasos es del 99,7%, necesaria para cumplir con la legislación ambiental española, que determina el valor límite de SO_2 en emisiones atmosféricas en 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ o 0.006 ppm (RD 1073/2002, 2022, pág. ANEXO 1).

Para alcanzarla es necesario añadir una alimentación intermedia de aire seco a las etapas 3 y 4. Esto aumenta la cantidad de oxígeno disponible, que aumenta a su vez la conversión de equilibrio, además de disminuir aún más la temperatura del gas que se introduce al estar más frío, lo que permite aumentar la conversión de equilibrio. Adicionalmente, esto supone aumentar el caudal que entra en estas etapas, lo que disminuye el tiempo de residencia del gas en ellas, disminuyendo también la temperatura que se genera dentro del lecho y aumentando con ello la conversión de equilibrio (G. Davenport & J. King, 2006, págs. 76-83).

1.2.4 Absorción

La absorción de SO_3 se lleva a cabo con ácido sulfúrico de al menos 98% de pureza, en cuyo seno reacciona con el agua presente para formar más ácido sulfúrico. Esto se hace así porque si se pusieran en contacto agua pura y SO_3 , el calor que genera la reacción (1-3) provocaría que el H_2SO_4 se generara en estado vapor, y condensarlo es un proceso muy lento, y, por tanto, costoso. Sin embargo, en el ácido hay una pequeña cantidad de agua disponible, lo cual limita el avance la reacción y permite que la gran cantidad de energía que libera esta sea absorbida por la resto de la solución, manteniendo la temperatura de esta bajo control e impidiendo que se generen vapores. (G. Davenport & J. King, 2006, pág. 104)

La máxima concentración posible corresponde con el azeótropo (pureza del 98,5% a 1,2 bar), que se da cuando la composición de la fase líquida y la fase vapor se equiparan. Si se desearan purezas más altas había que aumentar la presión y/o usar óleum, una disolución de SO_3 en H_2SO_4 con concentraciones entre 98,5-99,5% en peso (a 1,2 bar).

La absorción tiene lugar en una torre de relleno, donde se pone en contacto el gas procedente del reactor en contracorriente con ácido sulfúrico a 50-70°C. El gas se enfría hasta los 180-220°C antes de entrar en el absorbedor. Aunque se podría mejorar la operación usando una temperatura más baja, es muy importante evitar que la temperatura sea inferior al punto de rocío del ácido sulfúrico (110-160°C) para reducir la formación de nieblas que provoquen corrosión en los equipos. (G. Davenport & J. King, 2006, pág. 116)

Finalmente, dentro de la torre de absorción se ponen en contacto la corriente de gas procedente del reactor con el ácido sulfúrico, mediante unos aspersores que pulverizan este último en la parte superior de la torre de absorción. Las gotas caen por gravedad inundando el relleno de la torre, absorbiendo el SO_3 presente en el gas al descender por la torre, y acumulándose en el fondo de esta, de donde se extrae.

La eficiencia de una etapa de absorción, que asciende hasta el 99,9%, depende de un adecuado control de la temperatura y concentración del ácido de absorción para mantenerlo en los valores óptimos a entrada y salida. La temperatura generada por la absorción de SO_3 y la formación de H_2SO_4 se mantienen bajo control manipulando el caudal de recirculación (variando el caudal de agua disponible para la reacción) y la concentración se mantiene constante añadiendo agua o ácido procedente del acondicionamiento del gas, según sea conveniente. (Muller, 2012)

1.2.4.1 Absorción intermedia

Para modificar la composición del gas, y con ello modificar la curva de equilibrio para mejorar la conversión a SO_3 en el reactor, se añade una etapa de absorción (Abs1) entre la cuarta y la quinta etapa del reactor. El cambio en la curva de equilibrio en el reactor tras la absorción se aprecia en la Figura 1-5.

Retirar una gran parte del SO_3 generado desplaza el equilibrio de la reacción de oxidación (1-2) hacia la derecha, aumentando la cantidad de SO_2 que reacciona a SO_3 .

Para lograrlo primero es necesario enfriar al gas que va a entrar en el absorbedor hasta los 180-200°C, con el fin de favorecer su disolución en la corriente de ácido sulfúrico empleada, mediante un intercambiador indirecto gas-gas (FEHE2) y un generador de vapor de agua (HX2). A la salida del absorbedor intermedio será necesario calentar la corriente de gas que sale de esta etapa antes de conducirla a la siguiente etapa del reactor, lo cual se hará mediante una serie de intercambiadores gas-gas (FEHE1 y FEHE2).

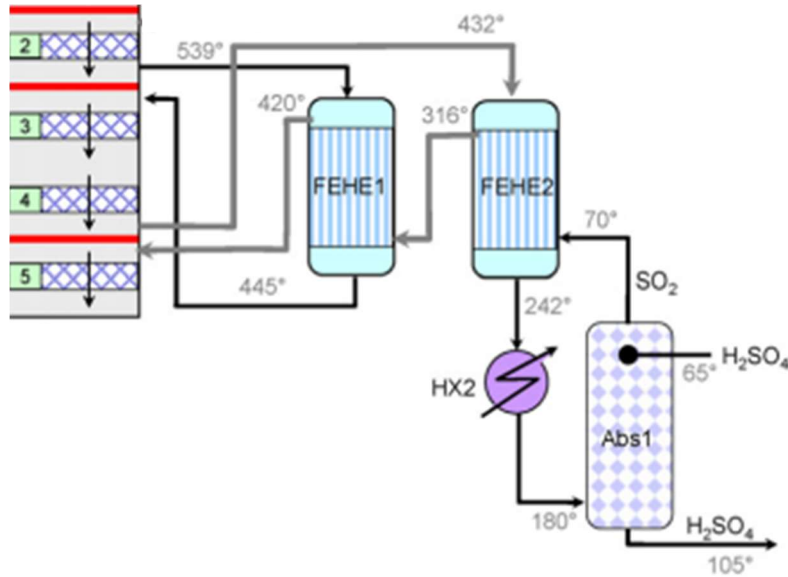


Figura 1-8. Diagrama de flujo de la absorción intermedia

1.2.4.2 Absorción final

Finalmente, para retirar el SO₃ formado en la etapa 5 se realiza una etapa de absorción final (Abs2), antes de la emisión de los gases por chimenea. En este equipo se absorbe el SO₃ en la misma disolución de ácido sulfúrico que se usa en la absorción intermedia.

Antes de la entrada en el absorbedor se disminuye la temperatura de los gases provenientes del reactor hasta los 180-200°C, por el mismo motivo que en la absorción intermedia, pero en este caso se hace mediante generadores de vapor de agua en serie respecto a la corriente de gas (HX3 y HX4). A la salida el gas se dirige a un eliminador de nieblas y a la chimenea, por donde se emite a la atmósfera.

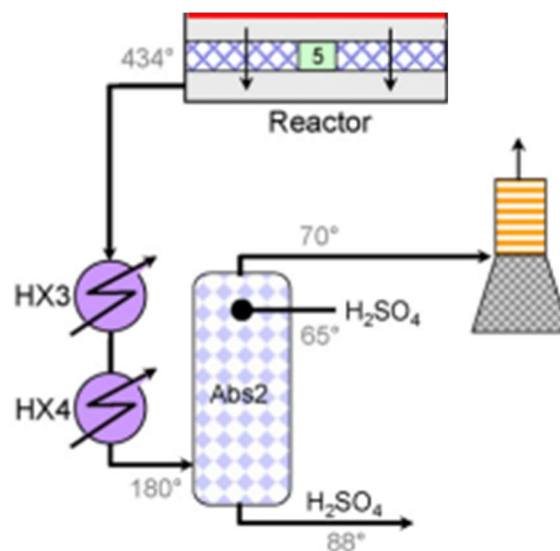


Figura 1-9. Diagrama de flujo de la absorción intermedia

1.2.5 Recuperación energética

Hay recuperación energética en varios lugares a lo largo del proceso: a la salida del horno y entre las etapas del reactor.

1.2.5.1 A la salida del horno

Los gases que salen del horno se encuentran a aproximadamente 1650°C y han de enfriarse hasta 430°C antes de entrar en el reactor. Para lograrlo se introducen dichos gases en un hervidor multitubo de tipo pirotubular (Furnace Boiler en la Figura 1-1), donde los gases se enfrían cediendo calor a una corriente de agua que circula por la carcasa del hervidor, produciendo vapor saturado de alta presión (40-60 bar) (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 24).

1.2.5.2 A la salida de la primera etapa de oxidación

El vapor saturado que se genera en el hervidor a la salida del horno se introduce en un sobrecalentador. En este equipo se ponen en contacto en contracorriente el gas que sale de la primera etapa (enfriándolo) y sobrecalentando el vapor

Este vapor sobrecalentado puede usarse, o bien para generar electricidad en una turbina (la cual se consumirá en la misma planta o será exportada a la red eléctrica), exportarse directamente para su aprovechamiento en otras instalaciones industriales o laminarse para obtener vapor a media presión para usar en planta (fundir, sobrecalentar y mantener caliente el azufre elemental que entra al horno). (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 24)

1.2.5.3 A la entrada de las etapas de absorción

Si la planta cuenta con una turbina, el vapor a baja presión que sale de ella se condensa, y este condensado se calienta en los intercambiadores de calor que enfrían la corriente de entrada a los absorbedores (HX2, HX3, HX4) y se recircula al hervidor a la salida del horno. Si no se dispone de una turbina se usa agua de proceso en dichos intercambiadores para precalentarla antes de enviarla al hervidor (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 24).

2 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO

Para trazar el diagrama de equilibrio primero se va a realizar un análisis de las temperaturas intermedias entre lechos y la conversión a la salida de cada etapa referida a la entrada de la primera etapa, para apreciar el impacto que tienen las diferentes configuraciones del sistema, tales como el tipo de reactor usado en la simulación, la inyección de aire intermedia, y la absorción intermedia, en la conversión del sistema.

Para ello se van a realizar 1 simulación y 3 análisis de sensibilidad con *ASPEN Plus*:

- Una simulación de las etapas, con reactores tipo RStoic, con el fin de determinar cuan cercano al equilibrio se encuentra el sistema y poder trasladar las distintas etapas al diagrama T-X. En esta simulación se considera que las etapas son adiabáticas, se fija la temperatura a la entrada y la conversión de cada una, con el fin de obtener la temperatura de salida. Este proceso se desarrolla en el apartado 2.1 Temperaturas intermedias entre lechos.
- Un análisis de sensibilidad en el equilibrio de la primera etapa con el fin de obtener la curva de equilibrio de la reacción. Se explica con más detalle en el apartado 2.2.1. Curva de equilibrio.
- Un análisis de sensibilidad en el equilibrio de la etapa 5, para determinar el efecto de la absorción intermedia de SO₃ en el equilibrio de la reacción. Recogido en el apartado 2.2.2. Influencia de la absorción intermedia de SO₃.

El objetivo es obtener a través del programa las tablas de conversión-temperatura necesarias para trazar las curvas del diagrama de equilibrio. Este en sí mismo se ha obtenido introduciendo en *Excel* dichas tablas T-X para obtener en una sola gráfica (Figura 2-4):

- las etapas correspondiente a cada lecho (negro)
- la curva de equilibrio (rojo)
- la curva de equilibrio tras la absorción intermedia de SO₃ (rosa)

A continuación, se procede a desarrollar el proceso por el que se han ido obteniendo las diferentes partes del diagrama.

2.1 Temperaturas intermedias entre lechos

Se conocen los datos de temperatura y composición a la entrada y conversión global de cada etapa (con relación a la entrada a la primera etapa) recogidos en la siguiente tabla:

Tabla 2-1. Valores de temperatura, composición y conversión obtenidos de la bibliografía (A. Kiss, S. Bildea, & Grievink, 2010).

Etapas	Temperatura de entrada (°C)	Composición (% v/v SO ₂)	Conversión global
1	432	12	0,545
2	452	-	0,820
3	432	-	0,920
4	422	-	0,960
5	422	-	0,997

Comprobamos que estas temperaturas se encuentran dentro del rango mínimo de temperatura posible para entrar en el reactor (420-430°C), ya que a partir de estos valores el catalizador genera una fase fundida sobre su superficie y se vuelve activo, como se explica en el apartado 1.2.3.1. Catalizador. La única que no está en este rango es la etapa 2, en la cual se da una temperatura de entrada mayor, esto es debido a que no es posible enfriar más la corriente mediante sobrecalentamiento de vapor de alta presión en el intercambiador HX1, pero esto no supone un problema para la operación del reactor.

Para proceder a la simulación son necesarios los valores de la conversión por etapas, el caudal de aire en la inyección intermedia y la cantidad de SO₃ absorbida antes de la quinta etapa, así como una base de cálculo para el caudal que entra en la primera etapa.

2.1.1 Base de cálculo y suposiciones

Como método de cálculo de propiedades se usará el método *ELECNRTL*, ya que este es adecuado para trabajar con electrolitos fuertes en soluciones acuosas, como es el caso del ácido sulfúrico.

Se supone que cada etapa del reactor catalítico es equivalente a un único reactor adiabático de tipo RStoic en *ASPEN Plus*, y que no hay pérdida de carga en ellos. La presión estos equipos se fija en 1,2 bar, el valor inferior dentro del rango admisible (1,2-1,6 bar), ya que es el valor usado más comúnmente en industrias de doble contacto (G. Davenport & J. King, 2006, pág. 229).

Como base de cálculo del caudal total que entra en el primer reactor se toman 360.000 kmol/h. Sin embargo, el caudal de entrada no es relevante y no afecta a la obtención de las curvas, ya que para esta simulación no se tienen en cuenta ni el tamaño del reactor ni los tiempos de residencia, solo la concentración y el ratio entre los compuestos. La concentración de la corriente que entra en la primera etapa es de un 12% v/v SO₂, un 9% v/v O₂ y el resto es N₂, la cual se obtiene del horno de combustión del azufre, como se detalla en el apartado 1.2.2. Combustión del azufre elemental.

Para retirar el SO₃ se usa un reactor tipo Sep2, con el fin de simular el absorbedor y el intercambio de materia entre corrientes de forma simple, mediante la retirada de la cantidad de moles obtenida en la ecuación 2-3. Este tipo de separador nos permite separar una corriente en dos, permitiéndonos separar sólo el componente que necesitamos, que saldrá por la corriente S2.

2.1.2 Conversión por etapas

Para obtener las temperaturas de salida de cada etapa simulando estas como adiabáticas, es necesario fijar la conversión global y las temperaturas de entrada de cada etapa, las cuales se recogen en la Tabla 2-1 y se han obtenido a partir de la Figura 1-5. El valor de conversión que se indica en dicha tabla no es el resultado de la diferencia entre la entrada y la salida de cada etapa, si no entre la entrada del reactor (primera etapa) y la salida de la etapa resultante, pero para simular en *ASPEN Plus* necesitamos la conversión por etapas, que se obtiene a partir de la siguiente fórmula:

$$(\text{conversión etapa})_i = \left(\frac{n_{\text{entrada}_i} - n_{\text{salida}_i}}{n_{\text{entrada}_i}} \right)_{SO_2} \quad (2-1)$$

Sabiendo que

$$(\text{conversión global})_i = \left(\frac{n_{\text{inicial}} - n_{\text{salida}_i}}{n_{\text{inicial}}} \right)_{SO_2} \quad (2-2)$$

Donde:

n_{inicial} : es la cantidad de moles que entra en la primera etapa, equivale a la composición en v/v.

n_{salida_i} : es la cantidad de moles que sale de la correspondiente etapa.

Despejando n_{salida_i} de la ecuación (2-2), obtenemos:

$$n_{salida_i} = n_{inicial} - (conversión\ global)_i \cdot n_{inicial} = n_{inicial} \cdot (1 - (conversión\ global)_i)$$

Sustituyendo esto en la ecuación (2-1), resulta:

$$(conversión\ etapa)_i = \frac{n_{entrada_i} - n_{inicial} \cdot (1 - (conversión\ global)_i)}{n_{entrada_i}} \quad (2-3)$$

El caudal molar a la salida es función del caudal a la entrada de la etapa y la conversión que tiene lugar en ella, de esta forma:

$$(caudal\ molar\ salida)_i = (caudal\ molar\ entrada)_i \cdot (1 - (conversión\ etapa)_i) \quad (2-4)$$

Mediante la ecuación (2-3) podemos obtener los valores necesarios para simular las etapas 1 y 2, y mediante la ecuación (2-4) obtener los caudales molares a la salida, que nos serán necesarios para calcular la composición de las siguientes etapas.

Tabla 2-2. Valores necesarios para el cálculo de la conversión de las dos primeras etapas.

Etapa	Conversión etapa	Composición (v/v SO ₂)		Caudal (kmol/h)	
		a la entrada	a la salida	a la entrada	a la salida
1	0,545	0,12000	0,05460	360.000	351.171
2	0,604	0,05460	0,02160	351.171	346.716

2.1.3 Caudales de aire de las etapas 3 y 4

En las etapas 3 y 4 tenemos una inyección de aire, lo que afecta a la composición en volumen, pero no al caudal molar. De esta forma:

$$(caudal\ molar\ SO_2)_i = n_{entrada_{i-1}} \cdot (caudal\ molar\ salida)_{i-1} \quad (2-5)$$

Donde:

$i - 1$: es la etapa anterior a aquella cuyos valores se están calculando

Y la composición a la entrada de las etapas 3 y 4 sería:

$$n_{entrada_i} = \frac{(caudal\ molar\ SO_2)_i}{(caudal\ molar)_{i-1} + (caudal\ molar\ aire)_i} \quad (2-6)$$

Sabiendo que el intercambiador de calor devuelve el gas procedente de la etapa 2 a 445°C (Figura 1-1), y que tiene que entrar en la etapa 3 a 432°C (Figura 1-5), obtenemos mediante tanteo en *ASPEN Plus* la cantidad que ha de introducirse de aire a 50°C en esta etapa (AIRE3), resultando ser esta de 3974,4 kmol/h. Operando de forma análoga para la etapa 4, donde su temperatura de entrada ha de ser 422°C, obtenemos un caudal de aire de 12347,28 kmol/h para AIRE4.

Con estos valores y el caudal de la etapa 2 (Tabla 2-2), se obtienen los valores necesarios para simular las etapas 3 y 4, que se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 2-3. Valores necesarios para el cálculo de la conversión de las etapas 3 y 4.

Etapa	Conversión etapa	Composición (v/v SO ₂)		Caudal (kmol/h)	
		a la entrada	a la salida	a la entrada	a la salida
3	0,551	0,02136	0,00960	350.609,400	346.545,319
4	0,482	0,00927	0,00480	358.892,599	355.337,450

2.1.4 Caudal de SO₃ retirado en la absorción intermedia

Previamente a la simulación, se ha de obtener la cantidad de SO₃ que se retira del reactor en la etapa de absorción, entre las etapas 4 y 5, la cual tiene una eficiencia del 99,9%. Esta cantidad es la que absorbe el ácido sulfúrico, que entra con el 98% y sale con el 98,3% de pureza (Muller, 2012). La temperatura de entrada es 65°C y la de salida es 105°C. (A. Kiss, S. Bildea, & Grievink, 2010).

Sabiendo que la eficiencia de la absorción es:

$$eficiencia = \frac{cantidad\ real}{cantidad\ teórica} \cdot 100 \quad (2-7)$$

Donde:

La cantidad real es el número de moles son realmente absorbidos por el ácido.

La cantidad teórica es el número de moles que entra en la etapa de absorción, que es dato y procede de la simulación con alimentación de aire intermedia (41813 kmol/h de SO₃ que salen de la etapa 4).

Así, obtenemos que la cantidad retirada en la etapa de absorción es de:

$$\frac{99,9}{100} \cdot 41808 \frac{kmol}{h} = 41.766,192 \text{ kmol/h de } SO_3 \quad (2-8)$$

Así, la cantidad de SO₃ que sale en la corriente de gas y entra en la etapa 5 es de 41,808 kmol/h. Y el caudal molar total que entra en la etapa 5 es de 313.571,258 kmol/h

Siguiendo la ecuación (2-5), la composición para la etapa 5 es:

$$n_{entra\ i} = \frac{(caudal\ molar\ SO_2)_i}{(caudal\ molar)_{i-1} - (caudal\ absorbido\ SO_3)}$$

De donde obtenemos los resultados de conversión por etapas que necesitamos para simular esta etapa en *ASPEN Plus*, que son:

Tabla 2-4. Valores necesarios para el cálculo de la conversión de la etapa 5.

Etapa	Conversión etapa	Composición (v/v SO ₂)		Caudal (kmol/h)	
		a la entrada	a la salida	a la entrada	a la salida
5	0,934	0,00544	0,00036	313.571,285	343.848,600

2.1.5 Recopilación de datos

Los datos de cada etapa necesarios para la simulación se recogen en la siguiente tabla:

Tabla 2-5. Valores necesarios para la simulación de cada etapa como un reactor RStoic en *ASPEN Plus*.

Etapa	Conversión etapa	Composición (v/v SO ₂)	
		a la entrada	a la entrada
1	0,545	0,12000	360.000,000
2	0,604	-	-
3	0,551	-	-
4	0,482	-	-
5	0,934	-	-

La cantidad que ha de introducirse de aire en la etapa 3 es de 3974,4 kmol/h, y la que ha de introducirse en la etapa 4 es de 12347,28 kmol/h.

La cantidad de SO₃ que entra en la etapa 5, que no es retirada en el absorbedor, es de 41,808 kmol/h.

2.1.5.1 Resultados de temperaturas de salida para cada etapa

Con los valores del apartado 2.1.5. Recopilación de datos, y las suposiciones del apartado 2.1.1. Base de cálculo y suposiciones, se realiza una simulación en *ASPEN Plus*, generando el siguiente diagrama de flujo (Figura 2-1) en la interfaz, y la siguiente tabla de resultados:

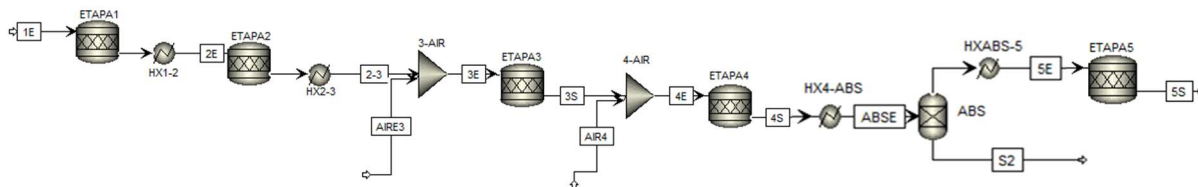


Figura 2-1. Diagrama de flujo de la simulación

Tabla 2-6. Temperaturas obtenidas mediante simulación en *ASPEN Plus* con reactores RStoic.

Etapa	Temperatura de salida (°C)
1	593,43
2	534,68
3	461,58
4	433,33
5	434,19

Con los valores de temperatura de salida de la Tabla 2-6, y de entrada y de conversión global de la Tabla 2-5 se realiza una gráfica de las etapas, que se muestra en la Figura 2-4, donde estas aparecen en negro.

2.2 Obtención de las diferentes curvas de equilibrio

2.2.1 Curva de equilibrio

Para obtener la curva de la conversión de equilibrio usamos un reactor tipo REquil, ya que este es un tipo de reactor que nos permite obtener el comportamiento en el equilibrio de una reacción determinada sin tener en cuenta la cinética de esta. Se establece la misma composición de entrada que a la etapa 1 (12% v/v de SO₂, 9% v/v de O₂, resto de N₂) y la misma presión y temperatura (1,2 bar, 432°C).

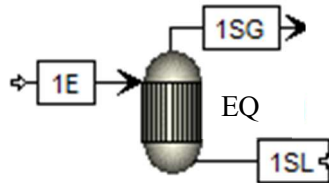


Figura 2-2. Diagrama de flujo del reactor REquil

Se corre la simulación y se realiza un análisis de sensibilidad en el que se varia la temperatura del reactor y se obtienen los valores de composición a la salida equivalentes. Estos valores se tabulan, obteniéndose la conversión con la ecuación (2-1), siendo esta la conversión global, ya que solo se considera una única etapa. Con estos resultados se genera una gráfica T-X, que se muestra en la Figura 2-4.

Como se puede observar, la conversión decrece conforme aumenta la temperatura, lo cual es coherente con una reacción exotérmica.

2.2.2 Influencia de la absorción intermedia de SO₃

Para obtener la curva de equilibrio resultante de la absorción de SO₃ previa a la quinta etapa, se procede de la misma forma que en el apartado 2.2.1. *Curva de equilibrio*. En este caso se introducen los datos de la corriente de entrada correspondiente a la etapa 5, que se copian de la propia simulación mediante un bloque tipo Dupl en la flowsheet de *ASPEN Plus*.

Los resultados se vuelven indicar con respecto a la concentración a la entrada en la primera etapa (12% v/v SO₂) y se vuelven a graficar, recogiendo en la Figura 2-4, donde se aprecia que la absorción intermedia de SO₃ ha desplazado el equilibrio hacia arriba, con lo cual se puede obtener una conversión casi completa para la quinta etapa. Esto es coherente con un proceso de doble contacto, ya que la retirada de SO₃ del reactor desplaza el equilibrio fomentando la formación de este, lo que se traduce en que la curva de equilibrio temperatura-conversión se desplaza hacia arriba.

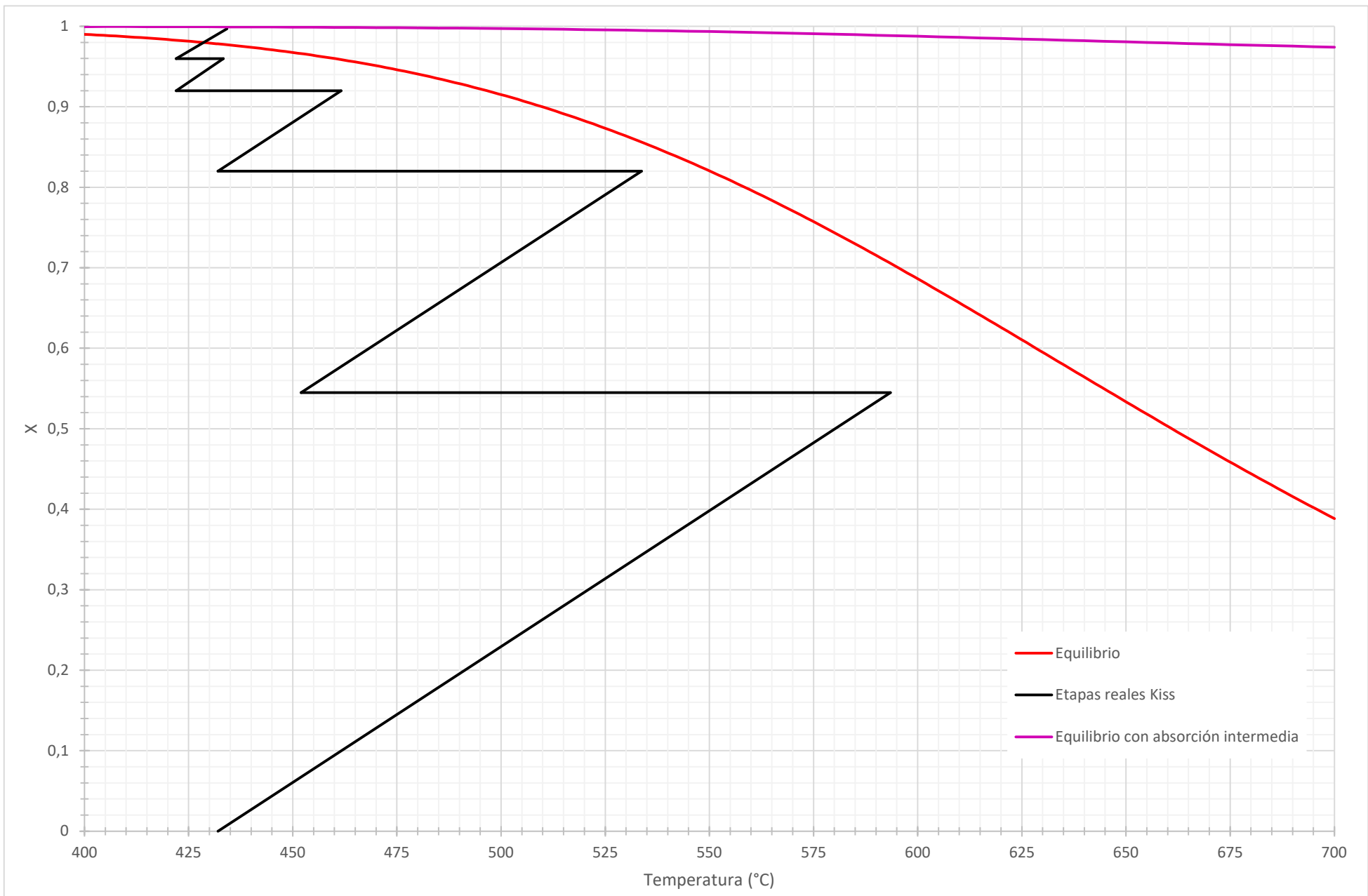


Figura 2-3. Diagrama de equilibrio conversión-temperatura, con etapas

3 SIMULACIÓN DE LA CINÉTICA CON ASPEN PLUS

Una vez determinado en el apartado 2. Diagrama de equilibrio que el sistema se encuentra muy cercano al equilibrio a la salida de la quinta etapa, y que esto es coherente con los datos reales suministrados por la bibliografía, se procede a una simulación más exhaustiva de todos los equipos que componen la planta, incluyendo la cinética de la reacción, la pérdida de carga del reactor y las absorciones intermedia y final.

Para esta simulación se va a usar un reactor tipo RPlug adiabático para simular cada etapa, ya que modela de forma rigurosa el flujo de pistón (suponiendo mezcla ideal radial) en reactores tubulares, con una o más fases, y tiene en consideración la cinética de la reacción para calcular la conversión en función de la masa de catalizador de cada lecho. Y para simular los absorbedores se usará una columna tipo RadFac, que nos permite modelar equipos que operan separando componentes entre distintas fases, lo cual nos permite simular el comportamiento de un absorbedor con reacción química como el que es necesario en el proceso de producción del ácido sulfúrico.

Con el objetivo de simular el sistema en *ASPEN Plus* hay que realizar una serie de cálculos previos, que consisten en:

- Dimensionar el reactor multietapa
- Reescribir las expresiones de la cinética de la reacción a la forma adecuada para introducirlas en *ASPEN Plus*
- Calcular la caída de presión para cada etapa del reactor multilecho

Con los resultados de estos cálculos se procede a la simulación en sí de la planta, y finalmente, a la discusión de resultados.

3.1 Dimensionamiento del reactor multietapa

3.1.1 Diámetro y caudal molar

Sabiendo que la sección es circular, con un diámetro de entre 7 y 17 m (G. Davenport & J. King, 2006, pág. 72), se supone que el diámetro del reactor es de 8 m, y con la siguiente función, que relaciona caudal de gas con el diámetro del reactor (D_p) para plantas industriales, se obtiene el flujo volumétrico (Q):

$$D_{reactor} = -7,45 \cdot 10^{-5} \cdot Q^2 + 6,45 \cdot 10^{-2} \cdot Q + 3,25$$

(G. Davenport & J. King, 2006, pág. 96)

De donde se obtiene que, para un diámetro de 8 m, el caudal de gas a la primera etapa debe ser de 100,91 miles de Nm^3/h , lo cual equivale a:

$$100,91 \cdot 10^3 \frac{Nm^3}{h} \cdot \frac{1 kmol}{22,4 Nm^3} = 4504,844 kmol/h$$

3.1.2 Altura de cada lecho

El alto de cada lecho en metros (L) entre el primer y el tercer lecho, se recoge en la siguiente ecuación. Esta ecuación es el resultado de generar una función que correlacione el número de lecho (i) con su altura (L), para plantas industriales.

$$L_j = 0,11 \cdot j + 0,51$$

(G. Davenport & J. King, 2006, págs. 94,95)

Suponiendo que esta relación se mantiene también hasta el quinto lecho, se traduce en unas longitudes de lecho:

$$L_1 = 0,62 \text{ m}$$

$$L_4 = 0,95 \text{ m}$$

$$L_2 = 0,73 \text{ m}$$

$$L_5 = 1,06 \text{ m}$$

$$L_3 = 0,84 \text{ m}$$

Estas alturas de lecho se les suma 0,09 m, equivalente al soporte del lecho y el material inerte que se añade sobre el para garantizar una buena distribución del gas, para obtener el alto del reactor RPlug que corresponde a cada etapa. Esto es debido a que, si bien en esta fracción de lecho no hay reacción química, si se introduce un alto que corresponda únicamente a la masa de catalizador dentro del reactor, da problemas ya que *ASPEN Plus* considera que no es posible que esté dentro del equipo.

3.1.3 Masa de catalizador en cada lecho

Dado a que sabemos que la densidad de empaquetamiento de un lecho compuesto por piezas tipo estrella (también llamado “daisy ring”) es de entre 0,5-0,6 kg/L de catalizador (Pingxian Hualian Chemical Ceramic Co., s.f.) para piezas de un diámetro exterior de 11 mm, tomamos el valor más favorable para el cálculo de la masa que ha de contener el reactor, es decir, el más pequeño (0,5 kg/L).

Con este valor, junto con el diámetro (D_{reactor}) y el alto de cada lecho (L_j) es posible calcular la masa de catalizador en cada lecho (w_j), de la forma siguiente:

$$\frac{\pi}{4} \cdot D_{\text{reactor}}^2 \cdot L_j \cdot \frac{10^3 \text{ dm}^3}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1 \text{ L}}{1 \text{ dm}^3} \cdot 0,5 \frac{\text{kg catalizador}}{\text{L catalizador}}$$

Por lo que obtenemos la masa de cada lecho:

$$w_1 = 15582,29956 \text{ kg}$$

$$w_4 = 23876,10417 \text{ kg}$$

$$w_2 = 18346,9011 \text{ kg}$$

$$w_5 = 26640,7057 \text{ kg}$$

$$w_3 = 21111,50263 \text{ kg}$$

3.2 Reescritura de la cinética de Kiss

La cinética de la reacción de oxidación (1-2), propuesta por Kiss (A. Kiss, S. Bildea, & Grievink, 2010) y que sigue el esquema tipo Langmuir-Hinshelwood, se muestra a continuación:

$$r = \frac{k_1 \cdot p_{O_2} \cdot P_{SO_2} \cdot \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{K_P \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}\right)}{22,414 \cdot (1 + K_2 \cdot p_{SO_2} + K_3 \cdot p_{SO_3})^2} \quad (3-1)$$

$$K_P = \exp\left(-10,68 + \frac{11300}{T}\right) \left[\frac{1}{atm^{1/2}}\right] \quad (3-2)$$

$$k_1 = 2,1125 \cdot 10^5 \cdot \exp\left(-\frac{3599,78}{T}\right) \left[\frac{kmol}{kg \text{ cat} \cdot atm^2 \cdot s}\right] \quad (3-3)$$

$$K_2 = 14,641 \quad [atm^{-1}] \quad (3-4)$$

$$K_3 = 6,5775 \quad [atm^{-1}] \quad (3-5)$$

Donde los parámetros cinéticos k_1 , K_P , K_2 y K_3 han sido ajustados a los datos experimentales de una planta real.

3.2.1 Reescritura de los parámetros cinéticos

En *ASPEN Plus*, los parámetros que aparecen al definir una reacción de tipo Langmuir-Hinshelwood son:

$$r = \frac{[kinetic \ factor] \cdot [driving \ force \ expresion]}{[adsorption \ expresion]}$$

$$[kinetic \ factor] = k \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \cdot \exp\left[\left(\frac{-E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

$$[driving \ force \ expresion] = k_1 \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_2 \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j}$$

$$[adsorption \ term] = \left[\sum_{i=1}^M K_i \left(\prod_{j=1}^N C_j^{\nu_j} \right) \right]^m$$

Para este caso:

$$[kinetic \ factor] = k \cdot T^n \cdot \exp\left(-\frac{E}{R \cdot T}\right)$$

$$[driving \ force \ expresion] = K_f [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c - K_b [SO_2]^d [O_2]^f [SO_3]^e$$

Donde, para una reacción reversible, $K_f [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c$ hace referencia a la reacción directa, y $K_b [SO_2]^d [O_2]^f [SO_3]^e$ hace referencia a la reacción inversa.

$$[adsorption \ expresion] = (K_1 \cdot [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c + K_2 \cdot [SO_2]^d [O_2]^e [SO_3]^f + K_3 \cdot [SO_2]^g [O_2]^h [SO_3]^i)^2$$

Con todos los factores cinéticos (K_i) siguiendo la siguiente formula:

$$K_i = \exp A_i \cdot \exp\left(\frac{B_i}{T}\right) \cdot T^{C_i} \cdot \exp(D_i \cdot T)$$

Para introducir la cinética en *ASPEN Plus* adecuadamente primero hay que operar y adecuar los distintos parámetros cinéticos para que sigan dicha formulación.

3.2.1.1 Factor cinético o “kinetic factor”

No disponemos de datos para calcular el factor cinético, por lo tanto, *ASPEN Plus* nos recomienda que los valores correspondientes al factor pre-exponencial (k) y la energía de activación (E_a) sean:

$$k = 1; E_a = 0$$

3.2.1.2 Expresión de la fuerza motriz o “driving force expression”

El término correspondiente a la fuerza motriz es:

$$[\text{driving force expression}] = \frac{k_1 \cdot p_{O_2} \cdot P_{SO_2} \cdot \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{K_P \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}\right)}{22.414}$$

Desarrollando, se obtiene:

$$\begin{aligned} [\text{driving force expression}] &= \frac{k_1 \cdot p_{O_2} \cdot P_{SO_2} \cdot \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{K_P \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}}\right)}{22,414} = \\ &= \frac{k_1 \cdot p_{O_2} \cdot p_{SO_2}}{22,414} - \frac{k_1}{22,414 \cdot K_P} \cdot \frac{p_{O_2} \cdot p_{SO_2} \cdot p_{SO_3}}{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} = \\ &= \frac{k_1}{22,414} \cdot p_{O_2} \cdot p_{SO_2} - \frac{k_1}{22,414 \cdot K_P} \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{SO_3} \end{aligned}$$

Esto ha de escribirse de la forma:

$$[\text{driving force expression}] = K_f [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c - K_b [SO_2]^d [O_2]^f [SO_3]^e$$

De donde:

$$K_f = \frac{k_1}{22,414}; K_b = \frac{k_1}{22,414 \cdot K_P}$$

$$a = 1; b = 1; c = 0; d = 0; f = \frac{1}{2}; e = 1$$

Despejando:

$$K_f = \frac{2,1125 \cdot 10^5}{22,414} \cdot \exp\left(-\frac{3599,78}{T}\right) = \exp A_f \cdot \exp\left(\frac{B_f}{T}\right) \cdot T^{C_f} \cdot \exp(D_f \cdot T)$$

$$\rightarrow A_f = 9,1511; B_f = -3599,78; C_f = 0; D_f = 0$$

$$K_b = \frac{\left(\frac{2,1125 \cdot 10^5}{22,414} \cdot \exp\left(-\frac{3599,78}{T}\right)\right)}{\exp\left(-10,68 + \frac{11300}{T}\right)} = \exp A_b \cdot \exp\left(\frac{B_b}{T}\right) \cdot T^{C_b} \cdot \exp(D_b \cdot T)$$

$$\rightarrow A_b = 22,9408; B_b = -14899,78; C_b = 0; D_b = 0$$

3.2.1.3 Expresión de la adsorción o “*adsorption expression*”

Para el término correspondiente a la adsorción sobre el catalizador, sustituyendo y despejando los valores obtenidos de la bibliografía se obtiene:

$$\begin{aligned} [\textit{adsorption expression}] &= (1 + K_2 \cdot p_{SO_2} + K_3 \cdot p_{SO_3})^2 \\ &= (1 + 14,641 \cdot p_{SO_2} + 6,5775 \cdot p_{SO_3})^2 \end{aligned}$$

Esto ha de escribirse de la forma:

$$\begin{aligned} [\textit{adsorption expression}] &= \\ &= (K_1 \cdot [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c + K_2 \cdot [SO_2]^d [O_2]^e [SO_3]^f + K_3 \\ &\cdot [SO_2]^g [O_2]^h [SO_3]^k)^2 \end{aligned}$$

Donde

$$\begin{aligned} K_1 &= 1; K_2 = 14,641; K_3 = 6,5775 \\ a &= 0; b = 0; c = 0 \\ d &= 1; e = 0; f = 0 \\ g &= 0; h = 0; k = 1 \end{aligned}$$

De forma análoga al apartado previo, los parámetros A_i , B_i , C_i y D_i que se obtienen para cada constante cinética son:

$$K_1 = 1 = \exp A_1 \cdot \exp\left(\frac{B_1}{T}\right) \cdot T^{C_1} \cdot \exp(D_1 \cdot T) \rightarrow A_1 = 0; B_1 = 0; C_1 = 0; D_1 = 0$$

$$K_2 = 14,641 = \exp A_2 \cdot \exp\left(\frac{B_2}{T}\right) \cdot T^{C_2} \cdot \exp(D_2 \cdot T) \rightarrow A_2 = 2,6838; B_2 = 0; C_2 = 0; D_2 = 0$$

$$K_3 = 6,5775 = \exp A_3 \cdot \exp\left(\frac{B_3}{T}\right) \cdot T^{C_3} \cdot \exp(D_3 \cdot T) \rightarrow A_3 = 1,8837; B_3 = 0; C_3 = 0; D_3 = 0$$

3.3 Cálculo de la pérdida de carga para cada etapa

Se plantea usar la ecuación de Ergun, ya implementada de serie en *ASPEN Plus*, debido a que es la ecuación de pérdida de carga más adecuada de todas las disponibles en el programa para reactores de lecho fijo, y en concreto para el modelo RPlug.

Esta ecuación sigue la siguiente formula:

$$-\frac{dP}{dz} = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon)^2}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\mu \cdot U}{\phi_s^2 \cdot D_p^2} + 1,75 \cdot \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{\rho \cdot U^2}{\phi_s \cdot D_p}$$

Donde el diámetro de Sauter (D_p) se define cómo:

$$D_p = 6 \cdot \frac{V}{S_p}$$

Y la esfericidad corresponde a:

$$\phi = \frac{\pi \cdot D_p^2}{S_p}$$

Para implementar la citada ecuación de Ergun en ASPEN Plus sólo es necesario acceder a la interfaz del reactor RPlug de cada etapa, indicar que se precisa el uso de una correlación para calcular la caída de presión en el gas y seleccionar Ergun en el panel desplegable. El programa devolverá un factor de escalado (1 por defecto) que se usa para ajustar los datos a los datos reales en planta, y un valor de rugosidad. Este es por defecto de $4,572 \cdot 10^{-5}$ m, y corresponde a un conducto de aluminio extruido. Al activar la correlación de Ergun en ASPEN Plus se solicitan además otros dos datos, que se han de introducir en la pestaña del catalizador dentro del reactor, ya que corresponden a su geometría de partículas: el diámetro de las partículas (D_p) y el factor de forma (ϕ). El cálculo de los parámetros se desarrolla en el ANEXO I.

Sin embargo, la correlación de Ergun no permite modelar adecuadamente lechos de partículas de forma no esférica, por lo que los valores que obtenemos mediante su implementación en *ASPEN Plus* son demasiado elevados y no corresponden con la bibliografía disponible.

Para solventarlo se usa en su lugar la correlación de Kast:

$$-\frac{\Delta P}{\Delta z} = \frac{K_w \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \rho_j \cdot v_{s,j}^2}{\varepsilon^3 \cdot D_p} \cdot \left(\frac{64}{Re_{lecho}} + \frac{2,61}{Re_{lecho}^{0,1}} \right) \quad (3-6)$$

(Kast, 1964)

Donde:

$$Re_{lecho} = \frac{\rho_j \cdot U \cdot 4 \cdot \frac{V_p}{S_p}}{\mu_j \cdot (1 - \varepsilon)}; \quad U = \frac{\dot{Q}_j}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2}$$

Suponiendo la porosidad (ε) y el factor K_w similares entre la forma de nuestro catalizador y anillos de tipo rasching, se obtiene un valor de porosidad de 0,71 y un valor de K_w de 3,1 (Rautenbach, 2009).

Los datos de viscosidad (μ_j), el caudal volumétrico (\dot{Q}_j), y la densidad (ρ_j) de cada etapa j se importan automáticamente para cada temperatura y composición en un bloque Calculator de ASPEN Plus. Este bloque exporta los datos a un Excel en el que se sustituyen los datos en la ecuación, proporcionando los resultados ya convertidos de kg/m^2 a pulgadas de columna de agua a cada uno de los reactores que simulan las etapas (un bloque Calculator para cada etapa del reactor).

Así pues, solo resta calcular el tamaño (D_p), volumen (V_p) y la superficie (S_p) de la partícula de catalizador, que siguiendo los cálculos desarrollados en el ANEXO I, resultan ser de:

$$D_p = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$V_p = 5,40 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$S_p = 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

Sustituyendo con estos valores en la ecuación (3-6), se obtienen los siguientes valores de pérdida de carga:

Tabla 3-1. Resultados de la pérdida de carga que se implementan en la simulación.

Etapa	$-\Delta P$ (pulgadas de agua)
1	5,89
2	5,62
3	5,69
4	5,91
5	3,85

Como se observa en la Figura 3-1, la pérdida de carga obtenida mediante esta ecuación es coherente con los valores recolectados y proporcionados por los proveedores para nuestro tipo de catalizador (XLP-220).



Figura 3-1. Aumento de la pérdida de carga con el tiempo para la primera etapa del reactor (R. Felthouse, P. DiGiovanni, R. Home, & A. Richardson, Fall/Winter 2011)

Así, los valores recogidos en la Tabla 3-1 serán los que introducirá el bloque Calculator en cada reactor RPlug en la simulación de *ASPEN Plus*.

3.4 Simulación en ASPEN Plus

3.4.1 Preparación de las propiedades del sistema y el Flowsheet

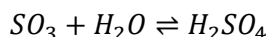
Una vez creada una nueva simulación en blanco, se introducen en la pestaña *Properties > Components* en *ASPEN Plus* todos los compuestos químicos que van a intervenir en el sistema (S, O₂, N₂, SO₂, SO₃, H₂SO₄, H₂O).

Algunos de estos componentes son incondensables (O₂, N₂) y pueden generar problemas en la operación de los absorbedores, para solucionarlo se declaran como componentes de Henry ("Henry components") todos los compuestos en estado gaseoso (SO₂, O₂, N₂) en la pestaña *Properties > Components > Henry Comps* y nos aseguramos de que están incluidos en el apartado correspondiente en *Properties > Methods > Global*.

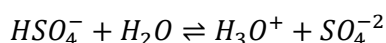
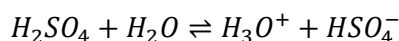
Antes de pasar a la simulación en sí, también se ha de crear las reacciones, la de absorción que tiene lugar en las torres de absorción, y las reacciones de disociación del ácido sulfúrico en una solución acuosa.

Esto se hace en la pestaña *Properties > Chemistry*, declarando un nuevo ID (uno para la absorción y otro para la disociación del ácido sulfúrico), y dentro de su interfaz de entradas o “input”, marcando la opción que nos permite especificar una reacción. Aquí se introducirá la estequiometría de la reacción y se indica que es una reacción de equilibrio.

- Para la absorción la reacción estequiométrica es:



- En el caso de la disociación del ácido sulfúrico, las ecuaciones estequiométricas son:



El Chemistry ID definido para la disociación del sulfúrico se introducirá como método de cálculo de los electrolitos, en la pestaña *Properties > Methods > Global*, donde también se introducirá el método que se va a usar para el cálculo de propiedades en la simulación. El método que se usará es el método *ELECNRTL*, ya que este es adecuado para trabajar con electrolitos fuertes en soluciones acuosas, como es el caso del ácido sulfúrico.

Con esto ya podemos pasar a la pestaña *Simulation > Main Flowsheet* y empezar a formar el diagrama de bloques de la Figura 3-2.

Ya que no se puede resolver toda la planta de una vez, primero se resuelven las primera 4 etapas y sus correspondientes intercambiadores, después el absorbedor intermedio (ABS1), y finalmente la etapa 5 y el absorbedor final (ABS2).

Las líneas de vapor (rojo), condensado (azul) y los intercambios de energía entre intercambiadores (rosa), se determinan tras acabar la simulación del proceso completo.

En apartados posteriores se desarrolla la simulación de la planta por orden de actuación.

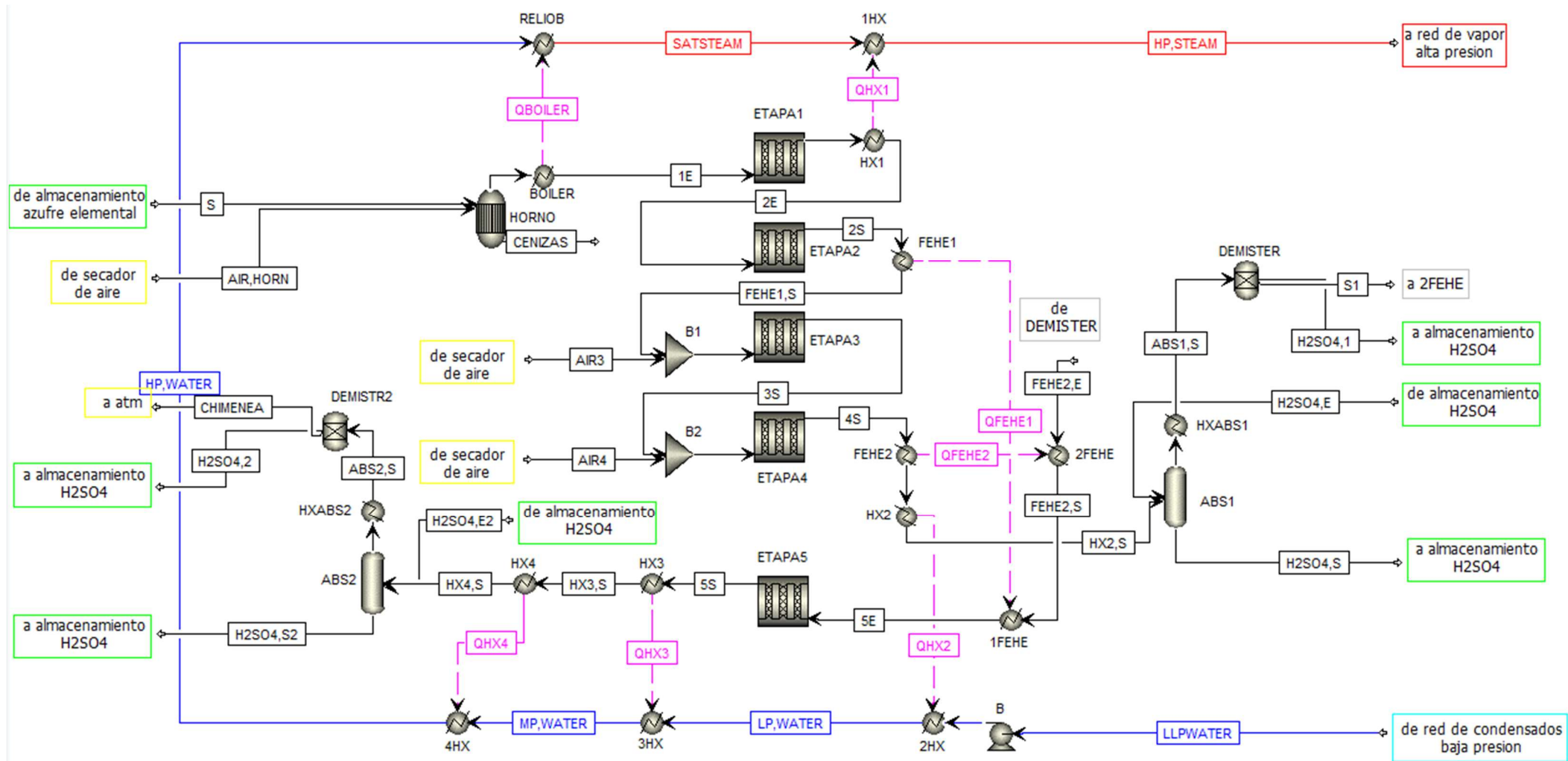


Figura 3-2. Diagrama de flujo generado en *ASPEN Plus*.

3.4.2 Base de cálculo y suposiciones

Todas las temperaturas se van a introducir en grados centígrados (°C) y las presiones en bares absolutos (bar). Cuando no se indique la presión de un equipo se supondrá que esta se fijado en 1,2 bar, el valor inferior dentro del rango admisible (1,2-1,6 bar), ya que es el valor usado más comúnmente en industrias de doble contacto (G. Davenport & J. King, 2006, pág. 229).

Las pérdidas de carga están en pulgadas de columna de agua (in-water).

Se supone que cada etapa del reactor catalítico es equivalente a un único reactor adiabático de tipo RPlug en *ASPEN Plus*.

Todo el aire que entra en el sistema se supone seco.

El horno de azufre se modelará como un reactor tipo REquil, ya que se supone que la conversión en este equipo es completa y no se genera trióxido de azufre, debido a la atomización del azufre fundido a la entrada del horno y el exceso de oxígeno introducido. Además, el equipo se supone adiabático. Las bases de cálculo que se han tomado para este equipo son: 540,94 kmol/h de azufre elemental (S) y 4507,877 kmol/h de aire. Estos caudales nos permiten obtener a la salida del horno la composición deseada de 12% v/v de SO₂ y 9% v/v de oxígeno y el caudal total (4508,844 kmol/h) a la entrada de la etapa 1 calculado en el apartado 3.1.1. Diámetro y caudal molar.

Para simular cada absorbedor se usarán tres bloques: un reactor tipo RadFac (ABS1, ABS2), un bloque tipo HEATER (HXABS1, HXABS2) y un bloque tipo Sep (DEMISTER, DEMISTR2). Ya que la interferencia de los electrolitos generados por el ácido sulfúrico afecta fuertemente en los equipos tipo RadFac, se supone que la entrada a este no es una corriente de ácido sulfúrico, si no que es una corriente de agua, debido a que este es el reactivo con el que realmente van a interaccionar los compuestos de la corriente gaseosa. Sin embargo, esto provoca un gran aumento de temperatura, como se explicaba en el apartado 1.2.4 Absorción, por lo que es necesario añadir un intercambiador a la salida del RadFac para bajar la temperatura, imitando con ambos de forma rudimentaria el comportamiento real de una torre de absorción. A la salida del HEATER se coloca un Sep, con este bloque se simula un eliminador de nieblas, que retira las corrientes de agua y sulfúrico que salen con el gas que abandona al absorbedor, algo que es muy importante en planta para evitar corrosión en los equipos aguas abajo.

Se supone que en los equipos que se emplean en la absorción no se da pérdida de carga.

Todos los intercambiadores de calor se modelarán mediante bloques de tipo HEATER, ya que estos permiten simular de forma rápida un intercambiador de calor para un salto de temperaturas (o un duty) y una presión conocida.

3.4.3 Horno (HORNO)

Este equipo se modela como un reactor tipo REquil, ya que se supone que la única reacción que tiene lugar en él es la combustión en equilibrio de azufre elemental con el oxígeno presente en una corriente de aire en exceso.

Para modelar este equipo hay que indicar que el equipo es adiabático y la presión. En la interfaz del equipo se declara la reacción de combustión ($S + O_2 \rightleftharpoons SO_2$).

3.4.4 Hervidor (BOILER)

La corriente de salida del horno se usa para generar vapor saturado a 40 bar (a 250°C).

La corriente que sale del horno (E,BOILER), se introduce en un intercambiador de calor de tipo HEATER. En la interfaz de este equipo se indica la presión y la temperatura de salida, ya que la temperatura de entrada del gas en la primera etapa es conocida (432°C).

3.4.5 Etapas 1-4

3.4.5.1 Introducción de la cinética en *ASPEN Plus*

Las reacciones químicas de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) pueden dar problemas en algunas versiones de *ASPEN Plus*, como en nuestro caso, que se obtenía una temperatura y conversión que se encontraban por encima del equilibrio. Para evitarlo, en vez de crear una reacción de este tipo vamos a declarar una del tipo General-Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (G-LHHW), que funcionan de manera más estable.

Para introducir la cinética, en primer lugar, creamos en *ASPEN Plus* una nueva reacción del tipo General. Esta reacción es la que se implementará en cada uno de los reactores de la simulación, pero solo es necesario declararla una vez.

Una vez creada la reacción, en la pestaña de configuración se introduce la estequiometría de la reacción de oxidación, recogida en la ecuación (1-2). También se indica que el tipo de la reacción es en concreto General-Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (G-LHHW) y que la reacción es reversible.

En la pestaña correspondiente a la cinética hay dos apartados, uno correspondiente al factor cinético y otro a la fuerza motriz. En el del factor cinético se introducen los valores de k y E_a , además de indicar las unidades de k_1 (kmol/kg·s en nuestro caso).

Figura 3-3. Como se introducen el parámetro cinético, la energía de activación y sus unidades de la cinética de Kiss

En el apartado de la fuerza motriz indicamos la fase en la que se da la reacción (vapor), la base y las unidades de la concentración (presión parcial y atmósferas (atm)) y la base de la velocidad de reacción (en masa de catalizador (cat (wt))).

Figura 3-4. Cómo se introducen las unidades de la cinética de Kiss.

Dentro de este apartado se encuentra un acceso a la interfaz para introducir la expresión de la fuerza motriz. En esta interfaz primero se indica que se va a especificar la velocidad de reacción directa e inversa, y posteriormente se introducen los exponentes de concentración y los coeficientes para la fuerza motriz como se indica en las figuras siguientes. Donde los coeficientes son los valores a, b, c, d, e y f, y los coeficientes son A_f , B_f , C_f y D_f para la reacción directa y A_b , B_b , C_b y D_b para la reacción inversa.

Concentration exponents

Specify parameters for **Forward** reaction rate

Reactants		Exponent	Products		Exponent
▶	SO2	1	▶	SO3	0
▶	O2	1			

Coefficients for driving force constant

A: B: C: D:

Figura 3-6. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción directa.

Concentration exponents

Specify parameters for **Reverse** reaction rate

Reactants		Exponent	Products		Exponent
▶	SO2	0	▶	SO3	1
▶	O2	0,5			

Coefficients for driving force constant

A: B: C: D:

Figura 3-5. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción

Los términos correspondientes a la expresión de la adsorción se introducen en la pestaña llamada GLHHW Adsorption, donde hay que indicar los valores de los exponentes de adsorción (en nuestro caso su valor es 2), de concentración (a, b, c...) y las constantes de adsorción (K_1 , K_2 y K_3) como se muestra en la siguiente figura.

GLHHW adsorption parameters

GLHHW No 1 Adorption exponent

Concentration exponents

Component	Term no. 1	Term no. 2	Term no. 3	Term no. 4
▶ SO2	0	1	0	
▶ SO3	0	0	1	
▶ O2	0	0	0	

Ads.={K1 + K2*[SO2] + K3*[SO3]}^2

Figura 3-7. Como se introducen los exponentes de adsorción y concentración.

Las constantes de adsorción hay que introducirlas una a una, declarándolas primero y asignándoles los valores correspondientes a cada una después.

The image shows three stacked panels for entering adsorption constants. Each panel has a 'Term No' dropdown menu, four input fields labeled A, B, C, and D, and a calculated K value below them.

Term No	A	B	C	D	K
1	0	0	0	0	1
2	2,684	0	0	0	14,6
3	1,884	0	0	0	6,58

Figura 3-8. Como se introducen los valores de las constantes de adsorción.

3.4.5.2 Reactores (ETAPA1, ETAPA2, ETAPA3, ETAPA4)

La corriente que sale del hervidor (1E), se introduce en un reactor tipo RPlug. La interfaz de este tipo de reactor se divide en varias pestañas.

- En la pestaña de especificaciones se indica que es un reactor de tipo adiabático.
- En la configuración se introduce el diámetro del lecho (8 m, es igual para todas las etapas) y el alto del lecho (0,71 m en este caso).
- En la pestaña *Reactions* se indica que hay un sistema reactivo y se selecciona el set creado en el apartado 3.4.1 Preparación de las propiedades del sistema y el Flowsheet
- En *Pressure* se indica la presión de entrada (1,2 bar para todas las etapas), la pérdida de carga (obtenida en el apartado 3.3 Cálculo de la pérdida de carga para cada etapa) la importa un bloque de tipo Calculator
- Finalmente, en la pestaña *Catalyst* se introducen las masas de catalizador calculadas en el apartado 3.1.3, y la densidad del lecho de partículas (0,5 gm/cc)

Este proceso es idéntico para todas las etapas, sólo varía la cantidad de catalizador y por consiguiente el alto del lecho de cada una.

3.4.5.3 Intercambiador HX1

Este intercambiador se encuentra a la salida de la ETAPA1, recibe la corriente 1E y le baja la temperatura hasta los 452 grados antes de que entre en la ETAPA2.

3.4.5.4 Intercambiador FEHE1

Se encuentra a la salida de la ETAPA2, permite bajar la temperatura de la corriente que entra en la ETAPA3 hasta los 422°C.

3.4.5.5 Entradas de aire B1 y B2

Las inyecciones de aire que se dan en las etapas se modelan como bloques de tipo MIXER que reciben la salida de la etapa anterior y el caudal de aire correspondiente.

Los caudales de aire se han obtenido de la misma forma que en el apartado 2.1.3. Caudales de aire de las etapas 3 y 4 de este documento, siendo estos caudales:

$$\begin{aligned}AIR3 &= 49,85 \text{ kmol/h} \\AIR4 &= 135,34 \text{ kmol/h}\end{aligned}$$

Donde AIR3 corresponde a la inyección de la ETAPA3 y AIR4 a la ETAPA4.

3.4.5.6 Intercambiadores FEHE2 y HX2

El intercambiador FEHE2 se encuentra a la salida de la ETAPA4, y enfría esta hasta una temperatura de 242°C.

El intercambiador HX2 se encuentra en serie a la salida del intercambiador FEHE2, y enfría a 180°C la corriente que luego entra en el absorbedor intermedio (ABS1).

3.4.6 Absorbedor intermedio (ABS1, HXABS1, DEMISTER)

La corriente que sale del intercambiador HX2 se introduce en la torre de absorción ABS1, que se simula mediante un bloque RadFac, donde se pone en contacto con una corriente de agua pura (H2SO4,E) a 65°C.

Para simular este absorbedor se usa un bloque RadFac. La interfaz de este bloque se corresponde de una serie de pestañas en las que hay que introducir los datos correspondientes al equipo.

- En la pestaña *Specifications > Configuration* hay que indicar que el método de cálculo es de equilibrio, y que no hay condensador ni hervidor. El número de etapas se ha supuesto que es 3, ya que es el valor que proporciona *ASPEN Plus* por defecto.
- En *Specifications > Streams* hay que indicar en que etapa entra cada alimentación y sale cada corriente. La alimentación líquida (H2SO4,E) entrará por encima de la etapa 1 (“Above-stage”) ya que ha de entrar por la parte superior del equipo, y la alimentación gaseosa entrará en la etapa 3 (“on-stage”) ya que entra por la parte inferior del equipo. También se ha comprobar que la fase de las salidas se corresponde con lo esperado (por 1 sale vapor y por 3 sale líquido).
- En *Specifications > Pressure* indicamos la presión a la que va a trabajar la columna, que suponemos que es la misma a la que trabaja el reactor multipaso (1,2 bar)
- En *Specifications > Reactions* indicamos que desde la etapa 1 a la 3 se da la ecuación de la absorción que definimos previamente como un Chemistry ID.
- Finalmente, en la pestaña *Convergence > Convergence > Advanced* se indica que el equipo corresponde en concreto a un absorbedor (“Absorber”).

Los caudales de agua que se introducen en los bloques RadFac se obtienen mediante una simulación de prueba, en la que se observa que cantidad de SO₃ de la corriente de entrada al absorbedor es absorbida en 1000 kmol/h de agua. Se supone que la cantidad absorbida aumenta linealmente con el caudal de agua introducido, y como el rendimiento del equipo es conocido, un 99%, (apartado 1.2.4 Absorción), y la cantidad de SO₃ a la entrada del absorbedor es dato (una vez simulados los reactores, por lo que primero habría que resolver hasta la etapa 4 y luego el ABS1) se divide la cantidad de SO₃ que hay que retirar entre la obtenida en la simulación de prueba. Operando de esta forma se obtiene un caudal de agua de 1455 kmol/h para ABS1.

Los compuestos presentes en el gas son absorbidos en esta corriente de agua, y el SO₃ reacciona para formar H₂SO₄, que sale, parte acompañando a la corriente de gas (a 253°C), y parte con la corriente líquida que abandona la torre (H2SO4,S), que está a 186°C.

Para enfriar la corriente de salida se usa el intercambiador HXABS1, en el que se enfría la corriente de salida hasta el valor que tendría si se hubiera usado ácido sulfúrico, 65°C (Muller, 2012).

Finalmente, para retirar el agua y el ácido sulfúrico que salen con el gas se usa un bloque Sep. En su interfaz se indica la fracción de cada compuesto que tiene que salir por la corriente S2, es decir, 1 para todos los compuestos menos para el agua y el ácido sulfúrico, cuya fracción ha de ser cero.

3.4.7 Etapa 5

Se modela de forma idéntica a las etapas previas del reactor, pero como la composición de su corriente de entrada depende de la composición a la salida del absorbedor intermedio debe modelarse después de este.

3.4.8 Intercambiadores HX3 y HX4

Estos intercambiadores están en serie a la salida de la etapa 5, y se da la misma situación que con los intercambiadores FEHE2 y HX2, conocemos la temperatura a la salida del último (HX4), pero no la temperatura intermedia entre ellos. De momento suponemos que se comportan de la misma forma y que dan lugar al mismo salto de temperaturas en HX3 que en FEHE2 y en HX4 que en HX2.

De nuevo, lo importante en estos intercambiadores es que la temperatura a la salida de HX4 sea de 180°C.

3.4.9 Absorbedor final (ABS2, HXABS2, DEMISTR2)

Igual que en el absorbedor intermedio, el caudal de agua se obtiene mediante una simulación de prueba, en la que se observa que cantidad de SO₃ de la corriente de entrada al absorbedor es absorbida en 1000 kmol/h de agua. Se supone que la cantidad absorbida aumenta linealmente con el caudal de agua introducido, y como el rendimiento del equipo es conocido, un 99%, (apartado 1.2.4 Absorción), y la cantidad de SO₃ a la entrada del absorbedor es dato (una vez simulados los reactores, por lo que primero habría que resolver hasta la etapa 5 y después el absorbedor ABS2) se divide la cantidad de SO₃ que hay que retirar entre la obtenida en la simulación de prueba. Operando de esta forma se obtiene un caudal de agua de 51,85 kmol/h para ABS2.

También se simula de forma análoga al absorbedor intermedio, pero, en este caso las temperaturas de salida de la torre de absorción obtenidas mediante la simulación serán 179°C para la corriente gas y 176°C para la corriente líquida, y la corriente gaseosa que sale de DEMISTR2 es el final del proceso.

3.4.10 Integración energética

Una vez finalizada la simulación de los equipos se procede a incluir la generación de calor y el reaprovechamiento de calor entre las distintas corrientes del proceso.

3.4.10.1 Intercambiadores FEHE1, 1FEHE, FEHE2 y 2FEHE

Los intercambiadores de tipo FEHE de este proceso realmente se trata de un intercambiador gas-gas, que enfrían una corriente del proceso calentando otra.

Para simular el flujo cruzado de este intercambiador se van a usar dos pares de intercambiadores tipo HEATER (se indica el salto de temperatura teórico de cada uno):

- FEHE1 (enfriá de 620 a 452°C) y 1FEHE (calienta de 316 a 422°C)
- FEHE2 (enfriá de 427 a 242°C) y 2FEHE (calienta de 65 a 316°C)

Donde FEHE1 y FEHE2 enfrían las salidas de la etapa 2 y 4 correspondientemente y 2FEHE y 1FEHE calientan la entrada a la quinta etapa.

En la versión de *ASPEN Plus* 10.0 es frecuente que se generen problemas de convergencia al trabajar con bloques tipo Sep y el método *ELECNRTL*, sobre todo en presencia de electrolitos fuertes como es el ácido sulfúrico, y esto es especialmente acusado al conectar intercambiadores entre sí. Debido a eso, para obtener las especificaciones de la salida del DEMISTER y poder introducir las al bloque 2FEHE sin crear problemas de este tipo se procede de la siguiente forma:

- Creamos el bloque de tipo HEATER que llamaremos 2FEHE y se añadimos una corriente de salida que dejamos en blanco
- Unimos la salida de DEMISTER con la entrada de 2FEHE
- Corremos la simulación y comprobamos que los resultados son correctos
- Seleccionamos la corriente que une DEMISTER con 2FEHE y la separamos en 2 con el comando *Break*, indicando que reconcilie los resultados de ambas

De esta forma obtenemos las corrientes S2 y FEHE2,E, las cuales tienen exactamente la misma composición, temperatura y presión, pero no generan problemas de convergencia en ningún equipo del sistema.

En el *Flowsheet* de *ASPEN Plus* se pueden conectar directamente los bloques FEHE1 y 1FEHE mediante una corriente de tipo calor (HEAT). Conectar dos intercambiadores de esta forma supone que uno de ellos fija un calor (o duty) para un salto de temperatura indicado, y este calor es impuesto al otro intercambiador, que como resultado nos devuelve una temperatura.

Sin embargo, si procedemos de esta forma con los bloques FEHE2 y 2FEHE la simulación encuentra un problema de convergencia ya que el calor que necesita uno no se corresponde con el que aporta el otro, debe haber un error en el salto de temperatura, o de uno de los dos, o de ambos. Para corregirlo, en vez de hacer que FEHE2 imponga el duty de 2FEHE, procedemos al revés. Conectamos 2FEHE con FEHE2, de forma que el salto impuesto es de la corriente FEHE2,E (65 a 316°C).

Esto corrige el problema de la simulación, pero la corriente de salida de FEHE1 no está a la temperatura deseada para entrar en la etapa 5 (~422°C), si no muy por debajo. Para solventarlo se procede a iterar mediante *ASPEN Plus* hasta obtener una temperatura de salida en 2FEHE de 324°C, que permite, no solo obtener la temperatura deseada a la entrada de la etapa 5, si no una temperatura de salida en FEHE2 que se encuentra dentro del rango buscado (427-180°C).

Este proceso nos genera unas temperaturas de salida:

- 324°C para 2FEHE
- 229°C para FEHE2

3.4.11 Línea de vapor

3.4.11.1 Intercambiadores HX2, HX3 y HX4

Estos intercambiadores se usan para precalentar el agua que se introduce en el hervidor mientras se enfría la corriente de proceso.

Para simular el flujo cruzado de estos intercambiadores se usarán tres pares de bloques HEATER:

- HX2 y 2HX
- HX3 y 3HX
- HX4 y 4HX

Los intercambiadores HX2, HX3 y HX4 pertenecen al proceso y sus saltos de temperatura están ya fijados, por lo que se unen con los intercambiadores de la línea de vapor (2HX, 3HX, 4HX) de forma que los intercambiadores de la línea de proceso determinen el duty de los correspondientes a la línea de vapor.

No se conoce el salto exacto de temperatura ni de presión que se da en estos intercambiadores, sin

embargo, si sabemos que para generar vapor saturado de alta presión la entrada al hervidor tiene que estar a la misma presión (40 bar) y que el condensado de baja presión suele estar a 25°C y 4 bar, que es la principal fuente de agua para el hervidor (G. Davenport W. , J. King, Rogers, & Weissenberger, 2006, pág. 24).

El duty de estos equipos, en cal/s, es:

- 2HX: 550428,202
- 3HX: 1863795,600
- 4HX: 448482,501

Y el aumento de presión (de 4 a 40 bar), se lleva a cabo por unas bomba previa a los intercambiadores (B). De esta forma, generamos una corriente de entrada al 2HX compuesta de agua a 25°C y 40 bar, aunque su caudal aún es desconocido.

3.4.11.2 Hervidor (BOILER)

La corriente de salida del horno se usa para generar vapor saturado a 40 bar (a 250°C) a partir de la corriente que se ha precalentado en los intercambiadores 2HX, 3HX y 4HX.

Para generarlo, se crea un par de intercambiadores de tipo HEATER:

- BOILER y RELIOB

El intercambiador llamado BOILER se encarga del salto de temperatura de la corriente de proceso, y el RELIOB se encarga de generar el vapor saturado a partir de agua saturada a 40 bar.

Para ello, se crea el bloque RELIOB y se conecta con el bloque boiler mediante una corriente tipo HEAT, de forma que el BOILER determine la duty del otro.

El caudal de agua que se introduce en la línea de vapor no es conocido. Para obtener un valor para comenzar a iterar se realiza una simulación de prueba con un intercambiador de tipo HEATER en el que se introduce el mismo cambio de temperatura, presión y título de vapor que se da en el en la línea de vapor hasta el equipo RELIOB (de 4 a 40 bar, de 25 a 250°C), y se obtiene el duty necesario para una alimentación 1 kmol/h de agua. Este valor resulta ser de 3333,3700 cal/s.

Dividiendo la suma de las duties de los intercambiadores HX2, HX3, HX4 y RELIOB, entre el valor obtenido en la simulación de prueba se obtiene un caudal de entrada de 5916,8684 kmol/h de agua.

Este es el caudal que introduciremos en el intercambiador 2HX.

3.4.11.3 Intercambiador HX1

Este intercambiador se encarga de generar vapor sobrecalentado a partir del vapor saturado generado en el hervidor, mientras enfría la corriente de salida de la etapa 1.

Para simular el flujo cruzado de estos intercambiadores se van a usar tres pares de bloques tipo HEATER:

- HX1 y 1HX

El intercambiador HX1 pertenece al proceso y el intercambiados 1HX pertenece a la línea de vapor.

Al intercambiador 1HX se le impone como entrada la salida del intercambiador RELIOB (la corriente SATSTEAM), se le impone que la presión se mantenga constante a 40 bar y conectándolo al intercambiador HX1 se le impone la duty. Esto nos genera una temperatura de 461,65°C.

3.5 Discusión de los resultados

La simulación de las diferentes etapas mediante *ASPEN Plus*, siguiendo la misma cinética (llamada de Kiss en apartados previos) que otros autores en sus simulaciones arroja unos resultados muy distintos, cómo se puede apreciar en la Figura 3-9. En esta, la línea negra corresponde a los datos obtenidos mediante una simulación en gPROMS (A. Kiss, S. Bildea, & Grievink, 2010), y la línea azul corresponde a los datos obtenidos mediante la simulación en *ASPEN Plus* que se detalla en este documento.

Se puede observar que la simulación en *ASPEN Plus* arroja un resultado ligeramente mayor que la curva de equilibrio para la salida de la primera etapa, cuando debería ser menor o coincidir. Esto es debido a que los coeficientes cinéticos K_i del modelo cinético de Kiss están redondeados al segundo decimal, mientras que la precisión que *ASPEN Plus* puede alcanzar es mucho mayor.

Dado que la cinética en ambos casos es la misma, la única diferencia entre las curvas negra y azul de la Figura 3-9 solo puede estar, o bien en la velocidad de la reacción, es decir, en la influencia de la cantidad de catalizador dentro de cada lecho, en la constante de equilibrio de cada modelo cinético o bien en la complejidad del modelo en sí.

3.5.1 Relación entre la masa de catalizador y la conversión

Para obtener que cantidad de catalizador corresponde a cada conversión, se realiza un análisis de sensibilidad en el cual se modifica la masa de catalizador y se calcula que conversión se obtiene para cada valor. El caudal de entrada que se usa en esta simulación es el mismo que el usado en la primera etapa del proceso (4504,844 kmol/h, a 1,2 bar).

En este análisis no solo se ha usado la cinética proporcionada por Kiss, si no también otras dos cinéticas, que se muestran a continuación.

3.5.1.1 Modelo cinético de Harris y Norman

La cinética proporcionada por Harris y Norman (H. Bartholomew & J. Farrauto, 2006), es:

$$r = \frac{p_{O_2} \cdot P_{SO_2} \cdot (1 - \beta)}{(A + B \cdot p_{SO_2} + C \cdot p_{SO_3})^2}$$

Donde

$$\beta = \frac{p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{1/2}} \quad \log K_p = \left(\frac{5080}{T}\right)^{-4,82}$$

$$A = -6,80 + \frac{4960}{T} \quad B = 10,32 - \frac{7350}{T}$$

$$C = -7,58 + \frac{6370}{T}$$

Estos valores se introducen como una nueva cinética en *ASPEN Plus*, tal como se explica en el ANEXO II, y con ellos se simula de nuevo para obtener los datos correspondientes (curva naranja en la Figura 3-10).

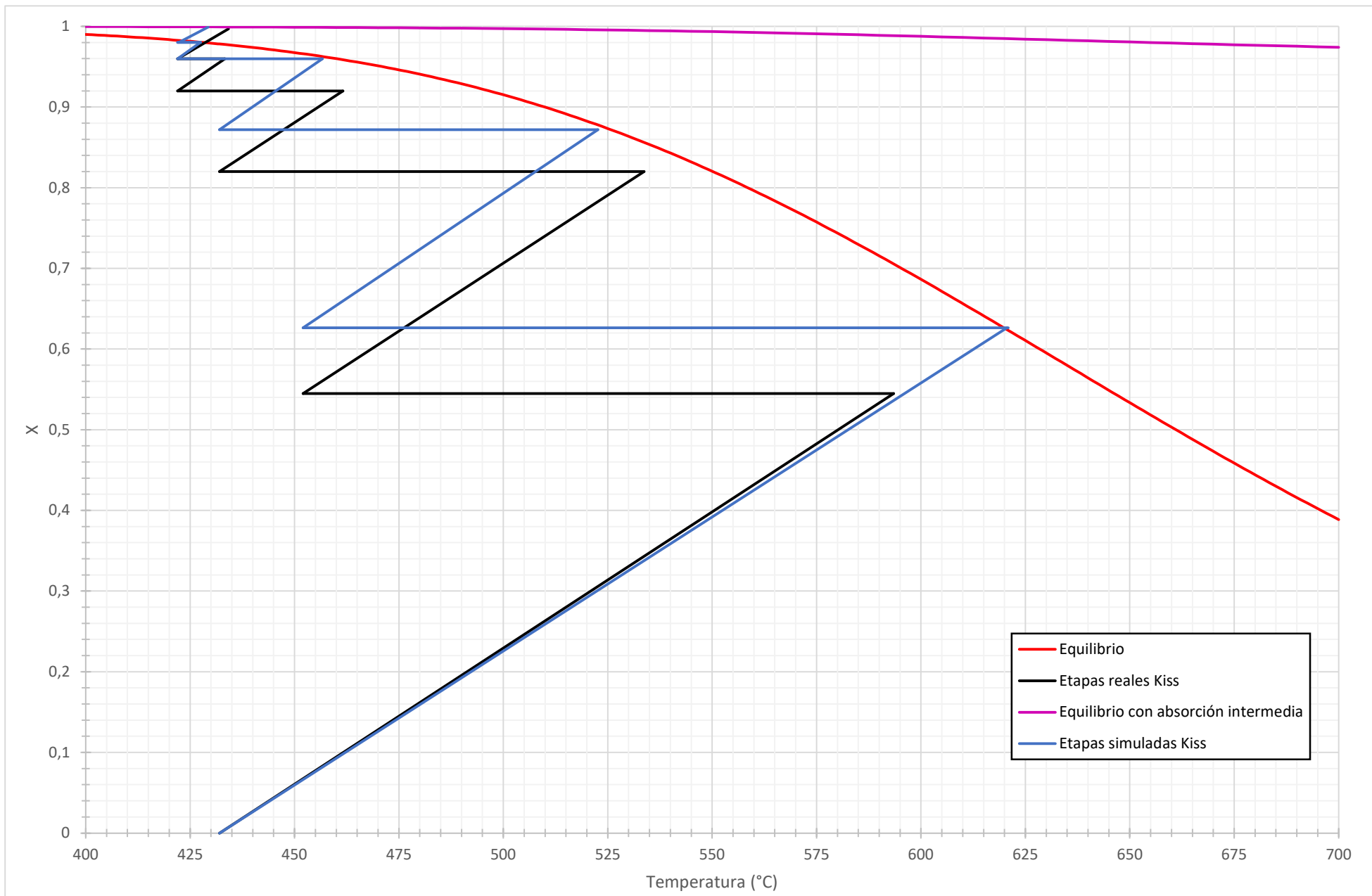


Figura 3-9. Resultados de temperatura y conversión de la simulación de las diferentes etapas mediante ASPEN Plus, usando la cinética de la reacción.

3.5.1.2 Modelo cinético de Collina

La cinética proporcionada por Collina (Reza Zaker, Fauteux-Lefebvre, & Thibault, 2021), es:

$$-r = \frac{K_1 \cdot p_{O_2} \cdot p_{SO_2} \cdot \left(1 - \frac{p_{SO_3}}{K_P \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}}\right)}{22,414 \cdot (1 + K_2 \cdot p_{SO_2} \cdot K_3 \cdot p_{SO_3})^2}$$

Donde

$$K_1 = \exp\left(12,16 - \frac{5473}{T}\right)$$

$$K_2 = \exp\left(-9,953 + \frac{8619}{T}\right)$$

$$K_3 = \exp\left(71,745 + \frac{52596}{T}\right)$$

$$K_P = \exp\left(-10,68 + \frac{11300}{T}\right)$$

Estos valores se introducen como una nueva cinética en *ASPEN Plus*, de forma similar a como se hace para el modelo de Kiss en los apartados 3.2. Reescritura de la cinética de Kiss y 3.4.5.1. Introducción de la cinética en *ASPEN Plus*, ya que ambas cinéticas son similares, y con ellos se simula de nuevo para obtener los datos correspondientes (curva verde en la Figura 3-10).

3.5.1.3 Comparación de la masa de catalizador necesaria según las diferentes cinéticas

Se realiza un análisis de sensibilidad en *ASPEN Plus* para cada cinética, en el que se modifica la cantidad de catalizador del lecho y se obtiene la conversión para cada valor, suponiendo las mismas condiciones de entrada que para la etapa 1 del reactor multilecho de composición y temperatura. Al integrar los resultados para la en una sola gráfica se obtiene la Figura 3-10.

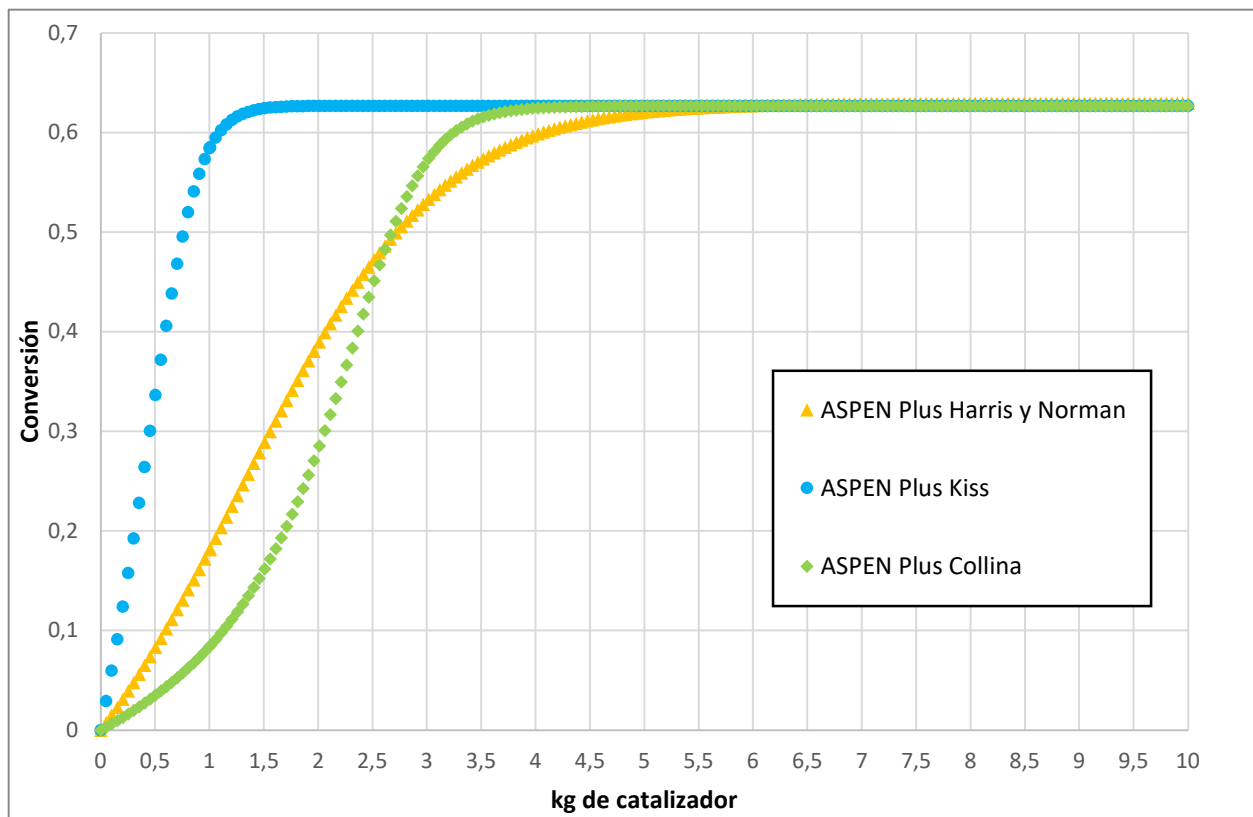


Figura 3-10. Relación conversión frente a masa de catalizador para las diferentes cinéticas.

Donde se observa que para obtener la conversión deseada en la primera etapa (0,545) para un caudal de 4504,844 kmol/h y a 1,2 bar, se necesita de unas cantidades de catalizador muy pequeñas:

- Kiss: 0,87 kg
- Collina: 2,86 kg
- Harris y Norman: 3,16 kg

Estos resultados no son coherentes con la cantidad de catalizador de cada lecho definida en el apartado 3.1.3. Masa de catalizador en cada lecho. Para comprobar la validez de estos resultados nos valdremos de otro software, el Engineering Equation Solver (E.E.S.). En este software introducimos:

- las ecuaciones correspondientes a
 - la cinética que se quiera modelar (sólo una a la vez)
 - la temperatura en función de la conversión se obtiene a partir de la curva de la primera etapa para los datos reales de planta (línea negra de la Figura 3-9)
- las condiciones de entrada a la primera etapa (422°C y 1,2 bar)
- la composición a la entrada de la primera etapa (12% v/v SO₂, 9% v/v O₂, resto N₂)
- el caudal de entrada a la primera etapa (4504,844 kmol/h)

Con estos valores se resuelven los balances molares y se genera una lista de resultados que contiene la masa de catalizador para distintos valores de conversión. Al representar estos datos en una gráfica junto con los resultantes de la simulación en ASPEN Plus se obtiene Figura 3-11.

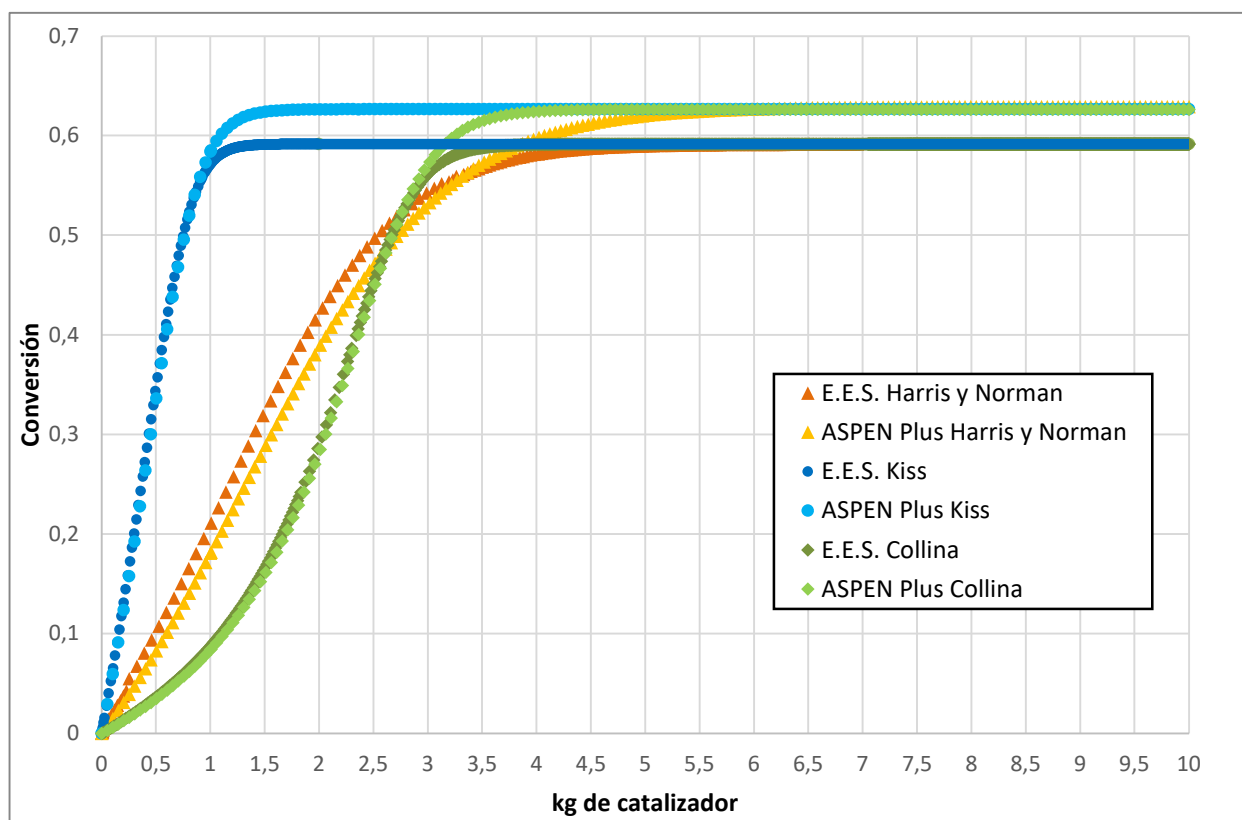


Figura 3-11. Relación conversión frente a masa de catalizador para las diferentes cinéticas y métodos de simulación.

De esto se deduce que los resultados del análisis de sensibilidad de ASPEN Plus son correctos, y que se precisa de una masa tan pequeña de catalizador debido a que la velocidad de reacción es muy rápida, por lo que una pequeña cantidad es capaz de convertir grandes cantidades de SO₂ en SO₃. La diferencia entre las simulaciones se debe a que la simulación mediante ASPEN Plus es mucho más rigurosa ya que calcula por sí mismo todos los datos necesarios, no necesita que se le proporcione la ecuación que relaciona temperatura y conversión de equilibrio, como le ocurre a E.E.S.. Además, para que E.E.S. no de problemas al modelar la

ecuación exponencial de K_p se aproxima esta ecuación aun polinomio de grado seis, lo cual también es una fuente de error, especialmente conforme aumenta la temperatura.

El modelo de Kiss está ajustado a los resultados de una planta concreta, sin embargo, desprecia el efecto de las propiedades del catalizador, por lo que su cinética no tiene en cuenta el efecto de la difusión que se da en sus poros, su superficie específica ni la pérdida de carga que generan al formar un lecho.

Aunque Harris y Norman tienen en cuenta que la velocidad de la reacción está altamente influenciada por la alta resistencia que se da a la difusión en los poros (H. Bartholomew & J. Farrauto, 2006, pág. 567), y el tipo de catalizador y la composición son similares, el catalizador que se considera en este modelo se encuentra en forma de pellets (DKL Engineering, Inc, 2003), lo cual disminuye la superficie específica y aumenta la pérdida de carga en comparación con los pellets de tipo “daisy ring”, como los que se consideran en este documento. Con lo cual se deduce que la cantidad de catalizador obtenida mediante esta cinética es superior a la que se obtendría si se hubieran considerado otras formas de catalizador.

En consecuencia, se puede asumir que el valor real para el tipo de catalizador considerado debe encontrarse entre estos dos valores. Sin embargo, para masas de catalizador mayores de 6 kg la conversión se mantiene prácticamente constante, lo que significa que, para la operación industrial normal, en la que los lechos de catalizador son de 0,5 m de alto como mínimo, la conversión que se va a obtener de cada lecho va a ser la de equilibrio siempre (63% en el caso de la primera etapa), sin importar la cantidad real de catalizador que haya en el lecho.

La gran cantidad de catalizador que se usa industrialmente permite asegurar una conversión alta a la salida de la quinta etapa frente a grandes variaciones de caudal y composición de la corriente de entrada al reactor, haciendo el sistema más robusto. Además, el diseño del diámetro del reactor y la altura de cada lecho se hace de forma que el tiempo de residencia sea más que suficiente para garantizar que se dé la máxima conversión posible en cada lecho, lo cual lleva a lechos mucho más altos de lo que serían necesarios según otros criterios.

Adicionalmente, los modelos implementados no tienen en cuenta el comportamiento del lecho de partículas en sí para lechos de más de medio metro, por lo que la presencia de gradientes radiales de temperatura, la pérdida de carga del lecho y la posible existencia de caminos preferenciales dentro de estos no son recogidos por el modelo RPlug. Estos pueden tener un papel fundamental en la disminución de la conversión total del lecho, ya que:

- Los gradientes de temperatura hacen que la conversión no sea homogénea en una sección del reactor
- Aumentar la pérdida de carga aumenta el volumen que ocupan los gases, y con ello, disminuye la conversión de equilibrio, debido a que se trata de una reacción en fase gaseosa con disminución del número de moles
- Los caminos preferenciales disminuyen el tiempo de residencia en el lecho, con lo cual el gas podría no estar en contacto con el catalizador el tiempo suficiente para alcanzar la conversión deseada

En conclusión, para determinar la cantidad real de catalizador necesaria para obtener una determinada conversión en una etapa es necesario un modelo que simule en profundidad el efecto de las partículas del catalizador, y su comportamiento en un lecho.

3.5.2 Comparación entre las constantes de equilibrio de las diferentes cinéticas

Debido a que se han llegado a alcanzar en algunas simulaciones (sobre todo declarando una ecuación de tipo LHHW en *ASPEN Plus*) conversiones superiores al equilibrio, se procede a comparar las constantes de equilibrio (K_p) para las diferentes cinéticas con la obtenida mediante ASPEN Plus de un reactor de equilibrio REquil. Esto se realiza con el fin de identificar si la causa de esto es que se consideran diferentes constantes de equilibrio en cada modelo cinético o si es que hay una diferencia entre las condiciones a la entrada consideradas en este documento con las condiciones de la planta real.

Con este fin se crea un bloque REquil en el flowsheet y se implementa en él un análisis de sensibilidad, en el que para cada valor de temperatura se calcula el valor de la constante de equilibrio K_p . Este análisis genera una tabla de valores que se puede exportar a Excel con el fin de comparar los valores de K_p del reactor REquil con los obtenidos mediante las ecuaciones correspondientes de los modelos cinéticos de Kiss y de Harris y Norman.

Esta comparativa se recoge en la Figura 3-12, donde se aprecia que las constantes de equilibrio coinciden casi perfectamente entre Harris y Norman (curva amarilla) y el reactor REquil (curva negra), y Kiss y Collina (comparten la misma constante de equilibrio y es la que se usa en la simulación con *ASPEN Plus*, curva verde) tienen una pequeña desviación con respecto a ellas.

Debido a que las constantes de equilibrio son casi idénticas entre sí para cualquier temperatura, se deduce que la diferencia entre los resultados obtenidos de planta (curva negra) y los resultados obtenidos mediante simulación en *ASPEN Plus* (curva azul) que se muestran en la Figura 3-9 se deben a diferencias en la presión y la composición de entrada a la etapa 1, que se han considerado en este documento, con los usados en la planta real para generar el modelo cinético de Kiss, ya que estas condiciones no se indican en el documento que se ha usado de fuente bibliográfica para este modelo.

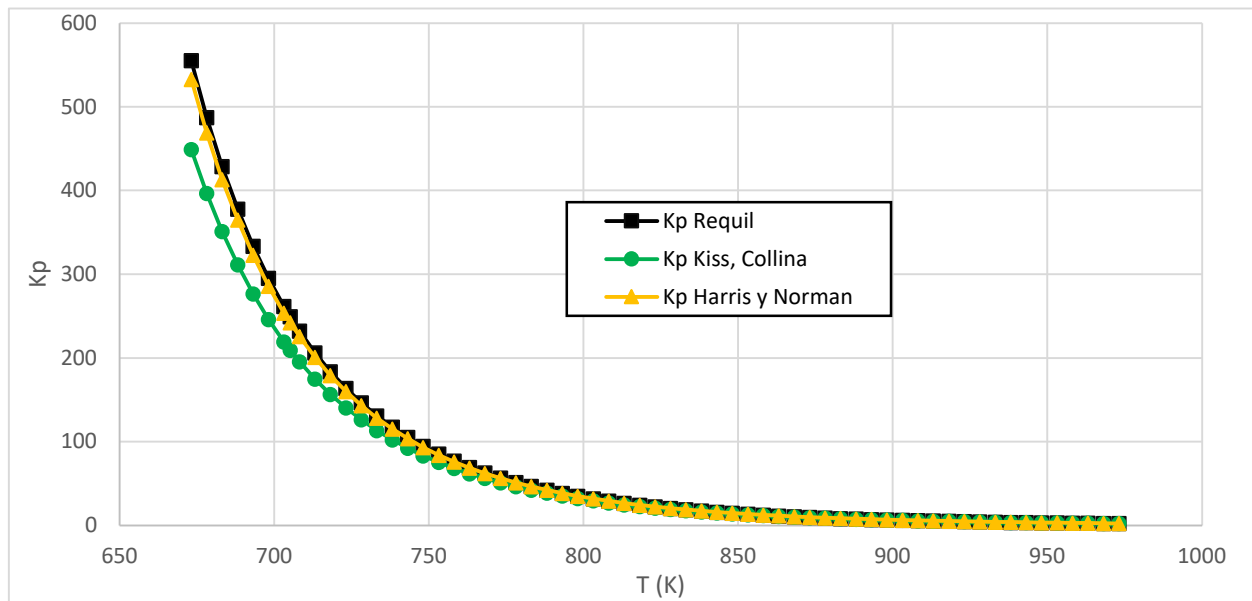


Figura 3-12. Comparación de las constantes de equilibrio

Esto sin embargo no nos permite explicar la gran diferencia que se obtiene entre la conversión real de la planta (curva negra) y la conversión obtenida mediante la simulación (curva azul) en la Figura 3-9.

Kiss no solo emplea el modelo cinético que ha desarrollado para ajustarse a los datos reales de la planta, si no que también tiene en cuenta como varían en el tiempo los gradientes axiales de concentración y temperatura que se dan en el reactor y aplica la ecuación de Darcy para obtener la presión axial del lecho. Si bien el modelo RPlug de *ASPEN Plus* también considera los gradientes axiales de composición y temperatura en los equipos, no calcula por sí mismo la caída de presión del reactor y precisa de un bloque Calculator auxiliar para cada etapa de este, y no se ha considerado que haya pérdida de carga en los absorbedores, además, aunque sería posible añadir la variación de estos parámetros en el tiempo, en este caso no se ha considerado, por lo que la simulación no representa la dinámica del proceso, si no un instante en el tiempo. Adicionalmente, hay que tener en cuenta que los métodos de cálculo (UNIQUAC en Kiss y ELECTNRTL en este documento) son diferentes, así como los softwares de simulación (gPROMS en Kiss) y eso también puede generar diferencias en los resultados entre ambas simulaciones.

3.6 Conclusiones

Este documento recoge la simulación completa de una planta de producción de ácido sulfúrico, la cual se ha llevado a cabo en *ASPEN Plus*. Esta permite cambiar fácilmente distintos parámetros, tales como la presión y temperatura de entrada al primer reactor, la presión y temperatura de la corriente de ácido que entra al absorbedor; y obtener fácilmente la cantidad de ácido sulfúrico producido y la energía generada en el proceso.

El modelo incluye un horno, un reactor catalítico de cinco lechos, dos absorbedores, y varios intercambiadores. Las reacciones dentro del reactor han sido simuladas mediante la cinética aportada por Kiss (A. Kiss, S. Bildea, & Grievink, 2010).

Finalmente, los resultados obtenidos son coherentes con la cantidad de catalizador usada, y si bien no se corresponden exactamente con los datos reales (Figura 3-9) debido a diferencias en la condiciones de entrada a la primera etapa del reactor y la complejidad del modelo, la conversión global del sistema es la misma en ambos casos.

3.7 Líneas de trabajo futuras

El trabajo desarrollado en este documento deja abiertas varias líneas de trabajo para su estudio posterior.

En cuanto a la forma del catalizador y la pérdida de carga que ocasiona:

- Determinar una mejor forma de aproximar con más detalle el tamaño y forma de la partícula para obtener un comportamiento más fiel a la realidad. Esto a su vez abre otra vía:
 - Podría permitir usar la ecuación de Ergun para obtener la pérdida de carga en el reactor, que no aporta resultados coherentes para las suposiciones de forma del ANEXO I.
- Obtener experimentalmente el parámetro K_w para este tipo de catalizador en específico permitiría obtener mejores aproximaciones mediante la ecuación de Kast.

Con respecto a los parámetros de operación de la planta:

- Realizar varios análisis de sensibilidad para ver cómo afectan diferentes parámetros a la operación, como por ejemplo la presión a la entrada de la etapa 1 o la temperatura del ácido que se rocía en la torre de absorción.
- Optimizar parámetros tales como el caudal de aire, la presión de operación y la temperatura entre etapas para mejorar el desempeño del proceso y su aprovechamiento energético.

También sería interesante obtener la curva de velocidad máxima y comprobar la posición relativa de las etapas adiabáticas con respecto a ella.

Para poder usar las correlaciones que nos permiten calcular la pérdida de carga primero hay que determinar la forma de la partícula de catalizador, su tamaño (D_p), su volumen (V_p) y su superficie (S_p).

4.3 Determinar las dimensiones del catalizador

El catalizador está compuesto por unas partículas cuyo eje axial tiene 10 mm de alto (H), y cuya sección corresponde a una estrella de 6 puntas. Para calcular sus dimensiones se supone que su forma exterior se asemeja a una estrella regular de 6 puntas.

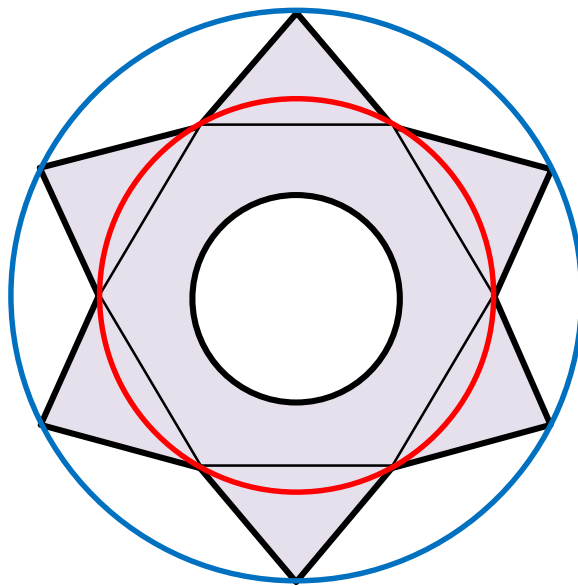


Figura 4-1. Forma simplificada del catalizador.

El círculo azul corresponde al diámetro externo de la partícula ($d_{ext} = 11$ mm), y el diámetro interno ($d_{int} = 4$ mm) corresponde a al círculo negro en el centro del catalizador. Se observa también un círculo rojo, y es que si obviamos las crestas de la figura (asimilables a triángulos de una altura de 2,2 mm (Pingxian Hualian Chemical Ceramic Co., s.f.)), el anillo hexagonal que queda se encuentra inscrito en una circunferencia de radio 7,6 mm desde el centro del eje del catalizador.

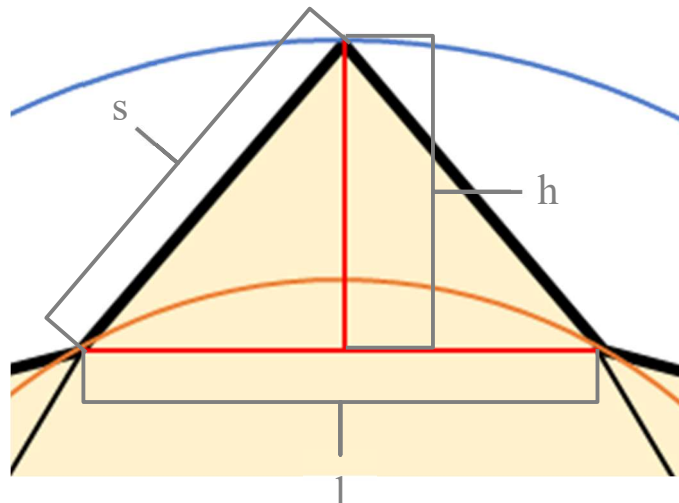


Figura 4-2. Detalle de la altura de las crestas y el lado del anillo poligonal

De esta forma, el hexágono regular inscrito en el círculo de 7,6 mm (d_{hex}) tiene un lado (l) de 3,7 mm. Y las crestas, entre el círculo del diámetro exterior y el círculo del hexágono, tienen una altura (h) de 2,2 mm y un lado (s) de 2,88 mm.

4.4 Cálculo del tamaño (D_p), volumen (V_p) y superficie (S_p) de la partícula de catalizador

Sabiendo que el diámetro sigue la forma de Sauter:

$$D_p = 6 \cdot \frac{V_p}{S_p}$$

Sabiendo que la superficie de la partícula es:

$$S_p = S_{crest \ lateral} + S_{cresta_{axial}} + S_{hexágono} - S_{huec \ círculo} + S_{huec \ cilindro}$$

Donde:

$$S_{crest \ lateral} = 2 \text{ caras} \cdot 6 \text{ crestas} \cdot A_{crest \ lateral} = 12 \cdot (s \cdot H)$$

$$S_{cresta \ axial} = 2 \text{ caras} \cdot 6 \text{ crestas} \cdot A_{cresta_{axial}} = 12 \cdot \left(\frac{h \cdot l}{2}\right)$$

$$S_{hexágono} = 2 \text{ caras} \cdot A_{hexágono} = 2 \cdot \left(\frac{6 \cdot l \cdot \frac{d_{hex}}{2}}{2}\right)$$

$$S_{hueco_{círculo}} = 2 \text{ caras} \cdot A_{círculo} = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{d_{int}}{2}\right)^2$$

$$S_{hueco_{cilindro}} = 2\pi \cdot \left(\frac{d_{int}}{2}\right) \cdot H$$

Y el volumen de la partícula es:

$$V_p = V_{cresta} + V_{hexágono} - V_{círculo}$$

Donde:

$$V_{cresta} = 6 \text{ crestas} \cdot A_{cresta \ axial} \cdot H = 6 \cdot \left(\frac{h \cdot l}{2}\right) \cdot H$$

$$V_{hexágono} = A_{hexágono} \cdot H = \left(\frac{6 \cdot l \cdot \frac{d_{hex}}{2}}{2}\right) \cdot H$$

$$V_{círculo} = A_{círculo} \cdot H = \pi \cdot \left(\frac{d_{int}}{2}\right)^2 \cdot H$$

Sustituyendo los valores definidos en el apartado anterior, se obtiene:

$$S_p = 579,30 \text{ mm}^2 \Rightarrow 5,79 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$V_p = 540,34 \text{ mm}^3 \Rightarrow 5,40 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3$$

$$D_p = 5,60 \text{ mm} \Rightarrow 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

ANEXO II

Para poder usar el modelo cinético definido por Harris y Norman (H. Bartholomew & J. Farrauto, 2006), primero hay que adaptar la forma de sus parámetros a la requerida por *ASPEN Plus*, desarrollar su obtención e implementación es el objetivo de este anexo.

La cinética de Harris y Norman sigue la ecuación:

$$r = \frac{p_{O_2}^{0,5} \cdot P_{SO_2} \cdot (1 - \beta)}{(A + B \cdot p_{SO_2} + C \cdot p_{SO_3})^2}$$

Donde:

$$\beta = \frac{p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}} \quad \log K_p = \left(\frac{5080}{T}\right)^{-4,82}$$

$$\ln A = -6,80 + \frac{4960}{T} \quad \ln B = 10,32 - \frac{7350}{T}$$

$$\ln C = -7,58 + \frac{6370}{T}$$

5.1 Reescritura de los parámetros cinéticos de Harris y Norman

En *ASPEN Plus*, los parámetros que aparecen al definir una reacción de tipo Langmuir-Hinshelwood son:

$$r = \frac{[\text{kinetic factor}] \cdot [\text{driving force expression}]}{[\text{adsorption expression}]}$$

$$[\text{kinetic factor}] = k \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \cdot \exp\left[\left(\frac{-E}{R}\right) \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]$$

$$[\text{driving force expression}] = k_1 \prod_{i=1}^N C_i^{\alpha_i} - k_2 \prod_{j=1}^N C_j^{\beta_j}$$

$$[\text{adsorption term}] = \left[\sum_{i=1}^M K_i \left(\prod_{j=1}^N C_j^{\nu_j} \right) \right]^m$$

En este caso:

$$[\text{driving force expression}] = K_f [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c - K_b [SO_2]^d [O_2]^f [SO_3]^e$$

Donde, para una reacción reversible, $K_f [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c$ hace referencia a la reacción directa, y $K_b [SO_2]^d [O_2]^f [SO_3]^e$ hace referencia a la reacción inversa.

$$[\text{adsorption expression}] = (K_1 \cdot [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c + K_2 \cdot [SO_2]^d [O_2]^e [SO_3]^f + K_3 \cdot [SO_2]^g [O_2]^h [SO_3]^i)^2$$

Con todos los factores cinéticos (K_i) siguiendo la siguiente formula:

$$K_i = \exp A_i \cdot \exp\left(\frac{B_i}{T}\right) \cdot T^{C_i} \cdot \exp(D_i \cdot T)$$

5.1.1 Obtención del factor cinético o "kinetic factor"

No disponemos de datos para calcular el factor cinético, por lo tanto, *ASPEN Plus* nos recomienda que los valores correspondientes al factor pre-exponencial (k) y la energía de activación (E_a) sean:

$$k = 1; E_a = 0$$

5.1.2 Obtención de la expresión de la fuerza motriz o “driving force expression”

El término correspondiente a la fuerza motriz es:

$$[driving\ force\ expression] = p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} \cdot (1 - \beta)$$

Desarrollando, se obtiene:

$$\begin{aligned} [driving\ force\ expression] &= p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} \cdot (1 - \beta) = p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} - p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} \cdot \beta \\ &= p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} - \frac{p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} \cdot p_{SO_3}}{K_p \cdot p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5}} = p_{SO_2} \cdot p_{O_2}^{0,5} - \frac{p_{SO_3}}{K_p} \end{aligned}$$

Esto ha de escribirse de la forma:

$$[driving\ force\ expression] = K_f [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c - K_b [SO_2]^d [O_2]^f [SO_3]^e$$

De donde se deduce:

$$K_f = 1; K_b = \frac{1}{K_p}$$

$$a = 1; b = 0,5; c = 0; d = 0; f = 0; e = 1$$

Despejando:

$$K_f = 1 = \exp A_f \cdot \exp\left(\frac{B_f}{T}\right) \cdot T^{C_f} \cdot \exp(D_f \cdot T) \rightarrow A_f = 0; B_f = 0; C_f = 0; D_f = 0$$

$$K_b = \frac{1}{K_p} = \frac{1}{10^{\left(\frac{5080}{T}\right) \cdot (-4,82)}} = \exp A_b \cdot \exp\left(\frac{B_b}{T}\right) \cdot T^{C_b} \cdot \exp(D_b \cdot T) \rightarrow$$

$$\rightarrow A_b = -\ln(10) \cdot (-4,82) = 11,098; B_b = -\ln(10) \cdot 5080 = -11697,13227; C_b = 0; D_b = 0$$

5.1.2.1 Obtención de la expresión de la adsorción o “adsorption expression”

El término correspondiente a la adsorción sobre el catalizador es:

$$[adsorption\ expression] = (A + B \cdot p_{SO_2} + C \cdot p_{SO_3})^2$$

Esto ha de escribirse de la forma:

$$\begin{aligned} [adsorption\ expression] &= \\ &= (K_1 \cdot [SO_2]^a [O_2]^b [SO_3]^c + K_2 \cdot [SO_2]^d [O_2]^e [SO_3]^f + K_3 \cdot [SO_2]^g [O_2]^h [SO_3]^k)^2 \end{aligned}$$

Donde

$$K_1 = A; K_2 = B; K_3 = C$$

$$a = 0; b = 0; c = 0; d = 1; e = 0; f = 0; g = 0; h = 0; k = 1$$

De forma análoga a al apartado previo, los parámetros A_i , B_i , C_i y D_i que se obtienen para cada constante cinética son:

$$K_1 = \exp\left(-6,80 + \frac{4960}{T}\right) = \exp A_1 \cdot \exp\left(\frac{B_1}{T}\right) \cdot T^{C_1} \cdot \exp(D_1 \cdot T)$$

$$\rightarrow A_1 = -6,80; B_1 = 4960; C_1 = 0; D_1 = 0$$

$$K_2 = \exp\left(10,32 - \frac{7350}{T}\right) = \exp A_2 \cdot \exp\left(\frac{B_2}{T}\right) \cdot T^{C_2} \cdot \exp(D_2 \cdot T)$$

$$\rightarrow A_2 = 10,32; B_2 = -7350; C_2 = 0; D_2 = 0$$

$$K_3 = \exp\left(-7,58 + \frac{6370}{T}\right) = \exp A_3 \cdot \exp\left(\frac{B_3}{T}\right) \cdot T^{C_3} \cdot \exp(D_3 \cdot T)$$

$$\rightarrow A_3 = -7,58; B_3 = 6370; C_3 = 0; D_3 = 0$$

5.2 Introducción de la cinética en *ASPEN Plus*

Para introducir la cinética, en primer lugar, creamos en *ASPEN Plus* una nueva reacción del tipo General. Esta reacción es la que se implementará en cada uno de los reactores de la simulación, pero solo es necesario declararla una vez.

Una vez creada la reacción, en la pestaña de configuración se introduce la estequiometría de la reacción de oxidación, recogida en la ecuación (1-2). También se indica que el tipo de la reacción es en concreto General-Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (G-LHHW) y que la reacción es reversible.

En la pestaña correspondiente a la cinética hay dos apartados, uno correspondiente al factor cinético y otro a la fuerza motriz. En el del factor cinético se introducen los valores de k y E_a , además de indicar las unidades de k_1 (kmol/kg·s en nuestro caso). En el apartado de la fuerza motriz indicamos la fase en la que se da la reacción (vapor), la base y las unidades de la concentración (presión parcial y atmósferas (atm)) y la base de la velocidad de reacción (en masa de catalizador (cat (wt))). Dentro de este apartado se encuentra un acceso a la interfaz para introducir la expresión de la fuerza motriz. En esta interfaz primero se indica que se va a especificar la velocidad de reacción directa e inversa, y posteriormente se introducen los exponentes de concentración y los coeficientes para la fuerza motriz como se indica en las figuras siguientes.

Donde los coeficientes son los valores a , b , c , d , e y f , y los coeficientes son A_f , B_f , C_f y D_f para la reacción directa y A_b , B_b , C_b y D_b para la reacción inversa.

Concentration exponents

Specify parameters for **Forward** reaction rate

Reactants	Exponent	Products	Exponent
SO2	1	SO3	0
O2	0,5		

Coefficients for driving force constant

A: B: C: D:

Figura 5-1. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción directa para Harris y Norman.

Concentration exponents

Specify parameters for **Reverse** reaction rate

Reactants	Exponent	Products	Exponent
SO2	0	SO3	1
O2	0		

Coefficients for driving force constant

A: B: C: D:

Figura 5-2. Como se introducen las variables correspondientes a la reacción inversa para Harris y Norman

Los términos correspondientes a la expresión de la adsorción se introducen en la pestaña llamada GLHHW Adsorption, donde hay que indicar los valores de los exponentes de absorción (en nuestro caso su valor es 2), de concentración (a, b, c...) y las constantes de absorción (K_1 , K_2 y K_3) como se muestra en las siguientes figuras.

Las constantes de adsorción hay que introducirlas una a una, declarándolas primero y asignándoles los valores correspondientes a cada una después.

GLHHW adsorption parameters

GLHHW No 1 Adsorption exponent

Concentration exponents

Component	Term no. 1	Term no. 2	Term no. 3	Term no. 4
SO2	0	1	0	
SO3	0	0	1	
O2	0	0	0	

Ads.={K1 + K2*[SO2] + K3*[SO3]}^2

Figura 5-3. Como se introducen los exponentes de adsorción y concentración para Harris y Norman.

Adsorption constants

Term No 1

A: B: C: D:

$K1=0,00111*\exp(4962/T)$

Adsorption constants

Term No 2

A: B: C: D:

$K2=3,03E+04*\exp(-7350/T)$

Adsorption constants

Term No 3

A: B: C: D:

$K3=0,000511*\exp(6370/T)$

Figura 5-4. Como se introducen los valores de las constantes de adsorción para Harris y Norman.

Bibliografía

- A. Kiss, A., S. Bildea, C., & Grievink, J. (2010). Dynamic modeling and process optimization of an industrial sulfuric acid plant. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 241-249. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.023>.
- AS ENERGY GLOBAL, LLC. (2022). *AS ENERGY*. Retrieved from Ceramic Intalox Saddles: <https://asenergi.com/en/products/ceramic-saddles-intalox.html>
- ASPEN Technology. (2022). *ASPEN Plus*. Retrieved from <https://www.aspentech.com/en/products/engineering/aspens-plus>
- Chernier, P. (2002). *Survey of industrial Chemistry* (Tercera. ed.). New York: Springer Science+Business Media. doi:10.1007/978-1-4615-0603-4
- DKL Engineering, Inc. (2003). *Sulphuric Acid on the Web: Knowledge for the Sulphuric Acid Industry*. Retrieved 2022, from Contact Section - Catalysts - Monsanto Enviro-Chem Systems: http://www.sulphuric-acid.com/techmanual/Contact/contact_catalysts_mecs.htm
- G. Davenport, W., & J. King, M. (2006). *Sulfuric Acid Manufacture. Analysis, Control and Optimization*. Elsevier.
- G. Davenport, W., J. King, M., Rogers, B., & Weissenberger, A. (2006). Sulphuric Acid Manufacture. In R. Jones (Ed.), *Southern African Pyrometallurgy*. Retrieved 2022, from https://www.saimm.co.za/Conferences/Pyro2006/001_Davenport.pdf
- H. Bartholomew, C., & J. Farrauto, R. (2006). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. (Second Edition ed.). John Wiley & Sons, Inc.
- J. Brown, K., Kalata, W., & J. Schick, R. (2013). *2nd International Symposium on Innovation and Technology in the Phosphate Industry*. Wheaton: ELSEVIER.
- Kast, W. (1964). Gesetzmäßigkeiten des Druckverlustes in Füllkörpersäulen. *Chemie Ingenieur Technik*(36 (5)), 464-468. doi:10.1002/cite.330360509
- Ministerios de Medio Ambiente y de Sanidad y Consumo. (2022). *Real Decreto 1073/2002, de 18 de octubre, sobre evaluación y gestión de la calidad del aire ambiente en relación con el dióxido de azufre, dióxido de nitrógeno, óxidos de nitrógeno, partículas, plomo, benceno y monóxido de carbono*. «BOE» núm. 260, de 30 de octubre de 2002, Agencia Estatal Boletín del Estado, Ministerio de la Presidencia. Retrieved junio 2022, from <https://www.boe.es/buscar/doc.php?id=BOE-A-2002-20933>
- Müller, H. (2012). Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Vol. 35). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. doi:10.1002/14356007.a25_635
- Muller, H. (2012). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Vol. 35. Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide). Frankfurt/Main, Federal Republic of Germany. doi:https://doi.org/10.1002/14356007.a25_635
- Pingxian Hualian Chemical Ceramic Co. (n.d.). *Sulfuric Acid Catalyst (Vanadium Pentoxide)*. Retrieved April 2022, from <http://sino-catalysts.com/2-11-vanadium-pentoxide-catalyst/>
- R. Felthouse, T., P. DiGiovanni, M., R. Home, J., & A. Richardson, S. (Fall/Winter 2011). Improving sulfuric acid plant performance with MECS' new GEAR catalyst. *Sulfuric Acid Today*. Retrieved 2022, from https://eessentct.com/fileadmin/user_upload/Editor/CleanTechnologies/documents/94-_DuPont-ARTICLE-2011-Sulfuric-Acid-Today-MECS-GEAR.pdf
- Rautenbach, C. (2009). *Modelling of flow through porous packing elements of a CO2 absorption tower*. Thesis, Stellenbosch University, Department of Mathematical Sciences, Matieland, South Africa. Retrieved 2022
- Reza Zaker, M., Fauteux-Lefebvre, C., & Thibault, J. (2021). Modelling and Multi-Objective Optimization of the Sulphur Dioxide Oxidation Process. *Processes*, 9(1072). doi:10.3390/pr9061072