

Universidad de Matanzas
Sede “Camilo Cienfuegos”
Facultad de Ciencias Técnicas
Departamento de Química



Trabajo de Diploma

Trabajo de Diploma en opción al título de Ingeniero Química

TÍTULO: *Evaluación de la influencia de la temperatura en la etapa de conversión catalítica de la UEB Rayonitro*

Autor:

Agustín Benítez Martínez

Tutores:

Dr. C. Agustín Benítez Hernández

Ing. Pavel Ramos Fundora

Consultante:

Dr. C. Yamilé Martínez Ochoa

Matanzas, Cuba
Diciembre, 2022

DECLARACIÓN DE AUTORIDAD

Yo, Agustín Benítez Martínez, declaro que soy el único autor de este trabajo de diploma y lo pongo a la disposición de la UEB Rayonitro de Matanzas y de la Universidad de Matanzas, para hacer uso del mismo con el objetivo y finalidad que se estime conveniente, siempre que se respeten mis derechos como autor.

Agustín Benítez Martínez

NOTA DE ACEPTACIÓN

_____ **Presidente del tribunal**

_____ **Miembro del tribunal**

_____ **Miembro del tribunal**

“No se puede vivir sin amor...

Yo creo que el oxígeno es más importante”

Sheldon Cooper

DEDICATORIA

A mis padres y abuelos, mis mayores amores

La razón por la que estoy presentando este trabajo

Mi razón de ser

AGRADECIMIENTOS

- A mis padres por haberme dado la vida y una buena razón para vivirla, por la educación y los valores, por amarme incondicionalmente, por siempre apoyarme, creer en mí y por serlo todo para mí.
- A mis abuelas por ese imprescindible amor de abuelas, por el consentimiento y el cuidado, por ayudarme y apoyarme en todo momento.
- A mi abuelo por todo el cariño, los consejos y las alegrías que me diste en vida, por cuidarme desde arriba ahora que ya no estás.
- A mi novia Ale, mi tormento favorito, por cuidarme, por quererme, por las risas, por tus locuras, por ayudarme en mis peores momentos, por todos los momentos bonitos a tu lado, por tu arte en la cocina, en fin, gracias por tu amor incondicional.
- A mis suegros Carmen y Huberto, por los consejos, por la atención, por la preocupación, por ayudarme en todo momento y por quererme como a un hijo más.
- A toda mi familia en general por el amor y la preocupación.
- A mi tutor Pavel por confiar en mí, por la paciencia, por ir con Argentina y por la ayuda que me brindó para la realización de esta investigación.
- A mis amigos: la Prima Jerez por tener súper ideas de la muerte, Hectico por ser un ejemplo de superación, Eduardo por ser ejemplo de persistencia, Dailys por sus empanadas, Fernanda por las risas con sus despistes, Jonathan, por los almuerzos de Mayelin, el Médico, por ser el Médico, Lacho por las charlas de fútbol. Gracias a todos por tan bellos momentos compartidos. Amistades para muchos años
- A MamiLourdes por brindarnos un lugar donde estudiar hasta las tantas y sobre todo por ese amor incondicional hacia nosotros, por querernos como una madre,
- A mis compañeros de grupo, nunca los voy a olvidar.
- A mis profesores a los cuales respeto y admiro, de algunos no solo me llevo sus enseñanzas, también su amistad.
- A todas las personas que me ayudaron de una forma u otra.

A todos,
Muchas Gracias.

RESUMEN

La presente investigación se realiza en la planta de producción de ácido sulfúrico UEB Rayonitro situada en la provincia de Matanzas, con el objetivo de evaluar la influencia de la temperatura en la etapa conversión catalítica de una planta de ácido sulfúrico y la repercusión sobre la producción y las emisiones de dióxido de azufre. Para esto se obtiene un modelo de simulación de los principales equipos de la planta con el simulador global MATLAB que representa adecuadamente el proceso en estudio con errores menores a un 10% con respecto al caso base y con respuestas lógicas ante los cambios de variables. A partir de dicho modelo se efectúa un estudio de caso en el convertidor modificando la temperatura de la corriente de gases de alimentación. Se obtiene que una disminución hasta 380 °C de temperatura de entrada a cada masa, disminuye en un 88,97 % las emisiones de dióxido de azufre y un incremento de 17,73 kg/h de producción de trióxido de azufre.

ABSTRACT

The present research is carried out in the sulfuric acid production plant UEB Rayonitro located in the province of Matanzas, with the objective of evaluating the influence of temperature in the catalytic conversion stage of a sulfuric acid plant and the repercussion on the production and emissions of sulfur dioxide. For this purpose, a simulation model of the main equipment of the plant is obtained with the MATLAB global simulator, which adequately represents the process under study with errors of less than 10% with respect to the base case and with logical responses to changes in variables. Based on this model, a case study is carried out on the converter by modifying the temperature of the feed gas stream. It is obtained that a decrease up to 380 °C of inlet temperature to each mass, decreases in 88.97 % the sulfur dioxide emissions and an increase of 17.73 kg/h of sulfur trioxide production.

ÍNDICE

Introducción.....	1
Capítulo 1: Análisis Bibliográfico.....	4
1.1 Azufre	4
1.1.1 Propiedades del azufre	4
1.1.2 Usos del azufre	4
1.1.3 Riesgos a la exposición del azufre	5
1.2 Ácido Sulfúrico.....	5
1.2.1 Propiedades del ácido sulfúrico	5
1.2.2 Métodos de obtención del ácido sulfúrico.....	6
1.2.3 Conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre	7
1.2.4 Aplicaciones del ácido sulfúrico	8
1.2.5 Riesgos a la exposición del ácido sulfúrico	9
1.3 Simulación de procesos químicos.....	10
1.3.1 Tipos de Simulación.....	11
1.3.2 Simuladores de procesos	13
1.3.3 Simuladores globales u orientados a ecuaciones.....	14
1.3.4 MATLAB.....	17
1.3.5 Aplicaciones de la simulación en ácido sulfúrico	18
Conclusiones parciales.....	19
Capítulo 2: Materiales y Métodos	20
2.1 Caracterización tecnológica del proceso.....	20
2.1.1 Descripción del proceso tecnológico.....	20

2.2. Metodologías para la obtención y validación del modelo de simulación	22
2.2.1 Obtención del modelo de simulación	22
2.2.2 Descripción de los balances por equipos.....	26
2.2.3 Creación de funciones en MATLAB	38
2.3.4 Implementación de los balances en MATLAB	40
2.3 Validación del modelo de simulación.....	42
2.4 Evaluación del proceso de conversión de dióxido de azufre en el convertidor	43
Conclusiones parciales.....	43
Capítulo 3: Análisis de Resultados	45
3.1 Resultados del modelo de simulación.....	45
3.2 Validación del modelo de simulación a través del ajuste del caso base	48
3.3 Análisis de sensibilidad del modelo de simulación de la planta de producción de ácido sulfúrico.....	50
3.4 Evaluación del proceso de conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre en el convertidor	55
Conclusiones parciales.....	64
Conclusiones.....	66
Recomendaciones	67
Referencias Bibliográficas.....	68
Anexos.....	72

INTRODUCCIÓN

El medio ambiente, es la totalidad de espacios biológicos de la tierra junto con los seres vivos que los habitan. Estos entornos, se conforman por todos los componentes existentes en los espacios vitales, incluyendo elementos naturales, artificiales, seres vivos e incluso variables intangibles, como los conceptos sociales y culturales. El medio ambiente por su cuenta, suele mantenerse en equilibrio. Sin embargo, la enorme penetración humana, producto de los avances tecnológicos que se han presentado sobre todo en los últimos dos siglos, ha hecho que se presente un desbalance capaz de generar graves consecuencias.(Buell *et al.*, 2011)

Dentro de los problemas ambientales a que están expuestos los ecosistemas, agudizados a partir de la mitad del siglo pasado, se puede mencionar la contaminación atmosférica que contribuye a la disminución de la capacidad asimiladora y regeneradora de la naturaleza.

Dentro de la industria química inorgánica, los procesos de fabricación del ácido sulfúrico (H₂SO₄) son de los más peligrosos debido a su contribución en la contaminación atmosférica, especialmente en lo que se refiere a los óxidos de azufre (SO_x), es decir, dióxido de azufre (SO₂) y trióxido de azufre (SO₃).

El dióxido y el trióxido de azufre (SO₂ y SO₃ respectivamente) son óxidos presentes en la atmósfera. La principal fuente antropogénica de estos óxidos es la combustión de carburantes fósiles ricos en azufre

Varias especies de animales, incluyendo el hombre, son vulnerables al dióxido de azufre. El anhídrido sulfuroso al ser inhalado se hidrata con la humedad de las mucosas constituyendo un riesgo para la salud de las personas y otras especies animales al producir constricción bronquial. Este contaminante puede producir, incluso a grandes distancias del foco emisor, efectos adversos sobre la salud (tales como irritación e inflamación del sistema respiratorio, afecciones e insuficiencias pulmonares, alteración del metabolismo de las proteínas, dolor de cabeza o ansiedad), sobre la biodiversidad, los suelos y los ecosistemas acuáticos y forestales (puede ocasionar daños a la vegetación, degradación de la clorofila, reducción de la fotosíntesis y la consiguiente pérdida de especies) e incluso sobre las edificaciones, a

través de procesos de acidificación, pues una vez emitido, reacciona con el vapor de agua y con otros elementos presentes en la atmósfera, de modo que su oxidación en el aire da lugar a la formación de ácido sulfúrico. (Zhang *et al.*, 2020)

Existen leyes y normativas nacionales y locales relativas a las emisiones de SO_x (SO₂ + SO₃), así como normas a nivel industrial que se aplican a muchas industrias, como la generación de energía con combustibles fósiles, las grandes instalaciones de combustión (GIC), el hierro y el acero, el cemento y la cal, el vidrio, etc. En Europa, estos documentos de referencia sobre las mejores técnicas disponibles exigen valores límite de emisión de hasta 30 mg/Nm³ e índices de reducción del SO₂ de entre el 50 y el 98 %.

La planta de producción de ácido sulfúrico UEB Rayonitro se ubica en el litoral norte occidental de la provincia de Matanzas. En el área más cercana a la planta se encuentra un pequeño grupo poblacional conformado por algunas decenas de viviendas familiares, fundamentalmente de personal vinculado a la fábrica, al suroeste se extiende la ciudad cabecera de la provincia.

La franja litoral en que se ubica la empresa, constituye una zona industrial en la que hay presente otros procesos químicos que contribuyen a la agresividad de la atmósfera que se incrementa por su condición de atmósfera marina, y que resulta más peligrosa por la cercanía de un núcleo poblacional y una amplia zona de la ciudad cabecera de la provincia. (Cruz, 2005)

Por tal motivo se plantea el siguiente **problema** de investigación: ¿Será factible el incremento de la conversión de dióxido de azufre y por ende la reducción de las emisiones de este compuesto a partir de la modificación de la temperatura de los gases de entrada al convertidor?

Con el propósito de resolver el problema anterior se establece la siguiente **hipótesis**: Si se modifica la temperatura de los gases de entrada al convertidor se logra el incremento de la conversión de dióxido de azufre, una reducción de las emisiones de este compuesto y el aumento de la producción de trióxido de azufre

Por lo que el **objetivo general** de este trabajo es: Evaluar la influencia de la temperatura en la etapa conversión catalítica de una planta de ácido sulfúrico.

Los **objetivos específicos** se enumeran a continuación:

1. Obtener un modelo matemático de la planta de producción de ácido sulfúrico a partir del software MATLAB.
2. Validar el modelo matemático con datos del proceso bajo las mismas condiciones de operación.
3. Determinar la influencia de la temperatura de entrada de los gases al convertidor sobre la conversión de dióxido de azufre en cada masa catalítica.

CAPITULO I: Análisis Bibliográfico

En este capítulo se abordan diferentes temáticas sobre la simulación y el análisis de emisiones de gases en el proceso de producción de ácido sulfúrico a partir de lo reportado en la literatura especializada con el fin de definir las metodologías para el desarrollo del presente trabajo.

1.1 Azufre

El azufre es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, se encuentra en grandes cantidades combinado en forma de sulfuros y de sulfatos. En forma nativa se encuentra en las cercanías de aguas termales, zonas volcánicas y en minas de cinabrio, galena, esfalerita y estibina. También está presente, en pequeñas cantidades, en combustibles fósiles (carbón y petróleo).

1.1.1 Propiedades del azufre

El azufre es un elemento químico de número atómico 16 y símbolo S. Es un no metal abundante e insípido. Es un elemento químico esencial para todos los organismos y necesario para muchos aminoácidos y por consiguiente también para las proteínas. (Meyer, 1976)

Este no metal tiene un color amarillo, es blando, frágil, ligero, desprende un olor característico a huevo podrido al mezclarse con hidrógeno y arde con llama de color azul desprendiendo dióxido de azufre. Es insoluble en agua pero se disuelve en disulfuro de carbono. (Tabatabai y Properties, 1983)

1.1.2 Usos del azufre

El azufre se usa en multitud de procesos industriales como la producción de ácido sulfúrico para baterías, la fabricación de pólvora y el vulcanizado del caucho. El azufre tiene usos como fungicida y en la manufactura de fertilizantes fosfatados. Los sulfitos se usan para blanquear el papel y en cerillas. El tiosulfato de sodio o amonio se emplea en la industria fotográfica como fijador ya que disuelve el bromuro de plata; y el sulfato de magnesio (sal

Epsom) tiene usos diversos como laxante, exfoliante, o suplemento nutritivo para plantas. (Boyd, 2016)

1.1.3 Riesgos a la exposición del azufre

El disulfuro de carbono, el sulfuro de hidrógeno (sulfhídrico), y el dióxido de azufre deben manejarse con precaución. El sulfhídrico y algunos de sus derivados, los mercaptanos, son bastante tóxicos (más que cianuro). Aunque muy maloliente incluso en concentraciones bajas, cuando la concentración se incrementa el sentido del olfato rápidamente se satura o se narcotiza desapareciendo el olor, por lo que a las víctimas potenciales de la exposición les puede pasar desapercibida su presencia en el aire hasta que se manifiestan sus efectos, posiblemente mortales. El dióxido de azufre reacciona con el agua atmosférica para producir la lluvia ácida. Irrita las mucosidades y los ojos y provoca tos al ser inhalado. Los vapores del ácido sulfúrico pueden provocar hemorragias en los pulmones, llenándolos de sangre con la consiguientemente asfixia.

1.2 Ácido Sulfúrico

El ácido sulfúrico se presenta como un líquido aceitoso y viscoso, transparente o ligeramente amarillo y, en función de su concentración, con un olor bastante particular. Y es que los compuestos de azufre suelen emitir un inconfundible hedor a huevos podridos, asociado también a los volcanes. Es soluble en agua y tiene un gran efecto deshidratante, por lo que puede utilizarse para el secado de gases y líquidos. Además, es un potente agente oxidante y, a altas temperaturas, reacciona con muchos metales.

1.2.1 Propiedades del ácido sulfúrico

La molécula del ácido sulfúrico se compone de hidrógeno, oxígeno y azufre, dispuestos de manera piramidal con el azufre ubicado en el centro y el oxígeno en los vértices. Se lo conoce como ácido tetraoxosulfúrico, tetraoxosulfato (VI) de hidrógeno, aceite de vitriolo, licor de vitriolo o espíritu de vitriolo. (Al-Hassan y Hill, 1986)

Según los datos plasmados por Elvers (1991), su punto de ebullición es 290°C para un 100% de pureza y de 310 a 335°C para un 98% de pureza. Mientras su punto de fusión es de 10°C para un 100% de pureza y 3°C para un 98%.

El ácido sulfúrico diluido actúa como un ácido dibásico. El ácido sulfúrico concentrado y caliente es una sustancia altamente oxidante y ataca metales preciosos, Yan et al. (2021). En este mismo estado reacciona con carbono, fósforo y azufre produciendo dióxido de azufre (SO₂); además descompone las sales de muchos otros ácidos, como lo demuestran los estudios de Battsengel et al. (2018) y Gagol et al. (2020), lo cual representa una oportunidad industrial en diversos campos como en la producción de sulfato de sodio (Na₂SO₄) y cloruro de Hidrógeno (HCl) a partir del cloruro de sodio (NaCl), la descomposición de sulfitos a dióxido de azufre y la descomposición de fosfatos de calcio naturales (Ca₃(PO₄)₂) hasta ácido fosfórico (H₃PO₄) y sulfato de calcio (CaSO₄).

1.2.2 Métodos de obtención del ácido sulfúrico

La obtención del ácido sulfúrico se realiza a partir del SO₂, éste se oxida a SO₃ y luego se obtiene ácido sulfúrico por reacción con el agua. En la actualidad hay dos variantes para la obtención del trióxido de azufre (proceso lento), denominadas el método de contacto y el método de las cámaras de plomo. El primero es más caro pero produce ácido sulfúrico muy concentrado (95%) y de elevada pureza. El segundo es más económico, tiene mayor capacidad de producción, pero el ácido sulfúrico obtenido es de menor concentración (70%) y de menor pureza.

En ambos métodos, se parte del dióxido de azufre previamente obtenido (a partir de la tostación de la pirita) y se oxida a trióxido de azufre utilizando un catalizador. El método de contacto necesita un trióxido de azufre muy puro para no envenenar el catalizador que suele ser arsénico u óxido de hierro, y es por esta razón por lo que resulta más caro. (King *et al.*, 2013)

La tostación de piritas tiene como fin llegar a la obtención de SO₂ gaseoso teniendo presencia de ceniza de óxido de hierro con una reacción exotérmica considerable, menciona Toubri *et al.* (2022) que los minerales de pirita se tuestan en lechos fluidizados, los gases de los tostadores pueden contener polvo, partículas no quemadas, etc. y, por lo tanto, se limpian con ciclones, filtros de mangas y precipitadores electrostáticos. La temperatura del gas limpio se lleva a la temperatura requerida para la conversión de SO₂ en SO₃ por medio de calentadores auxiliares o intercambiando calor con gases calientes (producidos después

de la conversión). Se inyecta aire según sea necesario para controlar la temperatura del gas de proceso y mantener la relación SO_2/O_2 para una conversión satisfactoria.

El proceso de contacto simple se suele utilizar cuando el contenido de SO_2 en la corriente de entrada es del 6 al 10%; por lo que en las nuevas plantas, la eficiencia de conversión es de aproximadamente el 98,5% como promedio diario y se puede mejorar al 99,1% mediante un buen diseño y el uso de un catalizador especialmente adaptado. En las plantas de absorción de conversión simple existentes, es difícil obtener una conversión superior al 98,0%; sin embargo, en algunas plantas existentes se puede lograr una eficiencia de conversión del 98,5% con una gran carga de catalizador en la última pasada y operando a la temperatura más baja posible de 410 a 415°C. (Boucheikhchoukh *et al.*, 2020)

El proceso de contacto doble es un proceso de tres pasos que produce ácido sulfúrico y vapor a partir del aire, azufre fundido y agua. El proceso consta de tres secciones, que son la sección de preparación de la alimentación, la sección del reactor y la sección del absorbedor Mounaam, Chhiti, *et al.* (2020). En la sección de preparación, la alimentación de azufre fundido se quema con aire seco en el quemador de azufre.

En Huelva, antes de la reconversión minera, se producía ácido sulfúrico exclusivamente vía tostación de pirita; después se ha sustituido toda la producción por una planta de tostación de azufre y otra de recuperación de los gases procedentes de la fundición de cobre. Aquí se han usado los dos tipos de hornos de tostación de pirita: los de pisos que fueron la primera generación y después los de lecho fluido con la doble absorción, lo cual ha repercutido en una gran mejora ambiental, tanto en la calidad del aire y efluentes líquidos, como de aspecto general de la zona al eliminarse las cenizas rojas de óxido de hierro procedentes de la tostación de la pirita que afeaban toda la zona. (Gázquez *et al.*, 2021)

1.2.3 Conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre

La formación de SO_3 a partir de SO_2 y O_2 puede ser catalizada por el óxido de hierro de las cenizas volantes de una caldera de carbón. La cantidad de SO_3 producida depende del contenido de óxido de hierro de las cenizas volantes y de la concentración de oxígeno de la corriente de gas. El carbono en las cenizas volantes reduce significativamente la formación de SO_3 . La eliminación del SO_2 de una corriente de gas por el CaO y el MgO se ve reforzada por la conversión catalítica del SO_2 en SO_3 , ya que estos óxidos capturan el SO_3

más fácilmente que el SO_2 . La formación de SO_3 y su eliminación de la corriente de gas dependen de la temperatura de reacción, la concentración de oxígeno de la corriente de gas y el caudal del gas. (Marier y Dibbs, 1974)

Los catalizadores de vanadio usados para la producción de ácido sulfúrico pueden utilizarse como fuente secundaria de vanadio. Romanovskaia *et al.* (2021) estudió la extracción de vanadio utilizando la lixiviación en dos etapas (ácida y reductora) de los catalizadores de vanadio gastados con la posterior oxidación de las soluciones de lixiviación. Investigó sistemáticamente los factores temperatura de lixiviación e hidrólisis, concentración de reactivos de lixiviación (H_2SO_4 , Na_2SO_3) y oxidación ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), relación sólido/líquido, parámetros de mezcla y tiempo de lixiviación y termohidrólisis. El rendimiento de la lixiviación de vanadio tras una recuperación en dos etapas fue del 98% en peso tras la lixiviación ácida con tratamiento ultrasónico durante 5 min a temperatura ambiente, seguida de la lixiviación reductora en una solución de 0,01 Mol/L de Na_2SO_3 durante 15 min a temperatura ambiente. El mayor rendimiento de extracción de vanadio a partir de las soluciones de lixiviación fue del 98 % en peso, obtenido mediante la oxidación de las soluciones de lixiviación en un 30 % en peso.

1.2.4 Aplicaciones del ácido sulfúrico

Debido a su capacidad corrosiva, este compuesto químico se usa sobre todo a nivel industrial. No suele estar presente en productos domésticos, salvo en muy pequeña cantidad en algún desatascador u otro limpiador fuerte. No obstante, se puede encontrar este compuesto en diferentes elementos de uso cotidiano, aunque no sea directamente. (King *et al.*, 2013)

Los fertilizantes que contienen fosfato se elaboran principalmente con ácido sulfúrico, produciendo el ácido fosfórico, que es mucho más seguro de manipular. Otro fertilizante que se utiliza de forma, es el sulfato de amonio, también elaborado con ácido sulfúrico. (Sippola *et al.*, 2014)

Las baterías de los carros son capaces de producir energía gracias a la reacción química creada entre el plomo y el ácido sulfúrico. Algunas baterías recargables también pueden contener ácido sulfúrico, aunque acompañado por otros compuestos que ayudan a revertir

la reacción, haciendo que la batería no se estropee y pueda volver a cargarse. (Rioyo *et al.*, 2022)

El ácido sulfúrico se usa de forma habitual para el proceso de refinación del petróleo, ya que el petróleo tal cual necesita un ácido como catalizador.

Según Demol *et al.* (2019) el horneado de ácido sulfúrico históricamente ha sido, y también es actualmente, uno de los principales procesos utilizados en la descomposición química de la estructura del mineral para liberar los elementos constituyentes, en el procesamiento de concentrados de minerales de tierras raras. Las tierras raras son fundamentales para numerosos materiales y aplicaciones que sustentan la civilización moderna.

En el estudio realizado por Thawornchaisit *et al.* (2019), evaluaron los efectos de la concentración de ácido, la relación entre el volumen de ácido y la cantidad de lodo. Confirmaron que la eficiencia de la lixiviación del cobre puede alcanzar el 97,0% con valores óptimos ácido sulfúrico.

Chaijareenont *et al.* (2018) evaluó los efectos del ácido sulfúrico en la unión entre la polieteretercetona (PEEK) y un compuesto de resina. Se sugirió que el grabado con ácido sulfúrico al 90 y 98 % era la concentración óptima para mejorar la adhesión entre el PEEK y el compuesto de resina con fines odontológicos.

1.2.5 Riesgos a la exposición del ácido sulfúrico

Las principales vías de exposición son la inhalación, contacto con la piel y contacto visual. Estas pueden ocasionar dolor, enrojecimiento, quemaduras, ampollas, irritación severa de la nariz y la garganta, incluida la ceguera. Puede causar una acumulación de líquido en los pulmones que pone en peligro la vida (edema pulmonar). (King *et al.*, 2013)

Basándose en estudios epidemiológicos, un grupo de trabajo del Centro Internacional de Investigaciones sobre el cáncer pudo determinar que las nieblas de ácidos inorgánicos fuertes que contienen ácido sulfúrico son carcinógenas para el ser humano, aunque el ácido sulfúrico en sí no lo sea. Los estudios acumulados indican que existe una relación entre la exposición laboral crónica a las nieblas de ácido sulfúrico y un mayor riesgo de cáncer de laringe. La exposición aguda e involuntaria a las nieblas de ácido sulfúrico puede causar daños corrosivos en los tejidos, dependiendo de la vía de exposición. La revisión de Yang

et al. (2019) muestra la toxicidad y carcinogenicidad de las nieblas de ácido sulfúrico en comparación con otras nieblas de ácidos inorgánicos fuertes. También examina las rutas y la duración de la exposición (a corto plazo, prolongada y a largo plazo)

Uno de los residuos más peligrosos es el vanadio, el cual es utilizado como catalizador en la producción de ácido sulfúrico. El catalizador gastado se considera un residuo peligroso debido a la presencia de pentóxido de vanadio, que es la forma más tóxica del vanadio. Por ello, actualmente, estos residuos son incinerados. Por lo tanto, la eliminación de vanadio de los catalizadores se justifica desde el punto de vista medioambiental y económico. (Mangini *et al.*, 2020)

Wang *et al.* (2022) ha utilizado por primera vez una combinación de ozono (O₃) y ultrasonidos (US) para decolorar ácido sulfúrico concentrado negro con alto contenido orgánico. Bajo las condiciones optimizadas se obtiene un producto de ácido sulfúrico que cumple los requisitos de los productos de primera clase en las normas nacionales, con un grado de decoloración del 74,07%, una transparencia de 70 mm y una fracción de masa del 98,04.

1.3 Simulación de procesos químicos

La simulación es una herramienta empleada para evaluar procesos mediante la representación a través de modelos matemáticos. Permite obtener información sobre el comportamiento esperado del proceso, lo que facilita la toma de decisiones bajo condiciones de riesgo e incertidumbres. Para la resolución de estos modelos, se dispone de poderosos programas informáticos y simuladores interactivos, con entornos amigables e interfases accesibles, que son usados ampliamente en la industria y también a nivel académico.

La importancia del uso de los software radica en que se puede simular la estructura de sistemas complejos del mundo real, con la finalidad de comprender el comportamiento del sistema o evaluar nuevas estrategias, manipulando diferentes variables, tanto de diseño como de operación, dentro de los límites impuestos por un cierto criterio o un conjunto de ellos, para el funcionamiento del sistema. (Vega, 2018)

En la actualidad el uso de los simuladores a nivel industrial y académico ocupa un papel cada vez más preponderante en el análisis de los procesos, ya sea en etapas de pre-factibilidad como en la etapa operativa de los procesos. La simulación de procesos permite, principalmente, por medio de relaciones termodinámicas básicas de ingeniería, tales como equilibrio químico y de fases y balances de materia y energía, predecir el comportamiento de un proceso. A nivel comercial existe una gran variedad de simuladores para las industrias de procesos químicos. Los simuladores más desarrollados corresponden a la industria del petróleo y gas, mientras que para la simulación de procesos con corrientes sólidas, se presentan ciertas complicaciones que no se observan en aquellas que involucran corrientes líquidas o gaseosas. Esto se debe, fundamentalmente, a la complejidad característica de los procesos en los que intervienen especies sólidas. (Zapata *et al.*, 2015)

1.3.1 Tipos de Simulación

Las herramientas de simulación pueden clasificarse según diversos criterios, según el tipo de procesos (lote o continuo), si involucra el tiempo (estacionario o dinámico -incluye a los equipos lote), si maneja variables estocásticas o determinísticas, variables cuantitativas o cualitativas, etc. (Scenna *et al.*, 2015)

- **Simulación cualitativa y cuantitativa**

La simulación cualitativa tiene por objeto principalmente el estudio de las relaciones causales y las tendencias temporales cualitativas de un sistema, como así también la propagación de perturbaciones a través de un proceso dado. El valor cualitativo de una variable, a diferencia del valor numérico (cuantitativo), se refiere a su signo; ya sea absoluto, o bien con relación a un valor dado o de referencia. Por lo que en general se trabaja con valores tales como (+, -, 0). Son varios los campos de aplicación de la simulación cualitativa, como es el análisis de tendencias, supervisión y diagnosis de fallas, análisis e interpretación de alarmas, control estadístico de procesos, etc.

La simulación cuantitativa, en cambio, es aquella que describe numéricamente el comportamiento de un proceso, a través de un modelo matemático del mismo. Para ello se procede a la resolución de los balances de materia, energía y cantidad de movimiento, junto a las ecuaciones de restricción que imponen aspectos funcionales y operacionales del

sistema. La simulación cuantitativa abarca principalmente la simulación en estado estacionario y la simulación en estado dinámico.

- **Simulación estacionaria y dinámica.**

La simulación en estado estacionario implica resolver los balances de un sistema no involucrando la variable temporal, por lo que el sistema de ecuaciones debe reflejar en el modelo las variaciones de las variables de interés con las coordenadas espaciales (modelos de parámetros distribuidos). Para esto se utiliza un sistema de ecuaciones diferenciales de derivadas parciales (según el número de coordenadas espaciales consideradas). Por lo general, en simuladores comerciales (no específicos) se utilizan modelos de parámetros concentrados.

La simulación dinámica plantea los balances en su dependencia con el tiempo, ya sea para representar el comportamiento de equipos lote, o bien para analizar la evolución que se manifiesta en el transiente entre dos estados estacionarios para un equipo o una planta completa. En este caso, el modelo matemático se constituye por un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias cuya variable diferencial es el tiempo, en el caso de modelos de parámetros concentrados. En caso contrario, se resuelve un sistema de ecuaciones diferenciales de derivadas parciales, abarcando tanto las coordenadas espaciales como la temporal (parámetros distribuidos).

- **Simulación determinística o estocástica.**

En el modelo determinístico las ecuaciones dependen de parámetros y variables conocidas con certeza, es decir que no existe incertidumbre ni leyes de probabilidades asociadas a las mismas.

En cambio en un modelo estocástico existen ciertas variables sujetas a incertidumbre, que se expresan por funciones de distribución de probabilidad.

En este caso, por lo tanto, también los resultados del modelo estarán asociados a una ley de probabilidad.

1.3.2 Simuladores de procesos

Los simuladores de procesos pueden dividirse en los siguientes tipos según la filosofía bajo la cual se plantea el modelo matemático que representa el proceso a simular: (Scenna *et al.*, 2015)

- **Simuladores globales u orientados a ecuaciones:**

Plantea el modelo matemático que representa al proceso construyendo un gran sistema de ecuaciones algebraicas que representa a todo el conjunto o planta a simular. De esta forma el problema se traduce en resolver un gran sistema de ecuaciones algebraicas, por lo general altamente no lineales.

- **Simuladores secuenciales modulares:**

Se basan en módulos de simulación independientes que siguen aproximadamente la misma filosofía que las operaciones unitarias. Cada equipo: bomba, válvula, intercambiadores, etc.; son modelados a través de modelos específicos para los mismos y además, el sentido de la información coincide con el “flujo físico” en la planta. De esta forma se tiene como ventaja el hecho que cada sistema de ecuaciones es resuelto con una metodología que resulta adecuada para el mismo, y es posible analizar bajo todas las circunstancias posibles, el comportamiento del método de resolución propuesto.

Este último grupo de simuladores se caracteriza por:

1. Modelos individuales resueltos eficientemente.
2. Fácilmente comprendido por ingenieros "no especialistas en simulación".
3. Métodos de convergencia robustos (Sustitución Directa, Wegstein, etc).
4. La información ingresada por el usuario (relacionable con equipos o corrientes) resulta fácilmente chequeable e interpretable.
5. Los problemas de diseño (selección de parámetros) son más difíciles de resolver.
6. Se incrementa la dificultad cuando se plantea un problema de optimización (funcionan como cajas negras).
7. Poco versátiles, pero muy flexibles, muy confiables y bastante robustos.

Las herramientas computarizadas de los simuladores secuenciales modulares más utilizadas en la industria son:

- Chemcad
- Pro II
- Chemsep
- Cape Open to Cape Open (Coco)
- Aspen Plus
- Hysys
- Aspen Hysys

1.3.3 Simuladores globales u orientados a ecuaciones

Como se expuso anteriormente los simuladores globales describen el proceso mediante ecuaciones algebraicas. Las principales características de este tipo de simulador son las siguientes:

1. Cada equipo se representa por las ecuaciones que lo modelan. El modelo es la integración de todos los subsistemas.
2. Desaparece la distinción entre variables de proceso y parámetros operativos, por lo tanto, se simplifican los problemas de diseño.
3. Resolución simultánea del sistema de ecuaciones algebraicas (no lineales) resultante.
4. Mayor velocidad de convergencia.
5. Necesita una mejor inicialización (mejor cuanto mayor sea el problema a resolver).
6. A mayor complejidad, menor confiabilidad en los resultados y más problemas de convergencia (soluciones sin sentido físico).
7. Más difícil de usar por "no especialistas".

Las herramientas computarizadas de los simuladores globales más utilizadas en la industria son:

- Programas de resolución de ecuaciones (TK Solver, Polymath).

- Hojas de cálculo. (Excel, Lotus 1-2-3).
- Software de manipulación simbólica. (Derive, Mathematica, Maple).
- Software interactivo (Mathcad, MATLAB)

Excel

Excel es un programa desarrollado por Microsoft y pertenece a la suite de Office que también incluye programas como Word, PowerPoint, entre otros. Excel es una hoja de cálculo que permite manipular datos numéricos y de texto en tablas formadas por la unión de filas y columnas. Las hojas de cálculo en programas informáticos aparecieron desde la década de 1960 y fueron desarrolladas para simular las hojas de trabajo contables, que se utilizaba en ese entonces y de esa manera automatizaban el trabajo contable.

Se puede usar esta herramienta para un sinnúmero de cosas, tanto en el ámbito personal, profesional, así como dentro de cualquier empresa. Excel se distingue de los demás programas ofimáticos porque se pueden realizar cálculos aritméticos básicos o aplicar funciones matemáticas de mayor complejidad y utilizar funciones de estadísticas o funciones de tipo lógica en Excel. La hoja de cálculo de Excel facilita en gran medida, trabajar con información que se puede analizar, generar reportes mediante herramientas de gráficos y las tablas dinámicas. (MICROSOF, 2010)

Oliveira *et al.* (2020) aplicaron la herramienta de optimización *Solver* en Microsoft Excel para determinar cómo se podrían lograr los precios de equilibrio deseados, para probar que el bioetileno podría hacer más competitiva la industria química brasileña. Sus resultados ponen de manifiesto la ventaja que supone para la industria química brasileña la implantación de un instrumento de fijación de precios del carbono a nivel nacional o a nivel mundial.

El trabajo de Abisoye y Abisoye (2018) presenta la simulación de fallos y reparaciones para centrales eléctricas con N turboalternadores, donde N puede ser hasta 32. El programa emplea un generador de números pseudo aleatorios para cada central eléctrica que puede describirse mediante funciones de densidad de probabilidad exponencial. Las secuencias resultantes de los eventos de fallo y reparación se combinan para las plantas con el fin de obtener escenarios para diferentes horizontes temporales. La implementación en Excel®-

VBA incluye un formulario de usuario adecuadamente diseñado que contiene el control Active-X de la macro para introducir la información pertinente. El resultado muestra que, a medida que aumenta el número de muestras, el comportamiento de los eventos aleatorios representa mejor la forma deseada, con una correlación de casi el 99% para 25 ensayos. Esto corresponde a un intervalo de confianza superior al 95% y, por tanto, debería utilizarse como mediana para las aplicaciones prácticas. Se probaron los resultados y se comprobó que las distribuciones de los sucesos se aproximaban a las distribuciones exponenciales deseadas.

TK Solver

Inventado por Milos Konopasek a finales de 1970 y desarrollado inicialmente en 1982 por Software Arts, TK Solver fue adquirida por Universal TechnicalSystems en 1984 después de que Software Arts cayera en dificultades financieras y fuera vendido a Lotus Software. El objetivo de Konopasek al inventar el concepto TK Solver era crear un entorno de resolución de problemas en el que un modelo matemático dado construido para resolver un problema específico pudiera usarse para resolver problemas relacionados (con una redistribución de variables de entrada y salida) con un mínimo o no se requiere programación adicional: una vez que un usuario ingresa una ecuación, TK Solver puede evaluar esa ecuación tal cual, sin aislar variables desconocidas en un lado del signo igual. El *New York Times* describió a TK Solver como "para la ciencia y la ingeniería lo que el procesamiento de textos hizo para las comunicaciones corporativas y los paquetes de cálculo para las finanzas".(Shone, 1989)

TK Solver realiza el modelado matemático y la resolución de ecuaciones utilizando un método de programación declarativo muy singular, al tiempo que proporciona capacidades de programación procedimental disponibles en otros lenguajes como Python, Visual Basic, FORTRAN, C, C++, Pascal, etc. Se utiliza en una amplia gama de industrias tales como:

- Aeroespacial
- Química y petroquímica
- Automoción, agricultura y fabricación de equipos de construcción
- Defensa

- I+D
- Facultades de ingeniería y universidades: profesores, investigadores y estudiantes (Young y Stikeleather, 1991)

1.3.4 MATLAB

MATLAB es una abreviatura del término «Laboratorio de matrices», ya que inicialmente se concibe como un lenguaje de programación de matrices. Es un lenguaje de programación de cuarta generación diseñado por Cleve Moler, quien en ese momento era el presidente del departamento de informática de la Universidad de Nuevo México. El objetivo con el que se desarrolla MATLAB era encontrar una forma alternativa de realizar álgebra lineal y computación numérica para que los estudiantes no tuvieran que usar Fortran. Más tarde, en 1984, Cleve Molar junto con Steve Bangart y Jack Little, quienes reconocieron el potencial comercial de MATLAB, encontraron MathWorks. MathWorks lanzó su primera versión oficial de MATLAB en 1984.

Algunos beneficios:

- Facilita el desarrollo de la simulación científica gracias a la biblioteca incorporada.
- La funcionalidad se puede ampliar enormemente agregando cajas de herramientas.
- Alta eficiencia de codificación y productividad, ya que no requiere un compilador para su ejecución.
- Ideal para desarrollar aplicaciones de investigación científica.
- MATLABCoder permite convertir código para usar en otros lenguajes de programación, como C ++, Java y Python.
- Plataforma independiente.

Los usos más comunes de MATLAB incluyen cálculos matriciales, desarrollo y ejecución de algoritmos, creación de interfases de usuario (UI) y visualización de datos. El entorno informático numérico de paradigmas múltiples permite a los desarrolladores interactuar con programas desarrollados en diferentes lenguajes, lo que permite aprovechar las fortalezas únicas de cada idioma para diversos fines.

En el trabajo de Vera-Dávila *et al.* (2018) los autores realizan un análisis estadístico y una validación de los resultados de las simulaciones de un panel solar, con la herramienta MATLAB/Simulink. Se realizan una serie de mediciones de la potencia generada por el panel solar, bajo diferentes condiciones de radiación y temperatura de operación; luego se simula el comportamiento del panel mediante el modelo matemático y el modelo del mismo establecido por Simulink; por último, se realiza un análisis de la aproximación de cada una de las simulaciones con los datos reales.

La seguridad de los procesos, la fiabilidad de los sistemas y la calidad de los productos son cada vez más esenciales en la industria moderna. Por ello, el pronóstico y el diagnóstico de fallos de los sistemas complejos han recibido una gran atención por parte de la investigación. Con el fin de evaluar la influencia de los fallos detectados en el comportamiento de los sistemas, existe una necesidad urgente de diseñar sistemas de pronóstico y diagnóstico orientados a los indicadores clave de rendimiento (KPI). Dedicados a este requisito, los autores Jiang y Yin (2018) han desarrollado una caja de herramientas MATLAB orientada a la detección de fallos basada en indicadores clave de rendimiento (DB-KIT), que realiza una serie de algoritmos eficaces, para proporcionar un material sistemático e ilustrativo a los investigadores colegas. (Jiang y Yin, 2018)

1.3.5 Aplicaciones de la simulación en ácido sulfúrico

Chowdhury *et al.* (2012) de la Universidad de Ingeniería y Tecnología de Bangladesh, realizaron un estudio en el cual tuvo como objetivo simular y optimizar la rentabilidad anual de una planta de ácido sulfúrico al 98,4% en Aspen HYSYS 3.2. Se obtienen resultados satisfactorios en la optimización del proceso cumpliéndose con el objetivo propuesto.

Sobre este mismo campo, un año antes Sultana y Amin (2011) escriben un artículo donde utilizan Aspen One V7.2 para diseñar todos los subprocesos de la planta de ácido sulfúrico en un entorno integrado.

Mounaam, Harmen, *et al.* (2020) presentan una ponencia en la que se estudia el comportamiento constante de un proceso de doble absorción de una planta industrial de ácido sulfúrico utilizando el simulador UniSimDesignR451. Los resultados muestran una buena concordancia para la planta completa, con una precisión que supera el 97 %. Además

de los aspectos de optimización, el modelo también es útil para la capacitación de operadores, la simulación de diversos escenarios y el desarrollo de procesos gemelos digitales.

Si *et al.* (2020) propusieron un sistema de destilación por membrana al vacío (VMD) integrado con recompresión mecánica de vapor (MVR) que concentra una solución de ácido sulfúrico. Establecieron modelos matemáticos basados en la primera y segunda leyes de la termodinámica. Los efectos de los parámetros de funcionamiento en la eficiencia exergética del sistema se investigaron mediante simulación en MATLAB.

El estudio de Várnai *et al.* (2021) presenta la simulación y optimización en MATLAB de la recuperación del ácido sulfúrico gastado en las industrias. Su propósito era demostrar la utilidad de la simulación de procesos en cuanto al diseño con materiales especiales utilizando métodos de eficiencia energética.

Conclusiones parciales

1. La producción de ácido sulfúrico por doble contacto consiste: primero, en quemar azufre para formar dióxido de azufre; segundo, combinar el dióxido de azufre con oxígeno para formar trióxido de azufre y tercero, combinar el trióxido de azufre con ácido sulfúrico diluido para formar una solución que contenga aproximadamente 98% de ácido sulfúrico.
2. El ácido sulfúrico es uno de los compuestos químicos que más se produce en el mundo ya que se emplea en la obtención de fertilizantes, para la síntesis de otros ácidos y sulfatos, en la industria petroquímica y para la obtención de detergentes y medicamentos, entre otros usos.
3. Se selecciona MATLAB por ser un simulador orientado a ecuaciones que ofrece la posibilidad de modificar parámetros mediante la realización de balances en los equipos de procesos y por la confiabilidad de los resultados que ofrece.

CAPITULO II: Materiales y Métodos

El ácido sulfúrico es uno de los químicos industriales más importantes y es utilizado en casi todas las industrias. Se plantea que su uso es un índice que muestra el desarrollo técnico de una nación. La principal función de la UEB Rayonitro es precisamente la obtención de dicho suministro. En este capítulo se muestra la descripción y caracterización de este proceso, así como la metodología necesaria para realizar balances de materiales y energía y evaluar el sistema de bombeo de la planta.

2.1 Caracterización tecnológica del proceso

2.1.1 Descripción del proceso tecnológico

La producción de ácido sulfúrico en la UEB Rayonitro se basa en el método simple contacto-simple absorción. El azufre llega a la planta generalmente en estado sólido y se almacena en un área abierta con una capacidad para 3000 toneladas. Para el proceso es necesario el azufre en estado líquido por lo que se vierte en el tacho de fusión con capacidad para 150 toneladas. El azufre se funde con la ayuda de serpentines de vapor en la primera sección del tacho. Luego se bombea hasta la segunda sección que por ser laberíntica, favorece que durante el recorrido del azufre se sedimente hasta el 98% de sus impurezas y alcance la temperatura requerida de 120 - 150°C para llegar al horno donde ocurre la combustión. Para la combustión se utiliza el aire seco proveniente de la torre de secado, el cual es impulsado por un soplador y llega al horno con una temperatura aproximada de 50°C, donde se produce una reacción altamente exotérmica y se obtiene como producto una mezcla de gases ($\text{SO}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$) en un rango de temperatura entre 600 - 620°C, donde el dióxido de azufre (SO_2) es el componente de interés. Al salir del horno, los gases pasan a través de la caldera, la cual tiene dos funciones, reducir la temperatura de los gases, y la producción de vapor saturado que se utiliza en el tacho.

Luego de salir de la caldera, los gases pasan a través de los filtros de gas, los cuales están instalados en paralelo y trabajan a la vez. Estos son filtros mecánicos que utilizan piedra de cuarzo como material filtrante y tienen la función de impedir que llegue a la primera masa del convertidor cualquier impurezas que pudieran venir incorporadas en el flujo de gas. Los gases provenientes de los filtros llegan al convertidor, en el interior del cual se encuentran

cuatro masas de pentóxido de vanadio colocadas horizontalmente una debajo de la otra y aisladas entre sí, que actúan como catalizador de la reacción de oxidación por la que el SO_2 se convierte en SO_3 . La temperatura óptima de entrada de los gases a la primera masa de convertidor es de 410 - 440°C. El proceso de conversión genera gran cantidad de calor por lo que se debe evitar que supere los 600°C a la salida de las mismas, para lograr la mayor eficiencia y estabilidad del proceso, para esto se utilizan dos intercambiadores de calor de tubo y coraza que están situados en la parte exterior del convertidor, a los cuales se le hace circular aire húmedo atmosférico procedente de otro soplador. El gas al pasar por la primera masa se extrae y se envía al primer intercambiador, circulando entre los tubos, después que se enfría se incorpora a la segunda masa y a la salida de la misma se extrae nuevamente y se envía al segundo intercambiador para continuar el proceso de enfriamiento. Los gases de salida del segundo intercambiador se reincorporan a la tercera masa del convertidor. El aire a la salida de la tercera masa y antes de entrar en la cuarta, se enfría el gas con aire seco a 50°C procedente de la torre de secado, el cual pasa a través del bypass que se encuentra a la entrada del horno. Los gases salen del convertidor con temperatura aproximada de 440°C y pasan a través de las dos torres enfriadoras de SO_3 , donde se transfiere parte del calor de los gases de salida al aire húmedo atmosférico procedente del segundo soplador, con lo cual los gases logran disminuir su temperatura hasta 140 - 160°C.

Al salir de las torres enfriadoras, el gas con alto contenido de SO_3 llega a la torre de absorción por la parte inferior. A la torre de absorción se le suministra ácido desde los tanques de procesos, a una temperatura de 70-75°C. El ácido absorbe el SO_3 y enriquece su concentración hasta 98,3% para luego descender por gravedad hacia los tanques de procesos norte y sur. Los gases de cola del proceso salen de la torre de absorción hacia la chimenea, desde la cual son expulsados a la atmósfera. El ácido contenido en los tanques de procesos mantiene una concentración promedio de 98 - 98,5%. Ambos tanques logran igualar la concentración por estar comunicados entre sí mediante una tubería. Al salir de los tanques, el ácido pasa a través de un intercambiador de calor de cascada denominado enfriador de ácido, al cual se le hace llegar el agua desde un tanque cercano. Este enfriador es necesario, ya que el ácido contenido en los tanques va elevando su temperatura como resultado de las reacciones exotérmicas que se produce al recibir el agua suavizada para

mantener la concentración, por la formación en la torre de absorción y por la reacción del ácido con el aire húmedo en la torre de secado. A la salida de los tanques, parte del ácido es bombeado a la torre de secado, que al igual que la torre de absorción, es un recipiente cilíndrico vertical con anillos cerámicos de espirales (*rasching*) en su interior. La torre de secado tiene dos objetivos fundamentales, el secado del aire atmosférico que se utilizará en el horno y la dilución del ácido de recirculación que pasa a los tanques de procesos y posteriormente se bombea a la torre de absorción. El aire húmedo atmosférico es impulsado hacia la torre de secado por una sopladora penetrando desde abajo a contracorriente del ácido. Como resultado, se obtienen el aire seco que reduce la posibilidad de corrosión que causa el gas húmedo en los conductos de la planta; el cual sale por la parte superior del convertidor, y ácido debilitado de concentración 97,5 - 98% que baja por gravedad a los tanques de procesos. La otra parte del ácido enfriado que no es bombeado a la torre de secado pasa de forma regulada y constante hacia los tanques de almacenamiento, los cuales tienen una capacidad de 100 m³ (184 ton) cada uno. El diagrama de flujo se muestra en el anexo 1.

2.2. Metodologías para la obtención y validación del modelo de simulación

La base fundamental en la simulación la constituye el diagrama de flujo del proceso, el cual se muestra en el epígrafe 2.2.

Por otro lado los parámetros de diseño de los equipos y los parámetros operacionales del proceso constituyen el complemento en la conformación del modelo. Para realizar este trabajo se aplica la estrategia general para la simulación digital, la que se divide en varios pasos (Viera *et al.*, 1988).

- Obtención del modelo de simulación.
- Validación del modelo a través del ajuste del caso base.
- Análisis de sensibilidad del modelo.

2.2.1 Obtención del modelo de simulación

Para la obtención del modelo de simulación de la planta de ácido sulfúrico se utilizan modelos fenomenológicos basados en los principios de conservación de la masa y la

energía, a través del desarrollo de las ecuaciones de balances en cada equipo que conforma la planta

Se selecciona el nivel de descripción macroscópico, debido a que el régimen de flujo es turbulento y solo interesan las condiciones a la entrada y la salida de cada equipo que se analiza, por lo que no se considera necesaria una descripción más detallada del sistema

Las ecuaciones generales que se usan en el sistema son:

Balance macroscópico de masa:

$$\frac{dm_{i,tot}}{dt} = -\Delta(\rho_i \langle v \rangle S) + W_i^m + r_{i,av} \cdot V_{tot} \quad 2.1$$

Donde:

m : Masa total del fluido o de un componente en el sistema.

ρ : Densidad del fluido o concentración másica de un componente a las condiciones de entrada o salida.

$\langle v \rangle$: Velocidad media del fluido a la entrada o a la salida.

S : Área de la sección transversal por donde entra o sale el fluido.

W_i^m : Transferencia de masa de un componente a través de la interfase.

R_i : Transferencia de masa de un componente por reacción química.

Análisis de los términos de la ecuación 2.1.

$\frac{dm_{i,tot}}{dt} = 0$, Se considera estado estacionario, por lo cual el término de acumulación es nulo o cero.

$W_i^m = 0$, No ocurre transferencia de masa a través de la interfase.

$\rho_i \langle v \rangle S = F_i$, Representa el flujo másico a la entrada y la salida del sistema que se analiza.

La expresión del balance de masa en cada sección de la caldera queda expresada en función de los flujos de entrada y salida, como se muestra en la ecuación 2.2.

$$F_E = F_S + R_i \quad 2.2$$

Donde:

F_E : Flujo a la entrada de cada sección.

F_S : Flujo a la salida de cada sección.

R_i : Transferencia de masa por reacción química.

Balance macroscópico de energía:

$$\frac{dE_{tot}}{dt} = -\Delta \left[\left(H + \frac{1}{2} \frac{\langle v^3 \rangle}{\langle v \rangle} + \Phi \right) (\rho \cdot \langle v \rangle \cdot S) \right] + Q_r + W + Q^m + S_R \quad 2.3$$

Siendo:

$$E_{tot} = U_{tot} + K_{tot} + \phi_{tot} \quad 2.4$$

Donde:

U_{tot} : Energía interna o térmica total del fluido.

K_{tot} : Energía cinética total del fluido.

ϕ_{tot} : Energía potencial del fluido en la entrada o la salida.

H : Entalpía a las condiciones de entrada o salida.

$\frac{\langle v^3 \rangle}{\langle v \rangle}$: Energía cinética del fluido.

Q_r : Flujo de calor transferido a través de las superficies sólidas de los equipos.

W : Trabajo que intercambia el fluido con los equipos móviles.

Q_m : Flujo de calor que se intercambia por transferencia de masa a través de la interfase.

S_R : Flujo de calor que se genera o consume por reacción química.

Análisis de los términos de la ecuación 2.3.

$\frac{dE_{tot}}{dt} = 0$, Se considera estado estacionario, por lo cual el término de acumulación es nulo o cero.

$\frac{\langle v^3 \rangle}{\langle v \rangle} = 0$, Se anula el término de energía cinética del fluido porque es despreciable la variación del área de flujo.

$\rho_i \langle v \rangle S = F_i$, Representa el flujo másico a la entrada y la salida del sistema a analizar.

$W = 0$, En las secciones que se estudian no se realiza trabajo siendo cero ese término de la expresión.

$Q^m = 0$, No ocurre transferencia de masa a través de la interfase.

La ecuación 2.5 refleja la expresión resultante para el balance de energía en las secciones que se estudian.

$$F_e \cdot H_e - F_s \cdot H_s + Q_r + S_R = 0 \quad 2.5$$

Donde:

F_e : flujo a la entrada

F_s : flujo a la salida

H_e : Entalpía de entrada

H_s : Entalpía de salida

Q_r : Flujo de calor transferido a través de las superficies sólidas de los equipos.

S_R : Flujo de calor que se genera o consume por reacción química.

Para calcular las entalpías de las corrientes se utiliza la siguiente ecuación:

$$H = N_i \cdot Cp_i \quad 2.6$$

Donde:

H : Entalpía de la corriente.

N_i : Cantidad de sustancia de cada componente de la corriente.

Cp_i : Capacidad calorífica de cada componente de la corriente.

Para calcular el calor generado o absorbido por reacción química se utiliza la siguiente ecuación:

$$S_r = \sum Hp - \sum Hr \quad 2.7$$

Donde:

S_r : Flujo de calor que se genera por reacción química.

H_p : Entalpía de las corrientes productos.

H_r : Entalpía de las corrientes reaccionantes.

2.2.2 Descripción de los balances por equipos

Los equipos que se utilizan para crear el modelo de la planta son el horno, el convertidor, la torre de absorción y la torre de secado.

Horno

En la figura 2.1 se muestran las corrientes de entrada y salida del horno

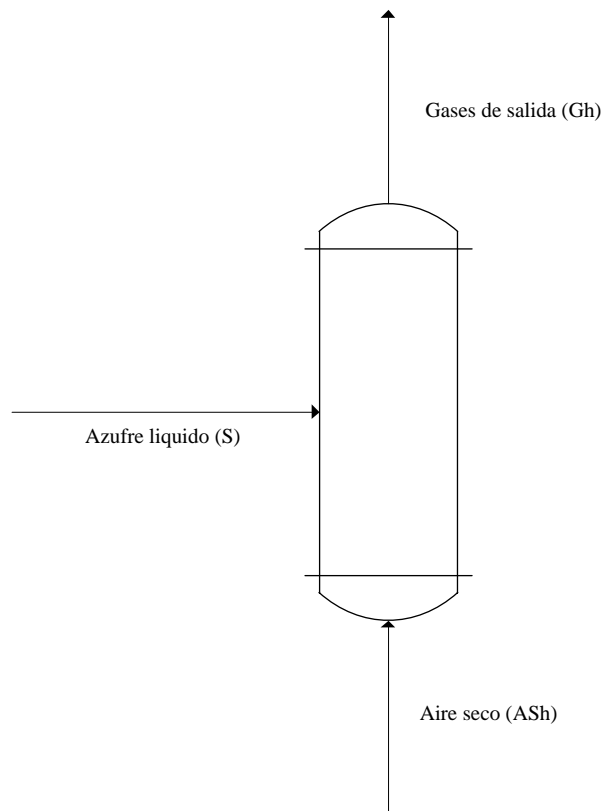


Fig 2.1: Diagrama de flujos del horno

Balance de masa

A partir de la ecuación general 2.2 se realiza el balance de masa para el horno.

$$F_S + F_{ASh} + R_i = F_{Gh} \quad 2.8$$

Donde:

F_S : Flujo de azufre a la entrada del horno.

F_{ASH} : Flujo de aire seco a la entrada del horno.

F_{Gh} : Flujo de gases a la salida del horno.

R_i : Transferencia de masa por reacción química.

Para realizar el balance de la ecuación 2.8 se tienen como datos el flujo de azufre a la entrada del horno y el flujo total de aire húmedo que se utiliza en la planta. Para calcular el flujo de aire seco a la entrada del horno se toma como dato el volumen húmedo del aire y el porcentaje de aire seco que se utiliza en el horno, quedando la siguiente ecuación.

$$F_{ASH} = \frac{F_{Aht} * \%_{ASH}}{VH} \quad 2.9$$

Donde:

F_{ASH} : Flujo de aire seco a la entrada del horno.

F_{Aht} : Flujo de aire húmedo total de la planta.

$\%_{ASH}$: Porcentaje de aire seco que se utiliza en el horno.

VH : Volumen húmedo del aire.

En el horno ocurre la siguiente reacción química.



En la reacción, los reactantes y producto tienen una relación estequiométrica 1:1. Se sabe que el reactivo limitante es el azufre y la conversión de este es del 100%. Las sustancias que intervienen en el horno son el azufre, el dióxígeno, dinitrógeno y dióxido de azufre.

Para calcular la transferencia de masa por reacción química se realiza un balance por componente de cada sustancia que interviene en el horno. Para esto se convierten los flujos másicos de cada sustancia a molares, multiplicándolos por sus respectivas masas molares. En el caso del aire, luego de obtener su flujo molar, se define que el O_2 representa el 21% de este flujo y el N_2 el 79%. El balance por componentes se realiza con la siguiente ecuación.

$$N_E - N_C + N_G = N_S \quad 2.11$$

Donde:

N_E : Cantidad de sustancia que entra.

N_C : Cantidad de sustancia que se consume.

N_G : Cantidad de sustancia que se genera.

N_S : Cantidad de sustancia que sale.

Balance de energía

A partir de la ecuación general de balance de energía 2.5 y los despejes de entalpía de la ecuación general 2.6 se realiza el balance de energía para el horno.

$$\frac{F_S \cdot T_S \cdot CP_S + F_{ASH} \cdot T_{ASH} \cdot CP_{ASH} - Qr + S_R}{F_{Gh} \cdot CP_{Gh}} = T_{Gh} \quad 2.12$$

F_S : Flujo de azufre a la entrada del horno.

T_S : Temperatura de azufre a la entrada del horno.

CP_S : Capacidad calorífica de azufre a la entrada del horno.

F_{ASH} : Flujo de aire seco a la entrada del horno.

T_{ASH} : Temperatura de aire seco a la entrada del horno.

CP_{ASH} : Capacidad calorífica de aire seco a la entrada del horno.

F_{Gh} : Flujo de gases a la salida del horno.

T_{Gh} : Temperatura de gases a la salida del horno.

CP_{Gh} : Capacidad calorífica de gases a la salida del horno.

Qr : Pérdidas de calor que se produce al medio.

Sr : Calor que se genera por reacción química.

Los valores de flujos, temperaturas y capacidades caloríficas se introducen como datos o fueron calculados previamente. Las pérdidas de calor se tienen como dato como un 10% del calor cedido por el aire seco. El calor generado por la reacción química se calcula con la ecuación general 2.7

Caldera

En la figura 2.2 se muestran las corrientes de entrada y salida de la caldera de recuperación.

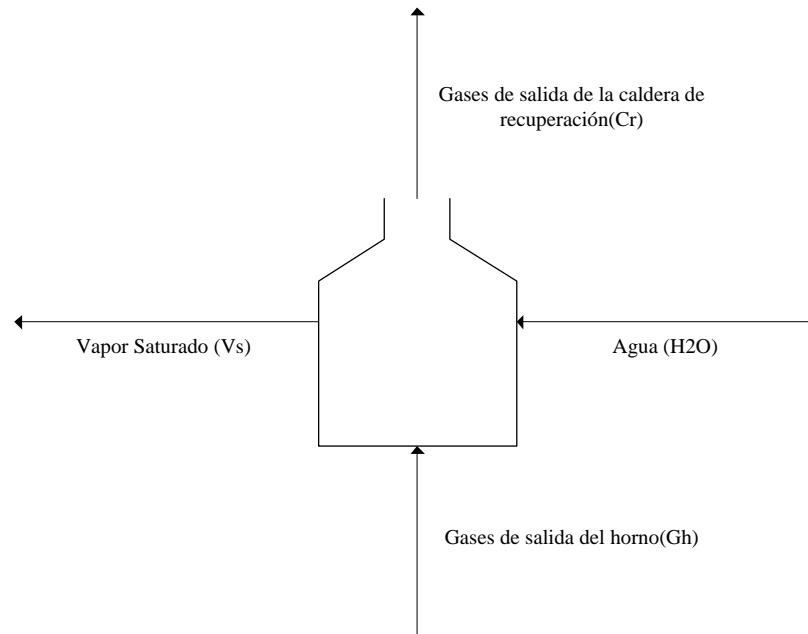


Fig 2.2: Diagrama de flujos de la caldera

Balance de energía

A partir de la ecuación general de balance de energía 2.5 y los despejes de entalpía de la ecuación general 2.6 se realiza el balance de energía para la caldera de recuperación.

$$\frac{F_{Gh} \cdot T_{Gh} \cdot CP_{Gh} + F_{H2O} \cdot T_{H2O} \cdot CP_{H2O}}{F_{Cr} \cdot CP_{Cr} + F_{Vs} \cdot \lambda_{Vs}} = T_{Cr} \quad 2.13$$

Donde:

F_{Gh} : Flujo de gases a la salida del horno.

T_{Gh} : Temperatura de gases a la salida del horno.

CP_{Gh} : Capacidad calorífica de gases a la salida del horno.

F_{H2O} : Flujo de agua a la entrada de la caldera de recuperación.

T_{H2O} : Temperatura de agua a la entrada de la caldera de recuperación.

CP_{H2O} : Capacidad calorífica de agua a la entrada de la caldera de recuperación.

F_{Cr} : Flujo de gases a la salida de la caldera de recuperación.

T_{Cr} : Temperatura de gases a la salida de la caldera de recuperación.

CP_{Cr} : Capacidad calorífica de gases a la salida de la caldera de recuperación.

F_{Vs} : Flujo de vapor saturado a la salida de la caldera de recuperación.

λ_{Vs} : Calor latente de vaporización.

Los valores de flujos, temperaturas y capacidades caloríficas se introducen como datos o fueron calculados previamente.

Convertidor

En la figura 2.3 se muestran las corrientes de entrada y salida de cada masa del convertidor y de los intercambiadores de calor intermedios entre las masas.

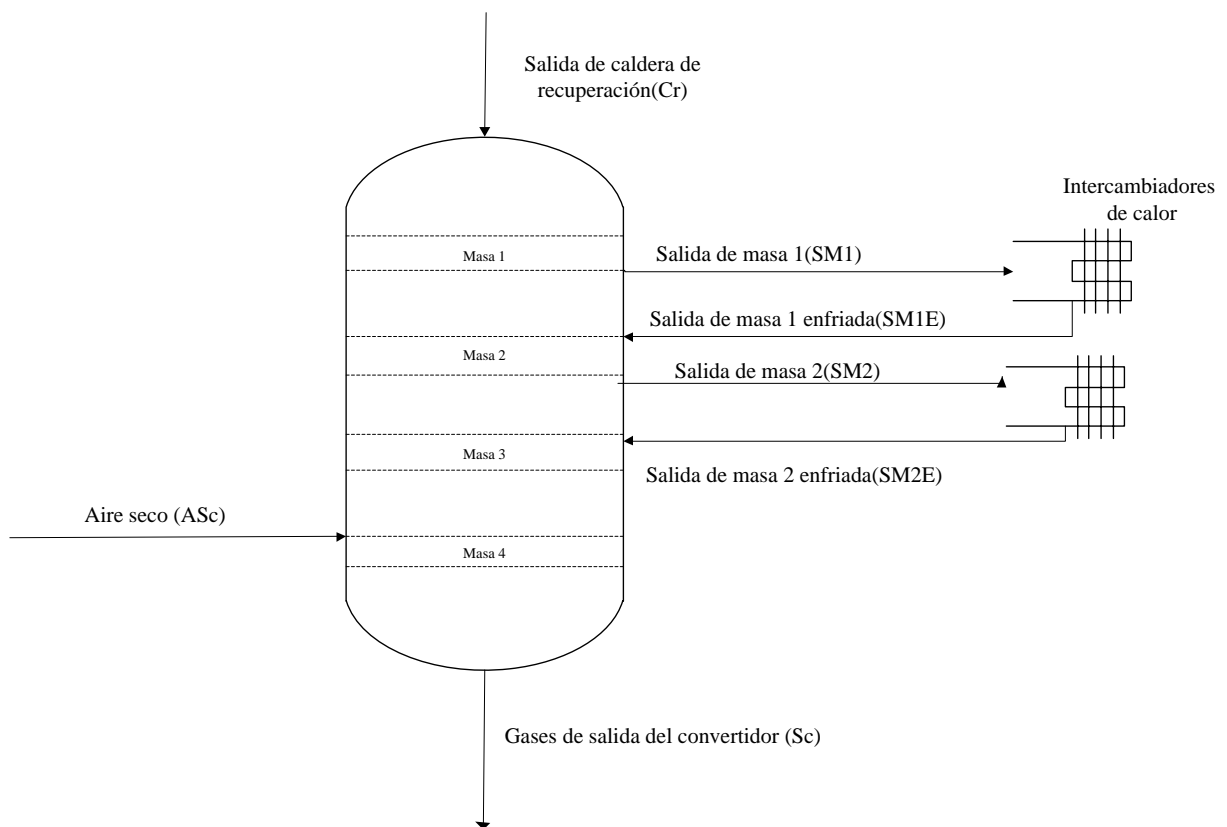


Fig 2.3: Diagrama de flujos del convertidor

Balance de masa

El balance de masa en el convertidor se realiza individual para cada una de las cuatro masas. A partir de la ecuación general de balance de masa 2.2 se realiza el balance para la primera masa.

$$F_{Gh} + R_i = F_{SM1} \quad 2.14$$

Donde:

F_{Gh} : Flujo de gases a la salida del horno.

R_i : Transferencia de masa por reacción química.

F_{SM1} : Flujo de gases a la salida de la masa 1 del convertidor.

Esta ecuación se repite para las masas 2 y 3, siendo el flujo de entrada a cada masa, el flujo de salida de los intercambiadores de calor que se encuentran entre las masas, quedando las siguientes ecuaciones.

$$F_{SM1E} + R_i = F_{SM2} \quad 2.15$$

Donde:

F_{SM1E} : Flujo de a la salida del primer intercambiador de calor.

R_i : Transferencia de masa por reacción química.

F_{SM2} : Flujo de gases a la salida de la masa 2 del convertidor.

$$F_{SM2E} + R_i = F_{SM3} \quad 2.16$$

Donde:

F_{SM2E} : Flujo de gases la salida del segundo intercambiador de calor.

R_i : Transferencia de masa por reacción química.

F_{SM3} : Flujo de gases a la salida de la masa 3 del convertidor.

A la cuarta masa le entra aire seco mezclándose con los gases que salen de la masa 3, quedando el balance de masa:

$$F_{Sm3} + F_{ASc} + R_i = F_{Sc} \quad 2.17$$

Donde:

F_{SM3} : Flujo de gases a la salida de la masa 3.

F_{ASC} : Flujo de aire seco que entra al convertidor

R_i : Transferencia de masa por reacción química.

F_{SC} : Flujo de gases a la salida del convertidor.

En cada masa del convertidor ocurre la siguiente reacción química.



En la reacción, el dióxido de azufre y el trióxido de azufre tienen en una relación estequiométrica 1:1; mientras que la relación estequiométrica del dióxígeno con el dióxido y trióxido de azufre es 1:2. Se sabe que el reactivo limitante es el dióxido de azufre en las tres masas y la conversión de este se toman como datos del gráfico de equilibrio de la reacción con respecto a la temperatura, el gráfico se muestra en el anexo 2, (King *et al.*, 2013). Las sustancias que intervienen en el convertidor son el dióxígeno, dinitrógeno, dióxido de azufre y trióxido de azufre.

Para calcular la transferencia de masa por reacción química se realiza un balance por componente de cada sustancia que interviene en el convertidor con la ecuación 2.9. Este balance también se realiza individual para cada masa.

Balance de energía

A partir de la ecuación general de balance de energía 2.5 y los despejes de entalpía de la ecuación general 2.6 se realiza el balance de energía para la primera masa catalítica del convertidor.

$$\frac{F_{SCR} \cdot T_{SCR} \cdot CP_{SCR} + S_R}{F_{SM1} \cdot CP_{SM1}} = T_{SM1} \quad 2.19$$

F_{SCR} : Flujo de salida de la caldera de recuperación.

T_{SCR} : Temperatura de salida de la caldera de recuperación.

CP_{SCR} : Capacidad calorífica de salida de la caldera de recuperación.

F_{SM1} : Flujo de gases a la salida de la primera masa.

T_{SM1} : Temperatura de gases a la salida de la primera masa.

CP_{SM1} : Capacidad calorífica de gases a la salida de la primera masa.

S_r : Calor que se genera por reacción química.

Los valores de flujos, temperaturas y capacidades caloríficas se introducen como datos o fueron calculados previamente. El calor generado por la reacción química se calcula con la ecuación general 2.7.

Esta ecuación se repite para las masas 2 y 3, siendo el flujo de entrada a cada masa, el flujo de salida de los intercambiadores de calor que se encuentran entre las masas. En el caso de la cuarta masa el balance de energía se calcula con la siguiente ecuación:

$$\frac{F_{SM3} \cdot T_{SM3} \cdot CP_{SM3} + F_{ASC} \cdot T_{ASC} \cdot CP_{ASC} + S_R}{F_{Sc} \cdot CP_{Sc}} = T_{Sc} \quad 2.20$$

F_{SM3} : Flujo de gases a la salida de la tercera masa.

T_{SM3} : Temperatura de gases a la salida de la tercera masa.

CP_{SM3} : Capacidad calorífica de gases a la salida de la tercera masa.

F_{ASC} : Flujo de aire seco que entra al convertidor.

T_{ASC} : Temperatura de aire seco que entra al convertidor.

CP_{ASC} : Capacidad calorífica de aire seco que entra al convertidor.

F_{Sc} : Flujo de gases a la salida del convertidor.

T_{Sc} : Temperatura de gases a la salida del convertidor.

CP_{Sc} : Capacidad calorífica de gases a la salida del convertidor.

S_r : Calor que se genera por reacción química.

Los valores de flujos, temperaturas y capacidades caloríficas se introducen como datos o fueron calculados previamente. El calor generado por la reacción química se calcula con la ecuación general 2.7.

A partir de la ecuación general de balance de energía 2.5 y los despejes de entalpía de la ecuación general 2.6 se realizan los balances de energía para los intercambiadores entre las masas catalíticas del convertidor.

$$\frac{F_{SM} \cdot T_{SM} \cdot CP_{SM} + F_{AEi} \cdot T_{AEi} \cdot CP_{AEi}}{F_{SME} \cdot CP_{SME} + F_{ASi} \cdot T_{ASi} \cdot CP_{ASi}} = T_{SME} \quad 2.21$$

Donde:

F_{SM} : Flujo de gases a la salida de la masa.

T_{SM} : Temperatura de los gases a la salida de la masa.

CP_{SM} : Capacidad calorífica de los gases a la salida de la masa.

F_{AEi} : Flujo del aire a la entrada del intercambiador.

T_{AEi} : Temperatura del aire a la entrada del intercambiador.

CP_{AEi} : Capacidad calorífica del aire a la entrada del intercambiador.

F_{SME} : Flujo de gases enfriados a la salida de la masa.

T_{SME} : Temperatura de gases enfriados a la salida de la masa.

CP_{SME} : Capacidad calorífica de gases enfriados a la salida de la masa.

F_{ASi} : Flujo del aire a la salida del intercambiador.

T_{ASi} : Temperatura del aire a la salida del intercambiador.

CP_{ASi} : Capacidad calorífica del aire a la salida del intercambiador.

Los valores de flujos, temperaturas y capacidades caloríficas se introducen como datos o fueron calculados previamente.

Torres de enfriamiento

En la figura 2.4 se muestran las corrientes de entrada y salida de las torres de enfriamiento.

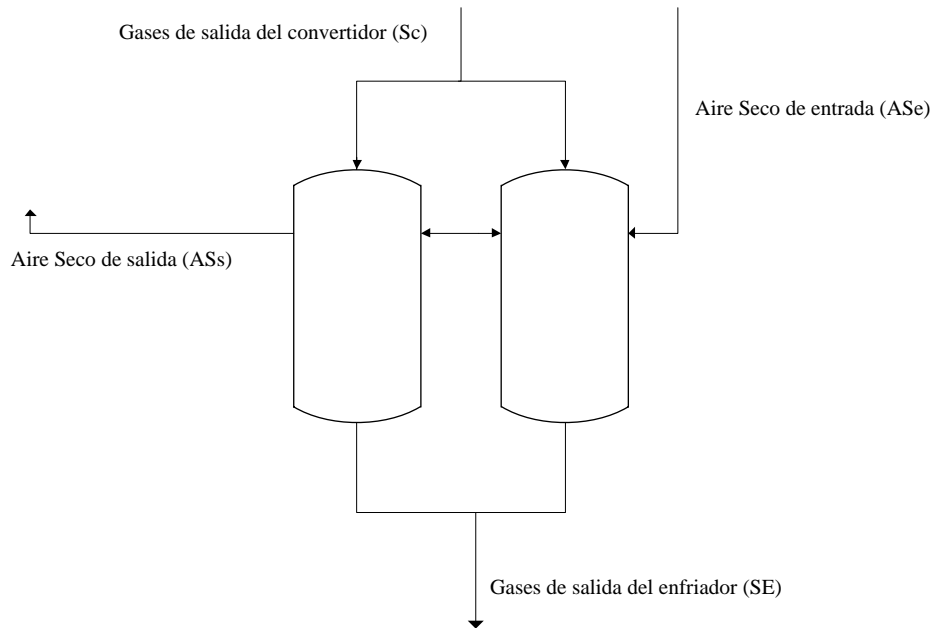


Fig 2.4: Diagrama de flujos de las torres de enfriamiento

Balance de energía

A partir de la ecuación general de balance de energía 2.5 y los despejes de entalpía de la ecuación general 2.6 se realiza el balance de energía para la caldera de recuperación.

$$\frac{F_{Sc} \cdot T_{Sc} \cdot CP_{Sc} + F_{AEe} \cdot T_{AEe} \cdot CP_{AEe}}{F_{SE} \cdot CP_{SE} + F_{ASe} \cdot T_{ASe} \cdot CP_{ASe}} = T_{SE} \quad 2.22$$

Donde:

F_{Sc} : Flujo de gases a la salida del convertidor.

T_{Sc} : Temperatura de gases a la salida del convertidor.

CP_{Sc} : Capacidad calorífica de gases a la salida del convertidor.

F_{AEe} : Flujo de aire a la entrada de las torres de enfriamiento.

T_{AEe} : Temperatura aire a la entrada de las torres de enfriamiento.

CP_{AEe} : Capacidad calorífica aire a la entrada de las torres de enfriamiento.

F_{SE} : Flujo de gases a la salida de las torres de enfriamiento.

T_{SE} : Temperatura de gases a la salida de las torres de enfriamiento.

CP_{SE} : Capacidad calorífica de gases a la salida las torres de enfriamiento.

F_{ASe} : Flujo de aire a la salida de las torres de enfriamiento.

T_{ASe} : Temperatura de aire a la salida de las torres de enfriamiento.

CP_{ASe} : Capacidad calorífica de aire a la salida de las torres de enfriamiento.

Los valores de flujos, temperaturas y capacidades caloríficas se introducen como datos o fueron calculados previamente.

Torre de absorción

En la figura 2.5 se muestran las corrientes de entrada y salida de la torre de absorción.

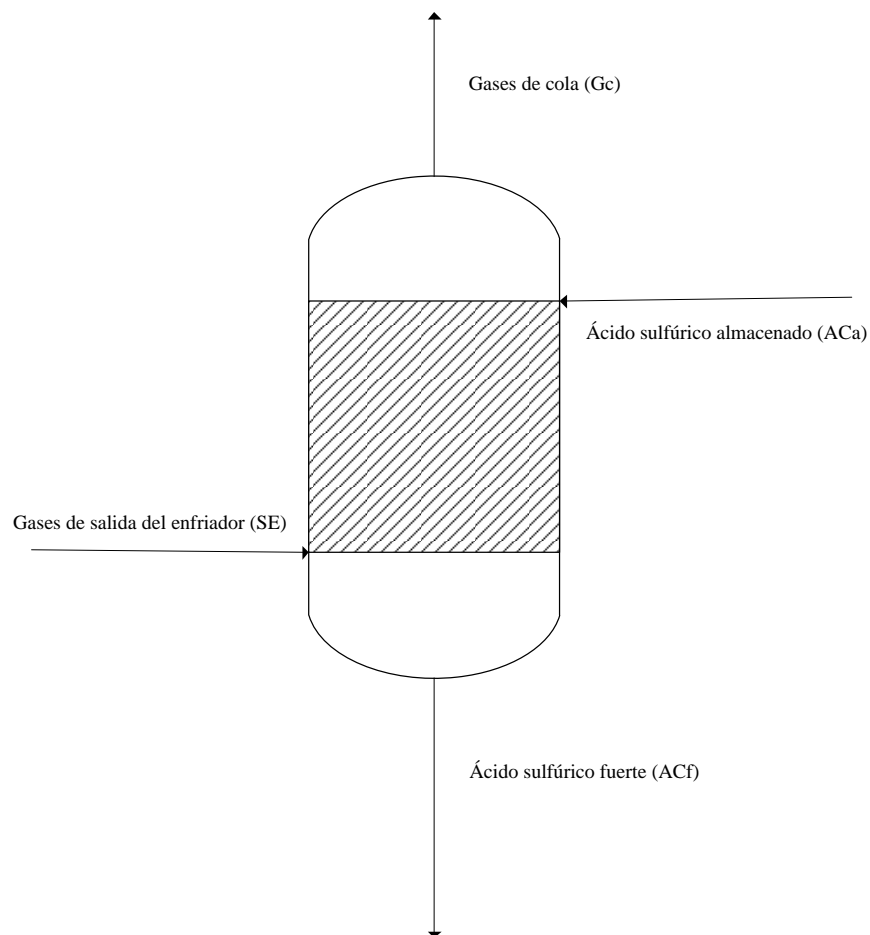


Fig 2.5: Diagrama de flujos de la torre de absorción

Balance de masa

A partir de la ecuación general de 2.2 se realiza el balance de masa para la torre de absorción.

$$F_{Sc} + F_{ACa} + R_i = F_{ACf} + Gc \quad 2.23$$

Donde:

F_{Sc} : Flujo de gases a la salida del convertidor.

F_{ACa} : Flujo de ácido sulfúrico almacenado.

R_i : Transferencia de masa por reacción química.

F_{ACf} : Flujo de ácido sulfúrico fuerte.

Gc : Gases de cola

Para realizar el balance de la ecuación 2.23 se calcula previamente el flujo de gases a la salida de las torres de enfriamiento. El flujo de ácido sulfúrico almacenado se tiene como dato, además se sabe que este flujo de ácido tiene una concentración del 98,3%, el 1,7% restante es agua. Las corrientes de salida se separan por componentes, por la corriente de gases de cola se separan el dióxido de azufre, trióxido de azufre, dióxígeno, dinitrógeno; del ácido sulfúrico y agua

En la torre de absorción ocurre la siguiente reacción química.



En la reacción, los reactantes y el producto tienen una relación estequiométrica 1:1. Se sabe que el reactivo limitante es el trióxido de azufre y la conversión de este es del 99,5%. Las sustancias que intervienen en la torre de absorción son el dióxido de azufre, trióxido de azufre, dióxígeno, dinitrógeno, agua y ácido sulfúrico.

Para calcular la transferencia de masa por reacción química se realiza un balance por componente de cada sustancia que interviene en la torre de absorción con la ecuación 2.11. Para esto se convierten los flujos másicos de ácido sulfúrico almacenado y del agua a flujos molares, multiplicándolos por sus respectivas masas molares.

Balance de energía

A partir de la ecuación general de balance de energía 2.5 y los despejes de entalpía de la ecuación general 2.6 se realiza el balance de energía para la torre de absorción.

$$\frac{F_{SE} \cdot T_{SE} \cdot CP_{SE} + F_{ACa} \cdot T_{ACa} \cdot CP_{ACa} + S_R}{F_{ACf} \cdot CP_{ACf} + F_{GC} \cdot CP_{GC}} = TS \quad 2.25$$

F_{SE} : Flujo de gases a la salida de las torres de enfriamiento.

T_{SE} : Temperatura de gases a salida de las torres de enfriamiento.

CP_{SE} : Capacidad calorífica de gases a salida de las torres de enfriamiento.

F_{ACa} : Flujo de ácido almacenado a la entrada de la torre de absorción.

T_{ACa} : Temperatura de ácido almacenado a la entrada de la torre de absorción.

CP_{ACa} : Capacidad calorífica de ácido almacenado a la entrada de la torre de absorción.

F_{ACf} : Flujo de ácido fuerte a la salida de la torre de absorción.

CP_{ACf} : Capacidad calorífica de ácido fuerte a la salida de la torre de absorción.

F_{GC} : Flujo de gases de cola a la salida de la torre de absorción.

CP_{GC} : Capacidad calorífica de gases de cola a la salida de la torre de absorción.

TS : Temperatura de salida de la torre de absorción (ácido fuerte y gases de cola).

S_r : Calor que se genera por reacción química.

2.2.3 Creación de funciones en MATLAB

Para la obtención del modelo en MATLAB se crean funciones en este, para hacer más cómodo el trabajo con las ecuaciones de balance y energía.

- *function* m = MM

Masa molar de cada componente (kg/kmol) expresada en forma de vector.

- *function* cPc = cPv(T)

Para calcular el calor específico (cPc) de cada componente (kJ/kmol °C) expresado en forma de vector es necesario introducir la temperatura.

- *function* cPt = cP(CE)

Para calcular el calor específico (cPt) de una corriente (kJ/kmol °C) es necesario introducir la corriente de entrada

- *function* CS = psicrometria(CE, Humedad)

Para calcular un flujo molar de aire seco (CS), es necesario introducir el flujo másico de aire húmedo (CE) y la fracción de humedad

- *function* CS = mezclador(CE1, CE2)

Para calcular las variables de una corriente de salida (CS) de un mezclador, es necesario introducir las corrientes de entradas (CE1 y CE2)

- *function* [CS1, CS2] = divisor(CE, fracCS1)

Para calcular las variables de dos corrientes de salida (CS1 y CS2) de un divisor, es necesario introducir la corriente de entrada (CE) y la fracción del flujo (fracCS1) que se sale por la primera corriente de salida

- *function* [CS1, CS2] = separador(CE, fracCS1)

Para calcular las variables de dos corrientes de salida (CS1 y CS2) de un divisor, es necesario introducir la corriente de entrada (CE) y un vector por componentes de fracciones de separación (fracCS1) de la corriente de entrada a salir por la primera corriente de salida

- *function* CS = react_conv(CE, Estq, Lim, Conv, Qperd)

Para calcular las variables de una corriente de salida (CS) de un reactor, es necesario introducir la corriente de entradas (CE), un vector por componentes de coeficientes estequiométricos (Estq) de la siguiente manera: positivo para reaccionante, negativo para producto, cero para inerte. También es necesaria la posición que ocupa el reactivo limitante en la lista de componentes (Lim), la fracción de conversión (Conv) y el calor perdido en la reacción (Qperd), este último dato se puede omitir si no existen pérdidas al medio.

- *function* CS = interc(CE, Q)

Para calcular la corriente de salida (CS) de un intercambiador de calor es necesario introducir la corriente de entrada (CE) y el calor intercambiado (kJ/h o kW * 3600 s/h), de la siguiente manera: positivo para enfriador y negativo para calentador.

- *function* Conv = equil2conv(CE, dT)

Para calcular la conversión (Conv) de la reacción de equilibrio $SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g)$ es necesario introducir la corriente de entrada (CE) y la diferencia de temperatura (dT) entre la temperatura de entrada y la temperatura media.

- *function* CS = mol2masa(CE)

Para transformar una corriente (CE) de molar a másica (CS). Calcula el flujo másico y las composiciones másicas.

- *function* CS = comp2flujo(CE)

Para calcular el flujo por componentes (molar o másico) de una corriente (CS), es necesario introducir la corriente de entrada (CE).

2.3.4 Implementación de los balances en MATLAB

El primer paso para implementar los balances en MATLAB es definir las corrientes de datos con las variables temperatura (T), presión (P), flujo (F) y la variable composición (Comp) en forma de vector, respetando el orden que previamente se le asigna a los componentes. Para definir las corrientes se usa la *function* struct, la cual es una *function* nativa de MATLAB. Las corrientes de datos son: el aire húmedo total (Aht), el azufre que entra al horno (S) y el ácido sulfúrico almacenado (ACa).

Para calcular el flujo molar de aire seco total (Ast) se utiliza la *function* psicrometría, entrándole de datos la corriente de aire húmedo total (Aht) y la fracción de humedad. Luego la corriente de aire seco total (Ast) se divide en las corrientes de aire seco que entra al horno (Ash) y de aire seco que entra al convertidor (Asc), esto se realiza con la *function* divisor, entrándole de datos la corriente de aire seco total (Ast) y la fracción del flujo que sale hacia el horno.

Antes de entrar al horno se mezclan las corrientes de azufre (S) y de aire seco que entra al horno (Ash), esto se realiza con la *function* mezclador, dando como resultado solo una corriente de entrada al horno (EH). El objetivo de este mezclador es tener una sola corriente de entrada al horno, lo cual facilita el trabajar con el reactor en MATLAB. Para calcular la corriente de salida del horno (SH) se utiliza la *function* react_conv, entrándole de datos la corriente de entrada al horno (EH), los valores estequiométricos de la reacción, la posición que ocupa el azufre en el vector y la conversión en fracción y las pérdidas de calor también en fracción. Al pasar por la caldera, los gases disminuyen su temperatura. Para calcular la temperatura a la salida de la caldera (SCR) se utiliza la *function* interc, entrándole de datos la corriente de salida del horno (SH) y el calor intercambiado.

Para calcular la conversión en cada masa del convertidor, se utiliza la *function* react_conv, entrándole a la primera masa como dato la corriente de salida de la caldera (SCR), los valores estequiométricos de la reacción, la posición que ocupa el dióxido de azufre en el vector y la conversión en forma de fracción. Para calcular la conversión de cada masa se utiliza la *function* equil2conv, entrándole de datos la corriente de entrada y el aumento de temperatura hasta llegar a la temperatura media. Esto da como resultado la corriente de salida de la masa uno (SM1). Al salir de la primera masa, los gases pasan por un intercambiador de calor para disminuir su temperatura. Para calcular la temperatura a la salida del intercambiador (SM1E) se utiliza la *function* interc, entrándole de datos la corriente de salida de la primera masa (SM1) y el calor intercambiado. Para las masas dos y tres se realiza el mismo procedimiento de la masa uno. En la salida de la tercera masa no hay intercambiador, por lo que la corriente de salida de la tercera masa (SM3) entra a la cuarta masa. Las corrientes de salida de la masa tres (SM3) y aire seco que entra al convertidor (ASc) se mezclan usando la *function* mezclador, esto da como resultado la corriente de entrada a la masa cuatro (EM4). Para la masa 4 se utiliza la *function* react_conv entrándole como dato la corriente de salida de entrada de la cuarta masa (EM4), los valores estequiométricos de la reacción, la posición que ocupa el dióxido de azufre en el vector, la conversión en forma de fracción y la *function* equil2conv para calcular la conversión de la masa. La corriente de salida de la cuarta masa (Sc) es la corriente producto del convertidor en general.

En la salida del convertidor se encuentran las torres de enfriamiento, para calcular la temperatura a la salida las torres de enfriamiento (SE) se utiliza la *function* *interc*, entrándole de datos la corriente de salida del convertidor (SM4) y el calor intercambiado. Para la entrada de la torre de absorción se utiliza la *function* *mezclador* con la corriente de salida de las torres de enfriamiento (SE) y la corriente de ácido sulfúrico almacenado (ACa). La salida de este mezclador es la corriente de entrada a la torre de absorción (ETA). Para calcular la corriente de salida de la torre de absorción (STA) se utiliza la *function* *react_conv* entrándole de datos la corriente de entrada a la torre de absorción (ETA), los valores estequiométricos de la reacción, la posición que ocupa el trióxido de azufre en el vector y la conversión en forma de fracción. Para la salida de la torre de absorción se utiliza la *function* *separador*, entrándole como datos la corriente de salida de la torre de absorción (STA) y un vector por componentes de fracciones de separación de la corriente de gases de cola (GC), este divisor da como resultado la corriente ácido fuerte (AF) y la corriente de gases de cola (GC) que se expulsan por la chimenea.

2.3 Validación del modelo de simulación

Para la validación del modelo de simulación es necesario realizar el ajuste del modelo al caso base.

Para realizar el ajuste del modelo se divide la planta en tres etapas, la primera etapa correspondiente a la obtención de dióxido de azufre, la segunda etapa correspondiente a la obtención de trióxido de azufre y la tercera etapa correspondiente a la obtención de ácido sulfúrico. Teniendo en cuenta lo anterior se definen tres puntos o corrientes para realizar el estudio:

Punto 1: Corriente de salida de la etapa de obtención de dióxido de azufre (salida del horno)

Punto 2: Corriente de salida de la etapa de obtención de trióxido de azufre (salida del convertidor)

Punto 3: Corriente de salida de la etapa de obtención de ácido sulfúrico (salida de la torre de absorción)

A partir de estos resultados, se realiza un análisis comparativo de las variables: temperatura, flujo y composición del componente de interés en cada una de las corrientes antes mencionadas.

Como criterio de comparación se toma el error relativo menor que 10% entre los resultados de la simulación y las condiciones de diseño. Esto permitirá definir la confiabilidad del modelo para predecir y estudiar la operación de la planta.

La expresión para calcular el error relativo es la siguiente:

$$E_{rel} = \frac{X_{diseño} - X_{calculada}}{X_{diseño}} \quad 2.26$$

2.4 Evaluación del proceso de conversión de dióxido de azufre en el convertidor

El gas de alimentación al convertidor debe entrar en los lechos del catalizador a la temperatura de fusión (activación) o por encima de ella. De lo contrario, el gas se enfría y solidifica (desactivación) el catalizador, evitando la oxidación del SO₂.

El rango de temperatura debe variar entre 400 y 600 °C para favorecer la oxidación del dióxido de azufre. A 400 °C se acelera la reacción, temperatura a la cual el pentóxido de vanadio se funde y forma una capa fundida sobre los poros del sustrato. A 600 °C se vuelve inactivo cuando la fase fundida reacciona con el sustrato y bloquea los poros.

Para el proceso objeto de estudio se varía la temperatura de entrada de los gases al convertidor para evaluar su influencia sobre la conversión en cada masa catalítica con el objetivo de verificar el comportamiento que propone la bibliografía y establecer las condiciones que permitan el incremento de la conversión.

Conclusiones parciales

1. Para la validación del modelo de simulación se propone utilizar las corrientes de salida de cada etapa del proceso de producción de ácido sulfúrico como puntos de referencia para el ajuste del caso base.
2. Se realizan análisis de sensibilidad variando las corrientes de entrada al proceso para comprobar la respuesta del mismo ante los cambios.

3. La variación de la temperatura de entrada a cada masa catalítica del convertidor permite modificar la conversión de equilibrio para estudiar el comportamiento de los flujos de SO_2 y SO_3 del gas producto del convertidor.

CAPITULO III: Análisis de Resultados

En este capítulo se presentan los resultados que se obtiene al aplicar las metodologías para la obtención y validación del modelo y a su vez el análisis de sensibilidad del modelo obtenido de la planta de producción de ácido sulfúrico.

3.1 Resultados del modelo de simulación

A partir de la implementación de los balances realizados en la planta se obtiene el modelo de simulación que se muestra en el anexo 3.

Como resultado del modelo de simulación se presentan la caracterización de las corrientes del proceso en las siguientes tablas:

Tabla 3.1 Temperaturas y flujos másicos de las corrientes del proceso.

Nombre de las corrientes	Temperatura (°C)	Flujo másico (kg/h)
Azufre a la entrada del horno (S)	140,00	546
Aire húmedo total de la planta (AHt)	50,00	211 110
Aire seco a la entrada del horno (ASh)	50,00	5 993
Gases a la salida del horno (Gh)	775,07	6 539
Gases a la salida de la caldera de recuperación (Cr)	415,12	6 539
Salida de masa 1 del convertidor(SM1)	650,82	6 539
Salida del primer intercambiador de calor del convertidor(SM1E)	430,02	6 539
Salida de masa 2 del convertidor(SM2)	510,82	6 539
Salida del segundo intercambiador de calor del convertidor(SM2E)	440,01	6 539
Salida de masa 3 del convertidor(SM3)	450,01	6 539
Aire seco a la entrada del convertidor (ASc)	50,00	2 568

Gases de salida del convertidor (Sc)	379,41	9 108
Gases de salida de las torres de enfriamiento (SE)	220,01	9 108
Ácido sulfúrico almacenado (ACa)	70,00	128 170
Gases de cola (GC)	69,93	7 770
Ácido sulfúrico fuerte (ACf)	69,93	129 510

Como se aprecia en la tabla 3.1, el proceso requiere 546 kg/h de azufre (S) y 8 561 kg/h de aire seco (AS) dividido el 70 % en el horno (ASh) y el 30 % en el convertidor (ASc); para lograr la producción de 129 510 kg/h de ácido sulfúrico fuerte (ACf) en la torre de absorción. Se observa la alta temperatura a la que salen los gases del horno (Gh) y la necesidad de usar una caldera de recuperación para disminuir esta temperatura para el correcto trabajo de los siguientes equipos de la planta, además de recuperar el calor que pierden los gases en la producción de vapor. Se cuantifican el flujo de emisiones a la atmósfera de los gases de cola con un valor de 7 770 kg/h.

Tabla 3.2 Composición molar de cada componente en las corrientes del proceso.

Composición molar de cada componente (%)							
Nombre de las corrientes	O₂	N₂	H₂O	S	SO₂	SO₃	H₂SO₄
Azufre a la entrada del horno (S)	0	0	0	100	0	0	0
Aire húmedo total de la planta (AHt)	20.1	75.54	4.37	0	0	0	0
Aire seco a la entrada del horno (ASh)	21.00	79.00	0	0	0	0	0
Gases a la salida del horno (Gh)	12.80	79.00	0	0	8.20	0	0
Gases a la salida de la caldera de recuperación (Cr)	12.80	79.00	0	0	8.20	0	0
Salida de masa 1 del convertidor (SM1)	10.39	81.18	0	0	2.90	5.53	0

Salida del primer intercambiador de calor del convertidor (SM1E)	10.39	81.18	0	0	2.90	5.53	0
Salida de masa 2 del convertidor (SM2)	9.72	81.79	0	0	1.43	7.07	0
Salida del segundo intercambiador de calor del convertidor (SM2E)	9.72	81.79	0	0	1.43	7.07	0
Salida de masa 3 del convertidor (SM3)	9.45	82.04	0	0	0.83	7.69	0
Aire seco a la entrada del convertidor (ASc)	21.00	79.00	0	0	0	0	0
Gases de salida del convertidor (Sc)	12.79	81.30	0	0	0.09	5.82	0
Gases de salida de las torres de enfriamiento (SE)	12.79	81.30	0	0	0.09	5.82	0
Ácido sulfúrico almacenado (ACa)	0	0	8.61	0	0	0	91.39
Gases de cola (GC)	13.58	86.30	0	0	0.09	0.03	0
Ácido sulfúrico fuerte (ACf)	0	0	1.45	0	0	0	98.55

En la tabla 3.2 se aprecia como a medida que transcurre el proceso disminuye la concentración molar de dióxigeno debido al uso de este como reaccionante en todas las reacciones de la planta, por lo que es necesario el aumento de dióxigeno con la entrada de aire seco al convertidor (ASc). Se puede observar también como en la torre de absorción se separan el ácido sulfúrico y el agua en la corriente de ácido sulfúrico fuerte (ACf), de los gases que se expulsan a la atmosfera (GC) por la chimenea. Se verifica que las concentraciones de dióxido de azufre y trióxido de azufre son altas a la salida del horno y del convertidor respectivamente, debido a que estas son productos de las reacciones que ocurren en esos equipos; mientras que en el convertidor y la torre de absorción disminuyen las concentraciones de dióxido de azufre y trióxido de azufre respectivamente porque son reaccionantes. Estos compuestos están presentes en la corriente de gases (GC) que se expulsan a la atmosfera, por lo que a menor composición de los mismos en dicha corriente

significa una mayor eficiencia de la planta, debido a que reacciona más cantidad de estos convirtiéndose en productos.

3.2 Validación del modelo de simulación a través del ajuste del caso base

Con la información de los balances de materia y energía se pueden analizar y comparar las condiciones de diseño y las que se obtienen en la simulación. Se determina el error que se comete al estudiar el sistema con el modelo diseñado. Lo que permite definir la precisión del modelo para predecir y estudiar la operación del proceso.

En la Tabla 3.3 se muestran los resultados del ajuste del modelo correspondiente a la primera etapa de obtención del dióxido de azufre, donde se realiza un análisis de diferentes parámetros de operación en la corriente de salida de esta etapa (Punto 1).

Tabla 3.3 Análisis comparativo entre los parámetros de diseño y los parámetros obtenidos por el modelo en el Punto 1

Corriente de salida del horno			
Variables	MATLAB	Parámetros de operación	Error (%)
Flujo de gas (kg/h)	6 539,41	6 508,69	0,47
Temperatura (°C)	775,07	748,75	3,52
Composición másica del dióxido de azufre (%)	16,70	16,80	0,60

En la Tabla 3.3 se aprecia que los errores que se cometen al simular la etapa de horno no superan el valor de 5% comparado con las condiciones de operación, lo cual demuestra que el modelo representa adecuadamente la etapa de obtención de dióxido de azufre.

En la Tabla 3.4 se muestran los resultados del ajuste del modelo correspondiente a la segunda etapa del proceso, que corresponde a la obtención de trióxido de azufre, donde se realiza un análisis de diferentes parámetros de operación en la corriente de salida del convertidor (Punto 2).

Tabla 3.4. Análisis comparativo entre los parámetros de diseño y los parámetros obtenidos por el modelo en el Punto 2

Corriente de salida del convertidor			
Variables	MATLAB	Parámetros de operación	Error (%)
Flujo de gas (kg/h)	9 107,83	9 970,40	8,65
Temperatura (°C)	379,41	359,00	5,69
Composición másica del trióxido de azufre (%)	14,77	13,50	9,41

En la Tabla 3.4 se aprecia que los errores que se cometen al simular el convertidor no superan el valor de 10% comparado con las condiciones de operación, lo cual demuestra que el modelo representa adecuadamente la etapa de obtención de trióxido de azufre.

En la Tabla 3.5 se muestra los resultados del ajuste del modelo correspondiente a la tercera etapa de obtención de ácido sulfúrico, donde se realiza un análisis de diferentes parámetros de operación en la corriente de salida de la torre de absorción (Punto 3).

Tabla 3.5. Análisis comparativo entre los parámetros de diseño y los parámetros obtenidos por el modelo (Punto 3)

Corriente de salida de la torre de absorción			
Variables	MATLAB	Parámetros de operación	Error (%)
Flujo de líquido (kg/h)	129 528,45	129 437,42	0,07
Temperatura (°C)	69,93	81,00	13,67
Composición másica del ácido sulfúrico (%)	98,55	98,55	0

En la Tabla 3.5 se aprecia que los errores que se cometen al simular no superan el valor de un 1% en el caso del flujo de líquido y composición másica del ácido comparado con las condiciones de operación. En el caso de la temperatura, el error es ligeramente superior al

10% y no afecta el ajuste del general del modelo. Se sugiere para la continuidad de la investigación, se perfile el ajuste de esta variable.

Se puede decir que el modelo de simulación obtenido se ajusta al caso base debido a que en la mayoría de las variables se obtienen valores de errores por debajo del 10 % para las tres etapas en las que se subdivide el proceso.

3.3 Análisis de sensibilidad del modelo de simulación de la planta de producción de ácido sulfúrico

Una vez que se comprueba el ajuste del modelo al caso base se realiza el análisis de sensibilidad del modelo para comprobar la respuesta del mismo ante los cambios que se producen.

Estudio 1: Relación entre el flujo de azufre líquido alimentado al horno y la composición másica de dióxido de azufre (SO_2) de la corriente de salida del horno.

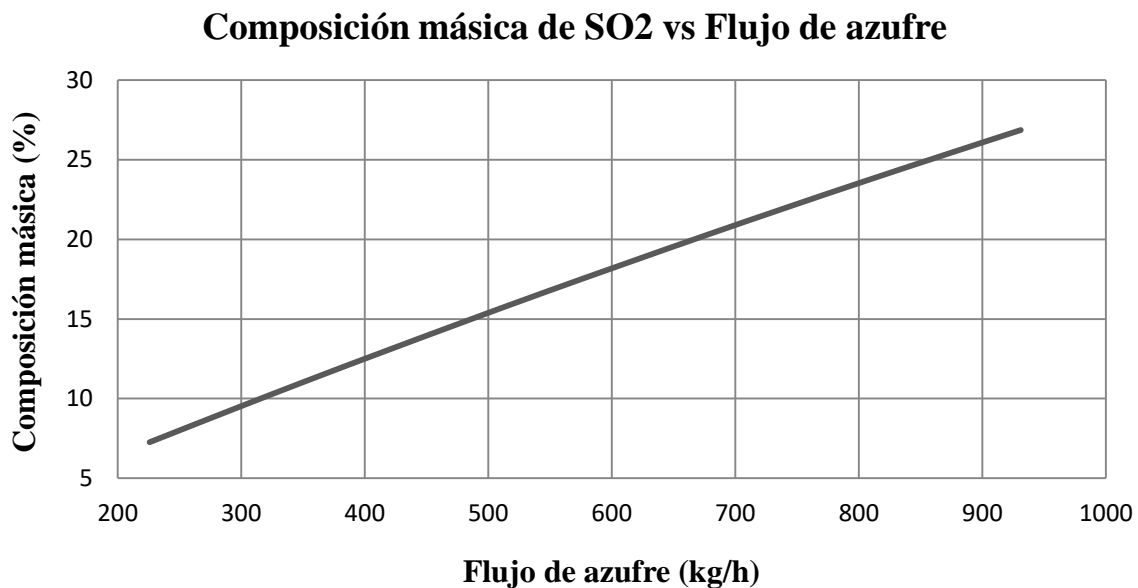


Figura 3.1 Comportamiento de la composición másica de dióxido de azufre ante un cambio en el flujo de alimentación de azufre.

En la figura 3.1 se puede apreciar que a medida que aumenta el flujo de azufre líquido aumenta la composición de dióxido de azufre a la salida del horno. Este comportamiento es el esperado porque se tiene mayor cantidad de dióxido de azufre en la salida del horno.

Estudio 2: Relación entre el flujo de aire seco alimentado al horno y temperatura de la corriente gaseosa de salida del horno.

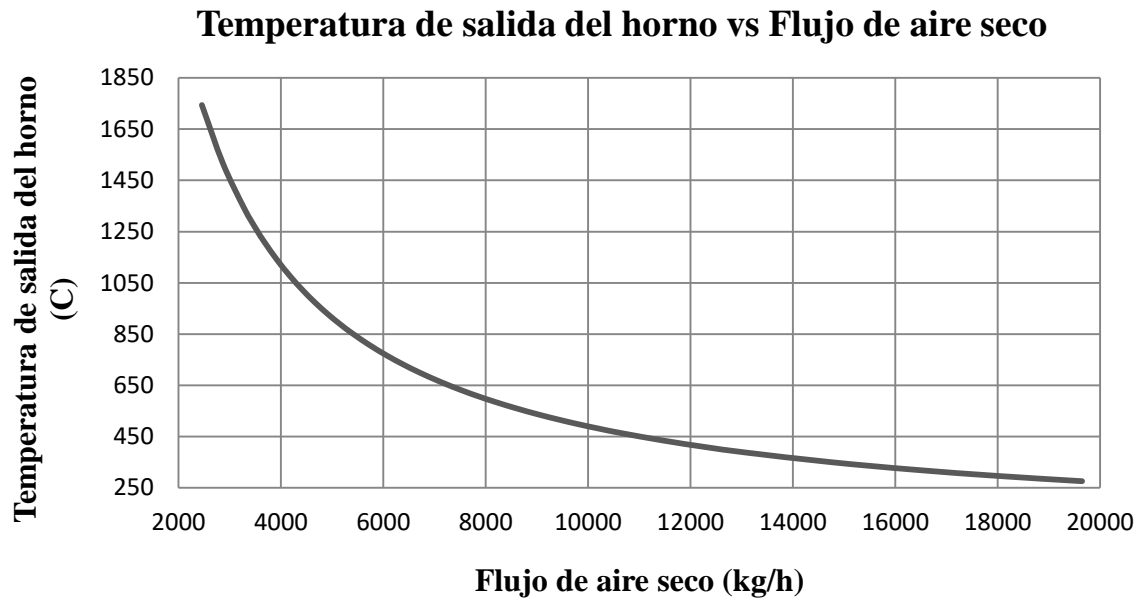


Figura 3.2 Comportamiento de la temperatura de los gases a la salida del horno ante un cambio en el flujo de alimentación de aire seco.

Como se observa en la figura 3.2 al aumentar el flujo de aire seco que entra al horno disminuye la temperatura del gas de salida. Esto se debe a que el flujo de aire es mucho mayor que el flujo de azufre de entrada, a la vez que su temperatura es menor, como consecuencia el aire en exceso absorbe el calor de combustión del azufre.

Estudio 3: Relación entre el flujo de aire seco alimentado al horno y la composición másica de dióxido de azufre (SO_2) de la corriente de salida del horno.

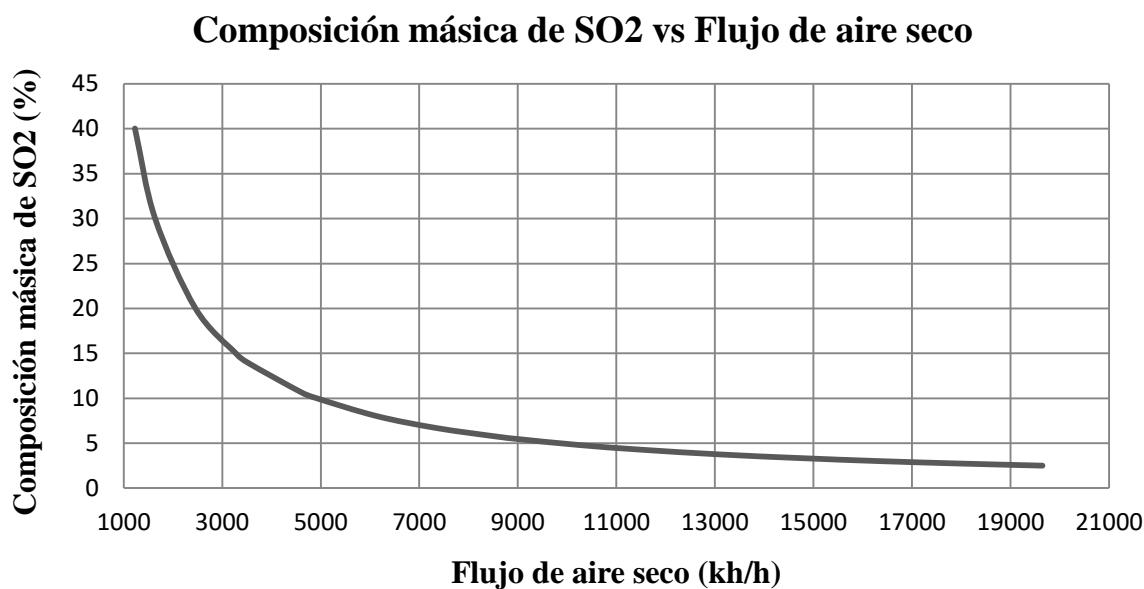


Figura 3.3 Comportamiento de la composición másica de dióxido de azufre ante un cambio en el flujo de alimentación de aire seco.

Como se muestra en la figura 3.3 al aumentar el flujo de aire que entra al horno disminuye la composición másica de dióxido de azufre en el gas de salida. El aumento de aire conlleva al aumento del flujo de oxígeno al proceso. La relación estequiométrica de oxígeno y dióxido de azufre en la ecuación de combustión del azufre es 1:1 lo cual implica que el consumo de 1 kmol de O_2 produce 1 kmol de SO_2 . Para que la relación entre estos dos compuestos se mantenga constante es necesario que al aumentar la cantidad de uno de ellos debe disminuir la del otro. Por tanto en la figura se evidencia el comportamiento adecuado entre estas variables.

Estudio 4: Relación entre el flujo de ácido sulfúrico alimentado a la torre de absorción y la temperatura del ácido fuerte en la salida.

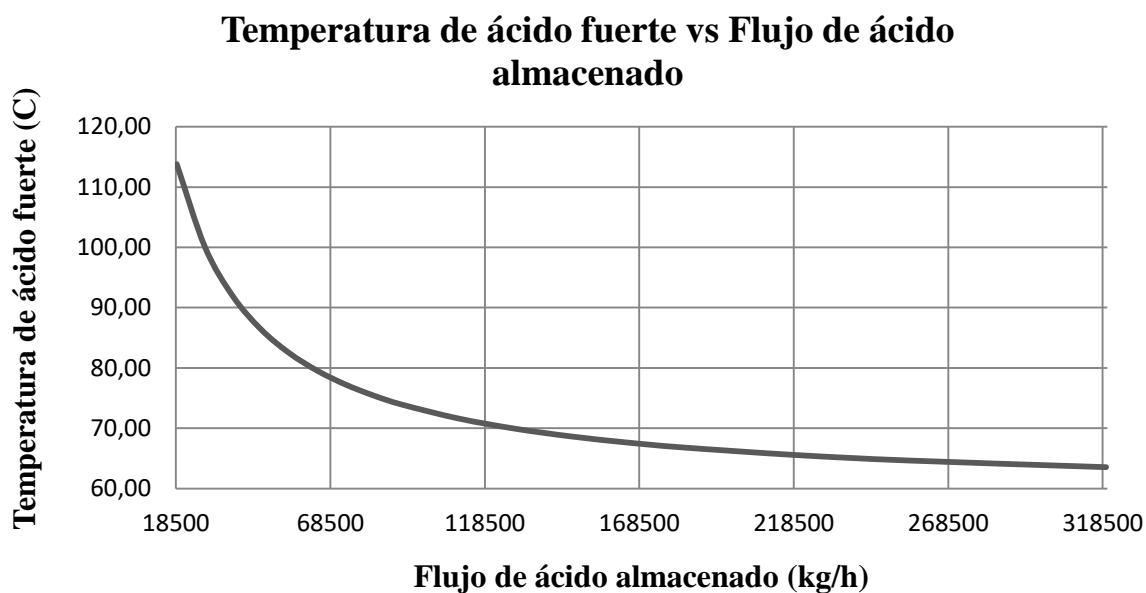


Figura 3.4 Comportamiento de la temperatura del ácido sulfúrico fuerte en la salida de la torre de absorción ante un cambio en el flujo de alimentación de ácido almacenado.

Como se observa en la figura 3.4 al aumentar el flujo de ácido que entra a la torre de absorción disminuye la temperatura del ácido fuerte de salida. Esto se debe a que el flujo de ácido almacenado es mucho mayor que el flujo de gases de entrada, a la vez que su temperatura es menor, como consecuencia el ácido en exceso mantiene su temperatura de entrada prácticamente igual.

Estudio 5: Relación entre el flujo de la corriente de alimentación de ácido sulfúrico a la torre de absorción y la composición másica del ácido fuerte en la salida.

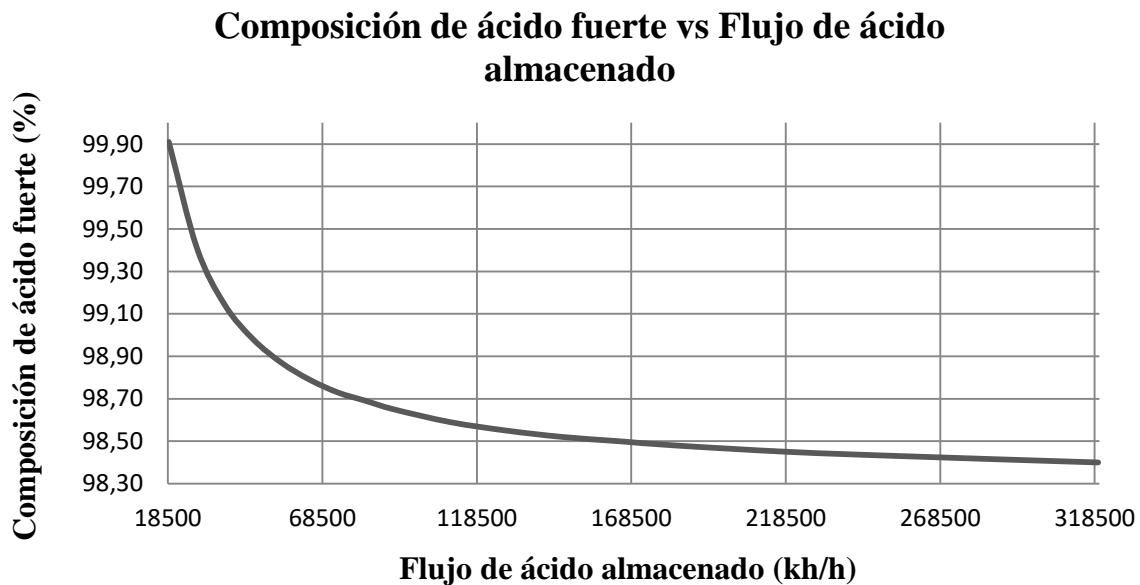


Figura 3.5 Comportamiento de la composición de ácido sulfúrico fuerte de la corriente de salida ante un cambio en el flujo de la corriente de alimentación de ácido sulfúrico a la torre de absorción.

En la figura 3.5 se muestra como a medida que aumenta el flujo de ácido sulfúrico de almacenamiento disminuye la composición del ácido sulfúrico fuerte que sale de la torre de absorción. Esto se debe a que en este equipo lo que ocurre es la absorción del SO_3 en el agua contenida en el ácido sulfúrico de almacenamiento, si el flujo de SO_3 que es la sustancia que se transfiere se mantiene constante y el de ácido que es la sustancia disolvente aumenta trae como consecuencia la dilución del ácido producto final y por tanto se obtiene un ácido débil, de baja concentración.

A modo de conclusión se puede decir que el modelo de simulación que se obtiene representa adecuadamente la planta de producción de ácido sulfúrico objeto de estudio debido a que la validación se realiza de forma correcta pues los errores cometidos entre las variables de operación y las variables de simulación no superan el 10% y los análisis de sensibilidad realizados responden de manera esperada y acertada ante los cambios que se producen.

3.4 Evaluación del proceso de conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre en el convertidor

Caso base:

A continuación se muestra para el caso base de estudio el comportamiento de diferentes variables en el convertidor para evaluar el rendimiento de este

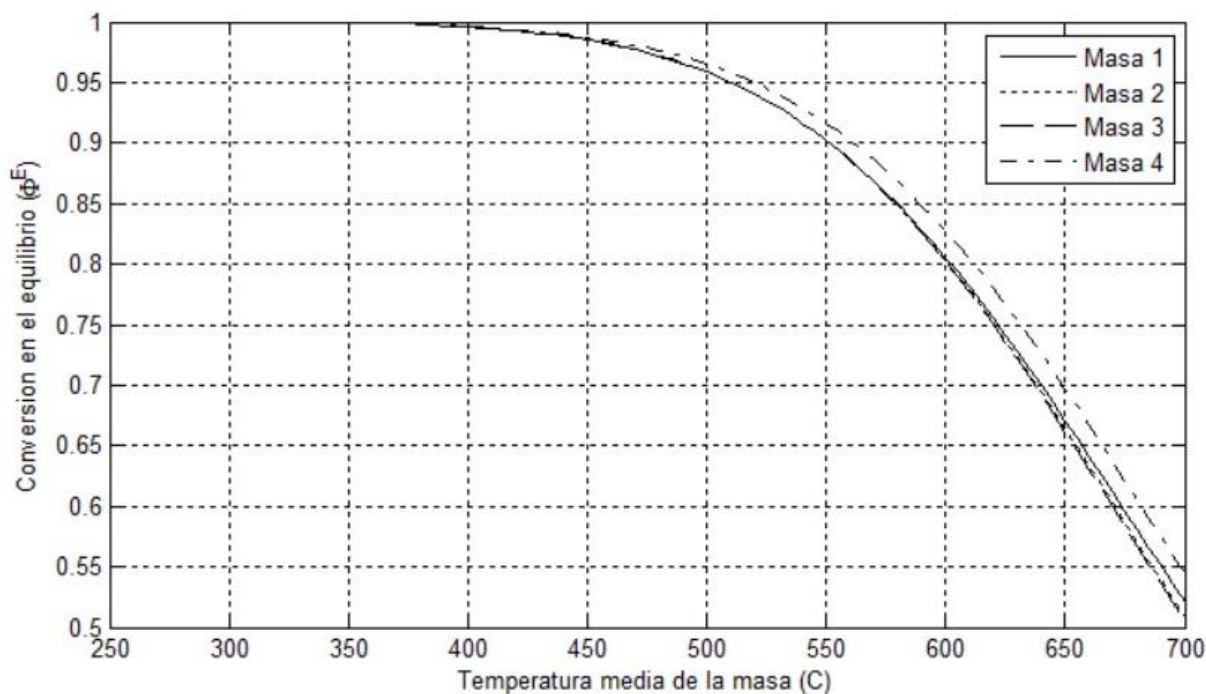


Figura 3.6 Conversión de cada masa del convertidor ante la influencia de la temperatura media de cada masa.

En la figura 3.6 se observa que al aumentar la temperatura media de cada masa catalítica disminuye la conversión de reacción para la misma. Se aprecia que existe un comportamiento similar para la relación de estas variables en cada masa del convertidor, existiendo una pequeña diferencia en la curva de la cuarta masa con respecto a las tres anteriores. En temperaturas entre 350 °C y 550 °C, un cambio de temperatura no implica una variación significativa de los valores de conversión, mientras que para temperaturas por encima de 550 °C ya existen cambios apreciables de la conversión con respecto a la temperatura

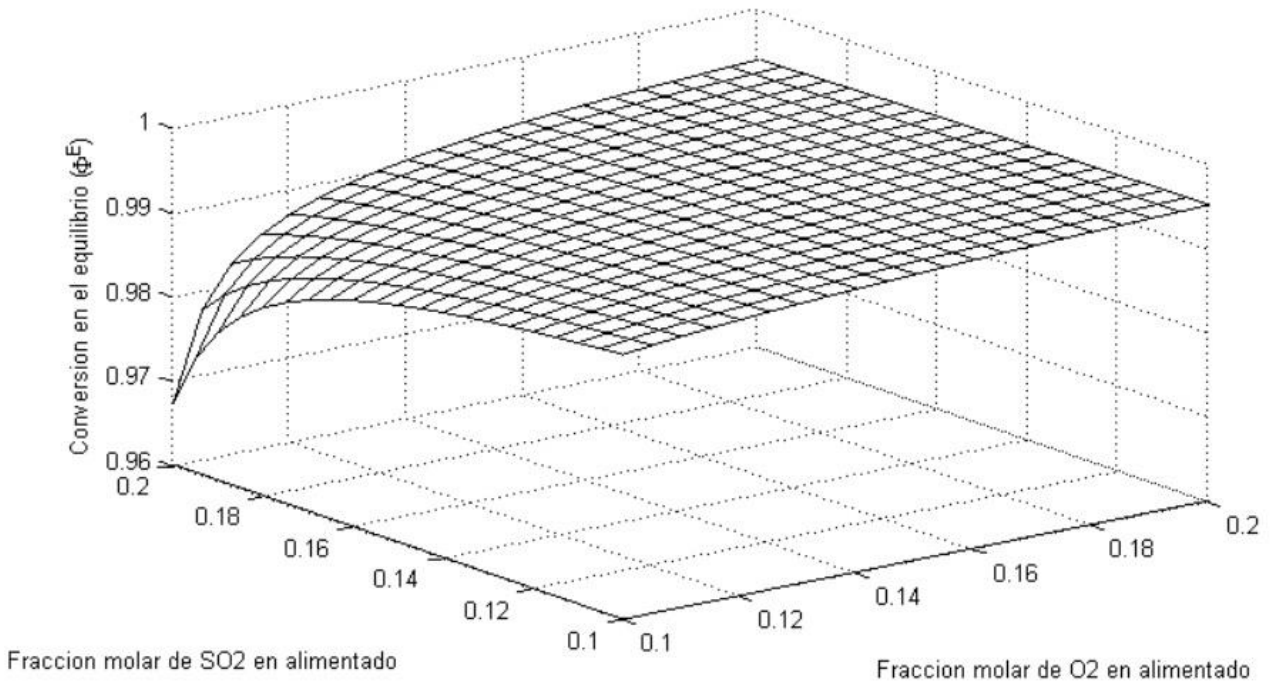


Figura 3.7 Comportamiento de la conversión en el convertidor ante el cambio de la fracción molar de dióxido de azufre de entrada y el cambio de la fracción molar de dióxígeno de entrada.

En la figura 3.7 se aprecia la influencia de la fracción molar de SO₂ y O₂ en la corriente de alimentado al convertidor sobre la conversión de equilibrio en este equipo. Las menores conversiones se obtiene para los mayores porcentajes de SO₂ y menores porcentajes de oxígeno mientras que el mayor valor de conversión se obtiene para los mayores porcentajes de ambos componentes en la corriente de alimentación. Para los menores valores de oxígeno, una disminución de SO₂ incrementa apreciablemente la conversión mientras que para altos valores de oxígeno no existe una variación apreciable de la conversión con la disminución de SO₂. Para bajos porcentajes de SO₂ no hay un incremento apreciable de la conversión con el incremento de la cantidad de oxígeno mientras que para altos valores de SO₂ si existe una apreciable variación de la conversión con el incremento de la cantidad de oxígeno. Se puede concluir que al disminuir la relación O₂/SO₂ del gas, manteniendo constante el oxígeno a bajas concentraciones y aumentando el SO₂ o manteniendo el SO₂ a altas concentraciones y disminuyendo el oxígeno, se reduce potencialmente la eficiencia de oxidación del SO₂ catalítico.

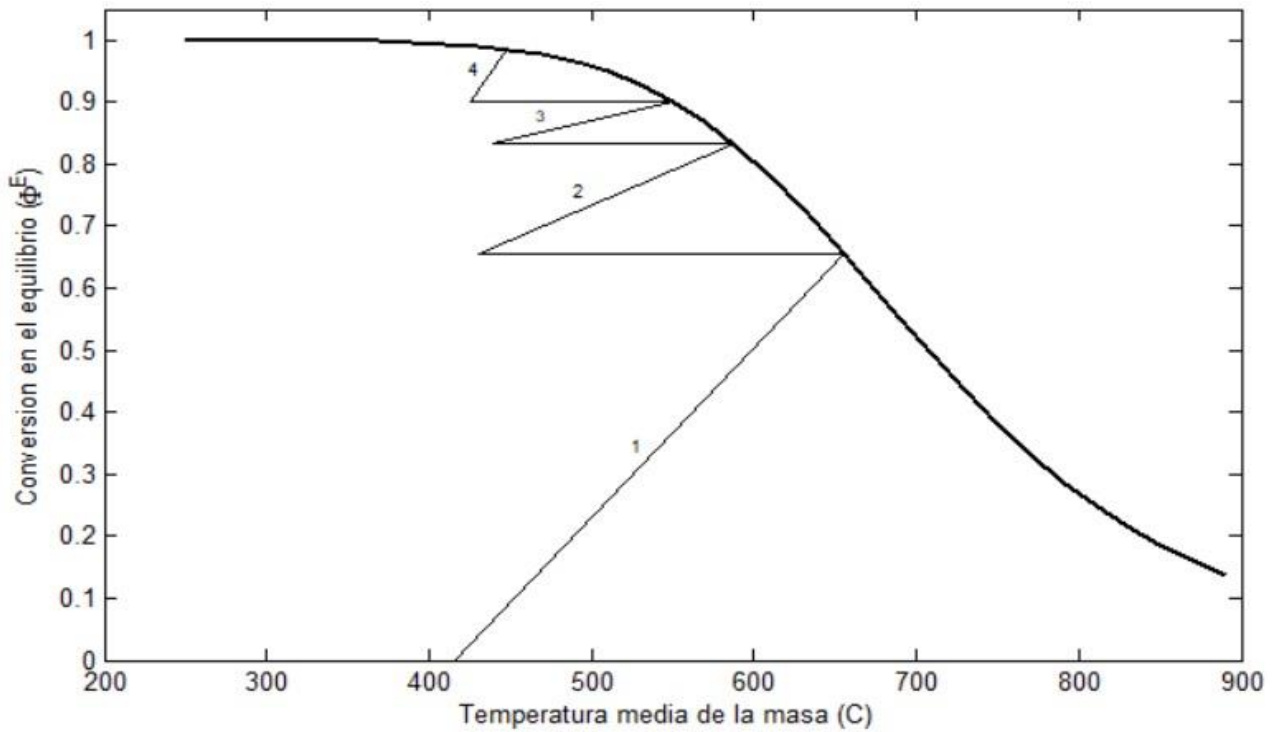


Figura 3.8 Comportamiento de la conversión en el equilibrio con respecto al camino de calentamiento y enfriamiento en el convertidor para el caso base.

La figura 3.8 describe las ventajas de utilizar varias masas catalíticas para incrementar la conversión en la oxidación de dióxido de azufre. La oxidación del dióxido de azufre aumenta con el paso por cada masa. La figura muestra, sin embargo, que la adición de una cuarta masa probablemente no sería necesaria por la poca producción de trióxido de azufre y por tanto, de la producción de ácido sulfúrico. Sin embargo merece la pena desde el punto de vista de la minimización de las emisiones de dióxido de azufre ya que este pasa intacto a través de la torre de absorción en la producción de ácido sulfúrico.

De la figura 3.8 se obtienen los siguientes resultados:

Tabla 3.6. Comportamiento de la conversión con respecto a las temperaturas de entrada y salida de cada masa catalítica para el caso base

Corrientes	Temperatura (C)	Conversión (%)	Conversión acumulada (%)	Conversión total (%)
EM1	415,12			
SM1	655,14	65,6	65,6	
EM2	430,02			
SM2	588,03	51,16	83,22	
EM3	440,01			98,56
SM3	550,14	41,83	90,29	
EM4	425,36			
SM4	448,79	85,16	98,56	

En la tabla 3.6 se aprecia que en el caso base la conversión total es de 98,56 % de los 17,04 kmol/h de dióxido de azufre que se alimentan al convertidor en la corriente de gases que salen de la caldera de recuperación. Dando como resultado a la salida del convertidor 15,62 kg/h (0,2439 kmol/h) de dióxido de azufre y 1 345,02 kg/h (16,80 kmol/h) de trióxido de azufre.

Caso de estudio 1: Comportamiento de la conversión en el equilibrio con respecto al camino de calentamiento y enfriamiento en el convertidor para un aumento de temperatura de entrada a cada masa hasta 500 °C.

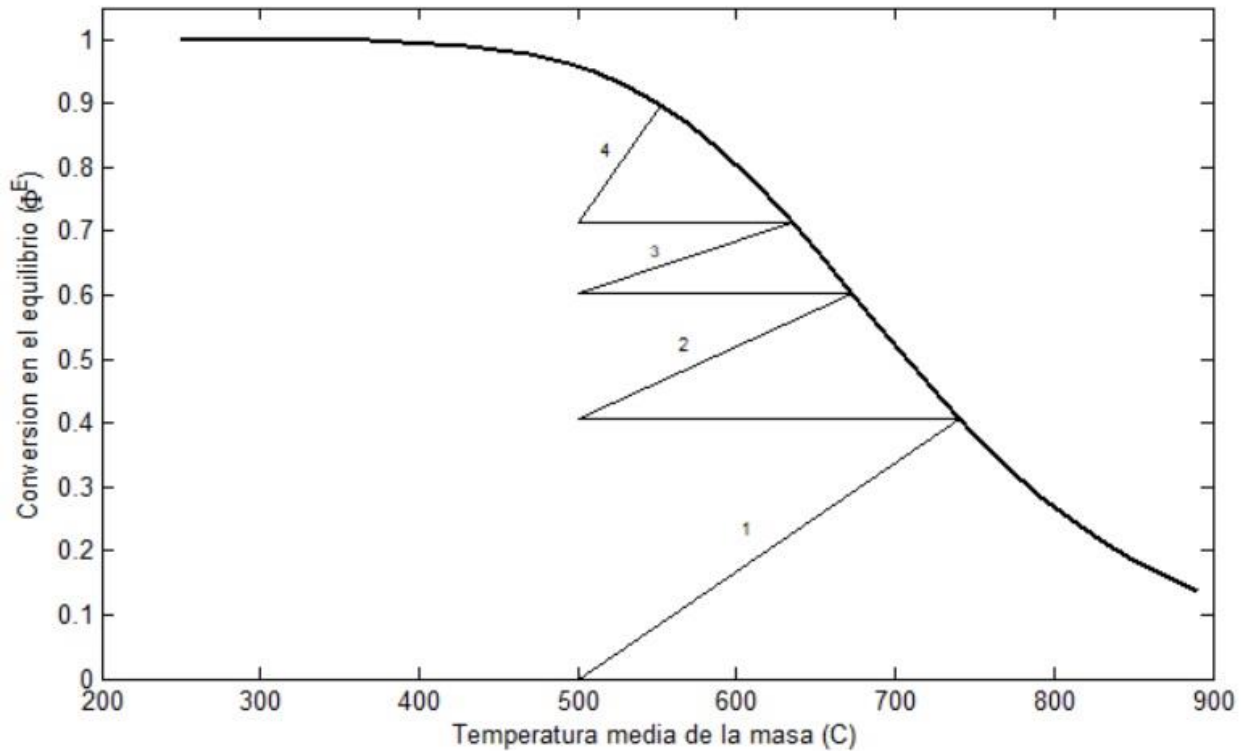


Figura 3.9 Comportamiento de la conversión en el equilibrio con respecto al camino de calentamiento y enfriamiento en el convertidor para un aumento de la temperatura de entrada a cada masa hasta 500 °C.

En el gráfico 3.9 se aprecia como al aumentar la temperatura de entrada a cada masa, disminuye la conversión en las mismas con respecto al caso base. Resultado que a pesar de ser negativo coincide con lo que se reporta en la bibliografía. Los resultados del gráfico se muestran a continuación:

Tabla 3.7. Comportamiento de la conversión con respecto a las temperaturas de entrada y salida de cada masa catalítica para un aumento de la temperatura de entrada a cada masa hasta 500 °C.

Corrientes	Temperatura (C)	Conversión (%)	Conversión acumulada (%)	Conversión total (%)
EM1	500,00			
SM1	740,43	40,74	40,74	
EM2	500,00			
SM2	673,81	32,56	60,04	
EM3	500,00			89,75
SM3	635,70	27,68	71,18	
EM4	500,00			
SM4	553,16	64,45	89,75	

En la tabla 3.7 se aprecia que en caso de aumentar la temperatura de entrada de cada masa hasta 500 °C, la conversión total disminuye hasta de 89,75 % de los 17,04 kmol/h de dióxido de azufre que se alimentan al convertidor en la corriente de gases que salen de la caldera de recuperación. Dando como resultado a la salida del convertidor 111,86 kg/h (1,7462 kmol/h) de dióxido de azufre y 1 224,74 kg/h (15,30 kmol/h) de trióxido de azufre.

Con estos resultados se estima un aumento de 96,24 kg/h del dióxido de azufre en la salida del convertidor, representando un 615,94 % más de dióxido de azufre que se emite a la atmósfera con respecto al caso base. Mientras que la producción de trióxido de azufre disminuye en 120,27 kg/h, lo cual representa una disminución del 8,94 % de la producción.

Caso de estudio 2: Comportamiento de la conversión en el equilibrio con respecto al camino de calentamiento y enfriamiento en el convertidor para una disminución de temperatura de entrada a cada masa hasta 400 °C.

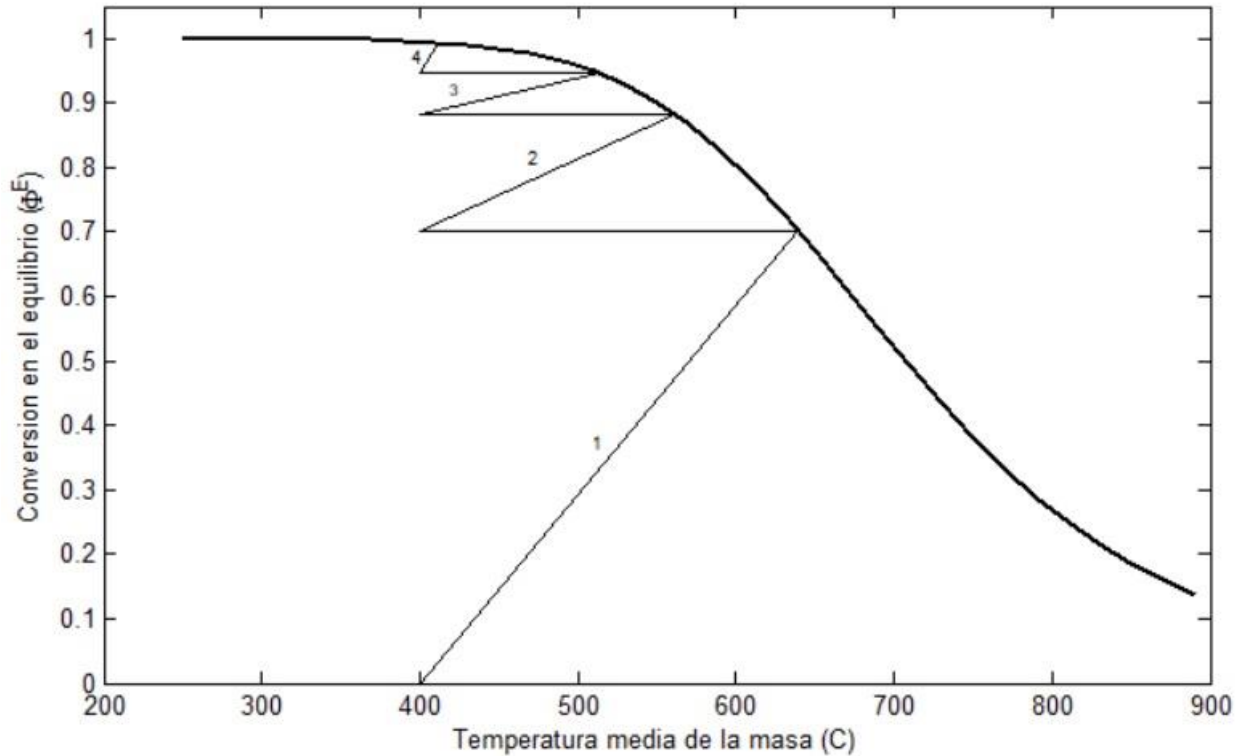


Figura 3.10 Comportamiento de la conversión en el equilibrio con respecto al camino de calentamiento y enfriamiento en el convertidor para una disminución de la temperatura de entrada a cada masa hasta 400 °C.

En el gráfico 3.10 se aprecia como al disminuir la temperatura de entrada a cada masa, aumenta la conversión en las mismas con respecto al caso base. Resultado beneficioso y que además coincide con lo que se reporta en la bibliografía. Los resultados del gráfico se muestran a continuación:

Tabla 3.8. Comportamiento de la conversión con respecto a las temperaturas de entrada y salida de cada masa catalítica para una disminución de la temperatura de entrada a cada masa hasta 400 °C.

Corrientes	Temperatura (C)	Conversión (%)	Conversión acumulada (%)	Conversión total (%)
EM1	400,00	70,01	70,01	
SM1	639,52			
EM2	400,00	60,45	88,14	
SM2	562,49			99,40
EM3	400,00	53,81	94,56	
SM3	514,23			
EM4	400,00	88,91	99,4	
SM4	411,10			

En la tabla 3.8 se aprecia que en caso de disminuir la temperatura de entrada de cada masa hasta 400 °C, la conversión total aumenta hasta de 99,40 % de los 17,04 kmol/h de dióxido de azufre que se alimentan al convertidor en la corriente de gases que salen de la caldera de recuperación. Dando como resultado a la salida del convertidor 6,58 kg/h (0,1028 kmol/h) de dióxido de azufre y 1 356,31 kg/h (16,94 kmol/h) de trióxido de azufre.

Con estos resultados se estima una disminución de 9,04 kg/h del dióxido de azufre en la salida del convertidor, representando un 57,85 % menos de dióxido de azufre que se emite a la atmósfera con respecto al caso base. Mientras que la producción de trióxido de azufre aumenta en 11,30 kg/h, lo cual representa un aumento del 0,84 % de la producción.

Caso de estudio 3: Comportamiento de la conversión en el equilibrio con respecto al camino de calentamiento y enfriamiento en el convertidor para una disminución de temperatura de entrada a cada masa hasta 380 °C.

Eriksen *et al.* (1995) , King *et al.* (2013) y Pathak *et al.* (2019) entre otros autores, recomiendan que la temperatura de entrada a cada masa se encuentre en el rango de 400 y 600 °C. Debido a que en temperaturas bajas el pentóxido de vanadio se funde y forma una capa fundida sobre los poros del sustrato y a altas temperaturas se vuelve inactivo cuando la fase fundida reacciona con el sustrato y bloquea los poros. Un estudio realizado por Del

Solar (2016), demuestra que hasta 380 °C, todavía funcionan correctamente las masas de pentóxido de vanadio. Es por esto que se utiliza como referencia para este caso de estudio.

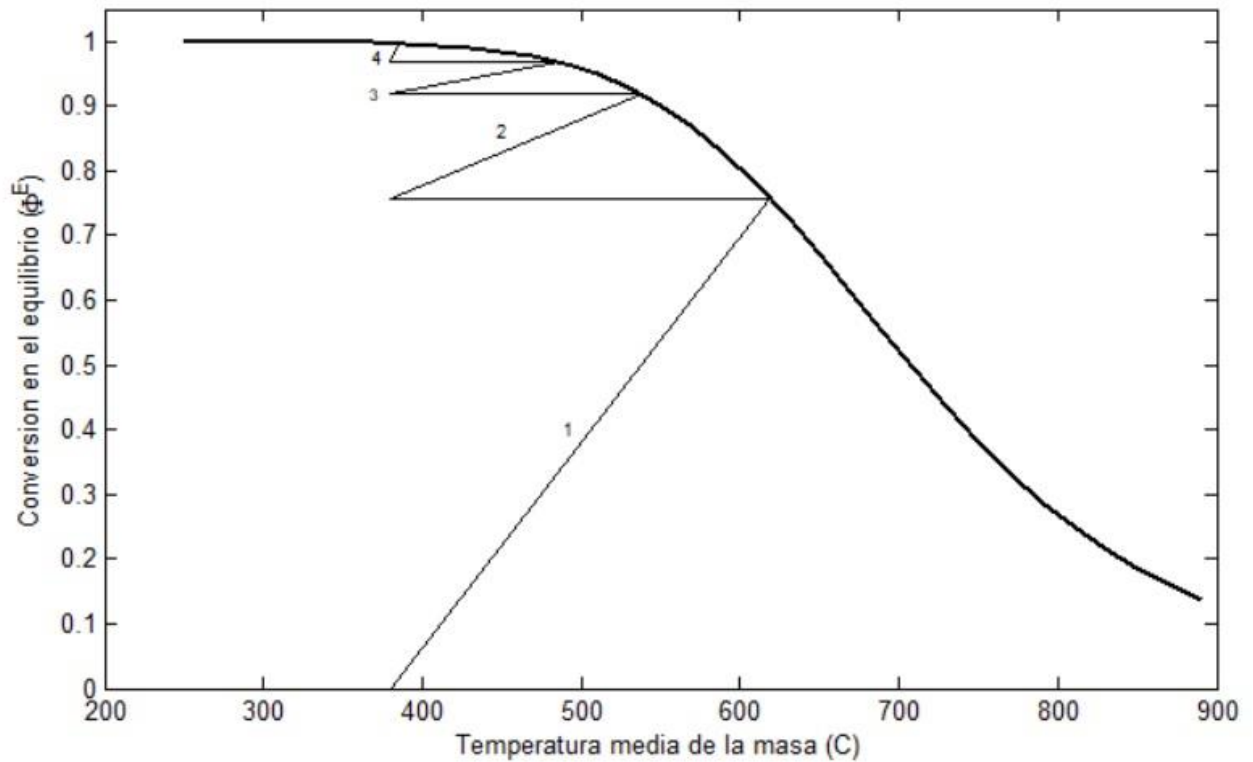


Figura 3.11 Comportamiento de la conversión en el equilibrio con respecto al camino de calentamiento y enfriamiento en el convertidor para una disminución de la temperatura de entrada a cada masa hasta 380 °C.

En el gráfico 3.11 se aprecia como al disminuir la temperatura de entrada a cada masa, aumenta la conversión en las mismas con respecto al caso base. Resultado beneficioso y que además coincide con lo que se reporta en la bibliografía. Los resultados del gráfico se muestran a continuación:

Tabla 3.9. Comportamiento de la conversión con respecto a las temperaturas de entrada y salida de cada masa catalítica para una disminución de la temperatura de entrada a cada masa hasta 380 °C.

Corrientes	Temperatura (C)	Conversión (%)	Conversión acumulada (%)	Conversión total (%)
EM1	380,00			
SM1	619,76	75,52	75,52	
EM2	380,00			
SM2	538,1	66,59	91,82	
EM3	380,00			99,74
SM3	487,72	60,09	96,76	
EM4	380,00			
SM4	385,05	95,94	99,74	

En la tabla 3.9 se aprecia que en caso de disminuir la temperatura de entrada de cada masa hasta 380 °C, la conversión total aumenta hasta de 99,74 % de los 17,04 kmol/h de dióxido de azufre que se alimentan al convertidor en la corriente de gases que salen de la caldera de recuperación. Dando como resultado a la salida del convertidor 1,72 kg/h (0,0269 kmol/h) de dióxido de azufre y 1 362,75 kg/h (17,02 kmol/h) de trióxido de azufre.

Con estos resultados se estima una disminución de 13,90 kg/h del dióxido de azufre en la salida del convertidor, representando un 88,97 % menos de dióxido de azufre que se emite a la atmósfera con respecto al caso base. Mientras que la producción de trióxido de azufre aumenta en 17,73 kg/h, lo cual representa un aumento del 1,32 % de la producción.

Conclusiones parciales

1. El modelo de simulación que se obtiene se ajusta al caso base con errores que no superan el 10% en variables como flujo, temperatura y composición en las diferentes etapas del proceso de producción de ácido sulfúrico.
2. El modelo de simulación responde adecuadamente ante cambios en las corrientes de entrada al proceso.
3. Para el caso base que se analiza la conversión total de dióxido de azufre es de 98,56 % obteniéndose a la salida del convertidor 15,62 kg/h (0,2439 kmol/h) de dióxido de azufre y 1 345,02 kg/h (16,80 kmol/h) de trióxido de azufre.

4. Con el incremento de la temperatura de entrada de cada masa hasta 500 °C, la conversión total disminuye hasta de 89,75 %, dando como resultado a la salida del convertidor un incremento de un 615,94 % de dióxido de azufre que se emite a la atmósfera con respecto al caso base, mientras que la producción de trióxido de azufre disminuye en 120,27 kg/h, lo cual representa una disminución del 8,94 % de la producción.
5. Una disminución de la temperatura de entrada de cada masa hasta 380 °C conlleva a que la conversión total de dióxido de azufre aumente hasta de 99,74 % representando un 88,97 % menos de dióxido de azufre que se emite a la atmósfera con respecto al caso base, mientras que la producción de trióxido de azufre aumenta en 17,73 kg/h, lo cual representa un incremento de 1,32 % de la producción.
6. En la evaluación del proceso de conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre en el convertidor se comprueba que disminuyendo la temperatura de entrada a cada masa catalítica aumenta la conversión de dióxido de azufre, disminuyen las emisiones de dióxido de azufre a la atmósfera y aumenta la producción.

CONCLUSIONES

1. En la evaluación del convertidor se comprueba que disminuyendo la temperatura de entrada de los gases a cada masa catalítica del convertidor, se logra aumentar la conversión de dióxido de azufre, una reducción de las emisiones de este compuesto el aumento de la producción de trióxido de azufre, por lo que se valida la hipótesis
2. Se valida el modelo de simulación que se obtiene con errores que no superan el 10% y comprobando que el mismo responde de manera acertada ante los cambios que se producen.
3. Una disminución de la temperatura de entrada de cada masa hasta 380 °C conlleva a que la conversión total de dióxido de azufre aumente hasta de 99,74 % representando un 88,97 % menos de dióxido de azufre que se emite a la atmósfera con respecto al caso base, mientras que la producción de trióxido de azufre aumenta en 17,73 kg/h, lo cual representa un incremento de 1,32 % de la producción.

RECOMENDACIONES

1. En próximas investigaciones calcular los requerimientos de utilidades para el enfriamiento de los gases hasta las temperaturas propuestas para la entrada a cada masa del convertidor.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

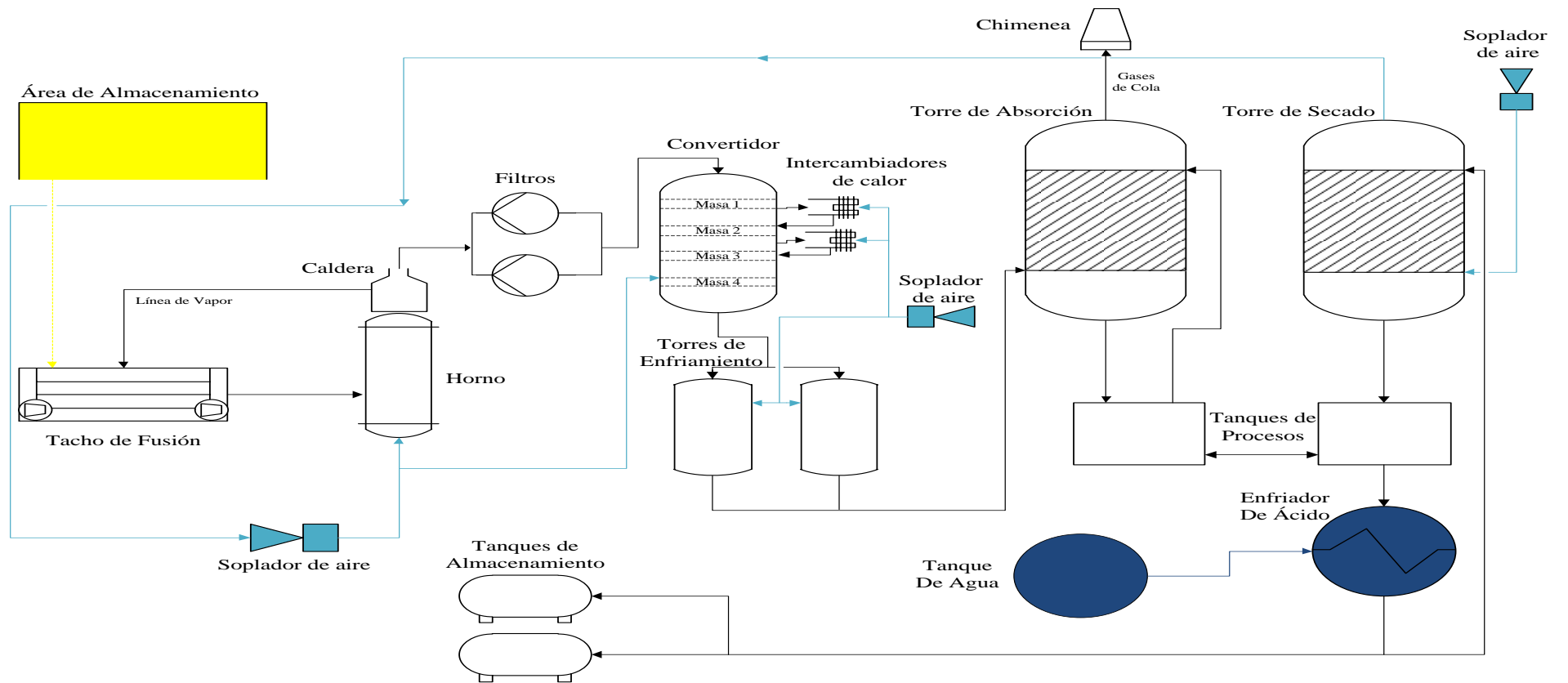
1. Abisoye, B., y Abisoye, O. A. (2018). Simulation of electric power plant performance using Excel®-VBA.
2. Al-Hassan, A. Y., y Hill, D. R. (1986). Islamic technology; an illustrated history.
3. Battsengel, A., Batnasan, A., Narankhuu, A., Haga, K., Watanabe, Y., y Shibayama, A. J. H. (2018). Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *179*, 100-109.
4. Boucheikhchoukh, A., Thibault, J., y Fauteux-Lefebvre, C. J. T. C. J. o. C. E. (2020). Catalyst design using artificial intelligence: SO₂ to SO₃ case study. *98(9)*, 2016-2031.
5. Boyd, D. A. J. A. C. I. E. (2016). Sulfur and its role in modern materials science. *55(50)*, 15486-15502.
6. Buell, L., Heise, U. K., Thornber, K. J. A. r. o. e., y resources. (2011). Literature and environment. *36*, 417-440.
7. Chaijareenont, P., Prakhamsai, S., Silthampitag, P., Takahashi, H., y Arksornnukit, M. J. D. m. j. (2018). Effects of different sulfuric acid etching concentrations on PEEK surface bonding to resin composite. *37(3)*, 385-392.
8. Chowdhury, N. B., Hasan, Z., y Biplob, A. J. J. o. S. (2012). HYSYS simulation of a sulfuric acid plant and optimization approach of annual profit. *2(4)*, 179-182.
9. Cruz, C. C. E. (2005). *Produccion mas limpia en el proceso de obtencion de acido sulfurico* [Universitat de Girona].
10. Del Solar, J. E. V. (2016). Elaboración de un modelo para predecir la operación del convertidor de la planta de ácido sulfúrico.
11. Demol, J., Ho, E., Soldenhoff, K., y Senanayake, G. J. H. (2019). The sulfuric acid bake and leach route for processing of rare earth ores and concentrates: A review. *188*, 123-139.
12. Elvers, B. (1991). *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* (Vol. 17). Verlag Chemie Hoboken, NJ.

13. Eriksen, K., Karydis, D., Boghosian, S., y Fehrmann, R. J. J. o. C. (1995). Deactivation and compound formation in sulfuric-acid catalysts and model systems. *155*(1), 32-42.
14. Gałgól, M., Cako, E., Fedorov, K., Soltani, R. D. C., Przyjazny, A., y Boczkaj, G. J. J. o. M. L. (2020). Hydrodynamic cavitation based advanced oxidation processes: Studies on specific effects of inorganic acids on the degradation effectiveness of organic pollutants. *307*, 113002.
15. Gázquez, M. J., Contreras, M., Pérez-Moreno, S. M., Guerrero, J. L., Casas-Ruiz, M., y Bolívar, J. P. J. M. (2021). A Review of the Commercial Uses of Sulphate Minerals from the Titanium Dioxide Pigment Industry: The Case of Huelva (Spain). *11*(6), 575.
16. Jiang, Y., y Yin, S. J. I. T. o. I. I. (2018). Recent advances in key-performance-indicator oriented prognosis and diagnosis with a MATLAB toolbox: DB-KIT. *15*(5), 2849-2858.
17. King, M., Moats, M., y Davenport, W. G. (2013). *Sulfuric acid manufacture: analysis, control and optimization*. Newnes.
18. Mangini, L. F. K., Valt, R. B. G., de Santana Ponte, M. J. J., de Araújo Ponte, H. J. S., y Technology, P. (2020). Vanadium removal from spent catalyst used in the manufacture of sulfuric acid by electrical potential application. *246*, 116854.
19. Marier, P., y Dibbs, H. J. T. A. (1974). The catalytic conversion of SO₂ to SO₃ by fly ash and the capture of SO₂ and SO₃ by CaO and MgO. *8*(1-2), 155-165.
20. Meyer, B. J. C. R. (1976). Elemental sulfur. *76*(3), 367-388.
21. MICROSOFT, C. D. C. (2010). MICROSOFT EXCEL.
22. Mounaam, A., Chhiti, Y., Souissi, A., Salouhi, M., Harmen, Y., y Khouakhi, M. E. (2020). Simulation and Optimization of an Industrial Sulfuric Acid Plant with Contact Process Using Python-Unisim Design. International Conference on Simulation and Modeling Methodologies, Technologies and Applications,
23. Mounaam, A., Harmen, Y., Chhiti, Y., Souissi, A., Salouhi, M., y El Khouakhi, M. (2020). UniSim-Design Simulation and Analysis of a Sulphuric Acid Manufacturing Plant with Double Absorption Process. SIMULTECH,
24. Oliveira, C. C., Rochedo, P. R., Bhardwaj, R., Worrell, E., Szklo, A. J. B., Bioproducts, y Biorefining. (2020). Bio-ethylene from sugarcane as a competitiveness strategy for the Brazilian chemical industry. *14*(2), 286-300.

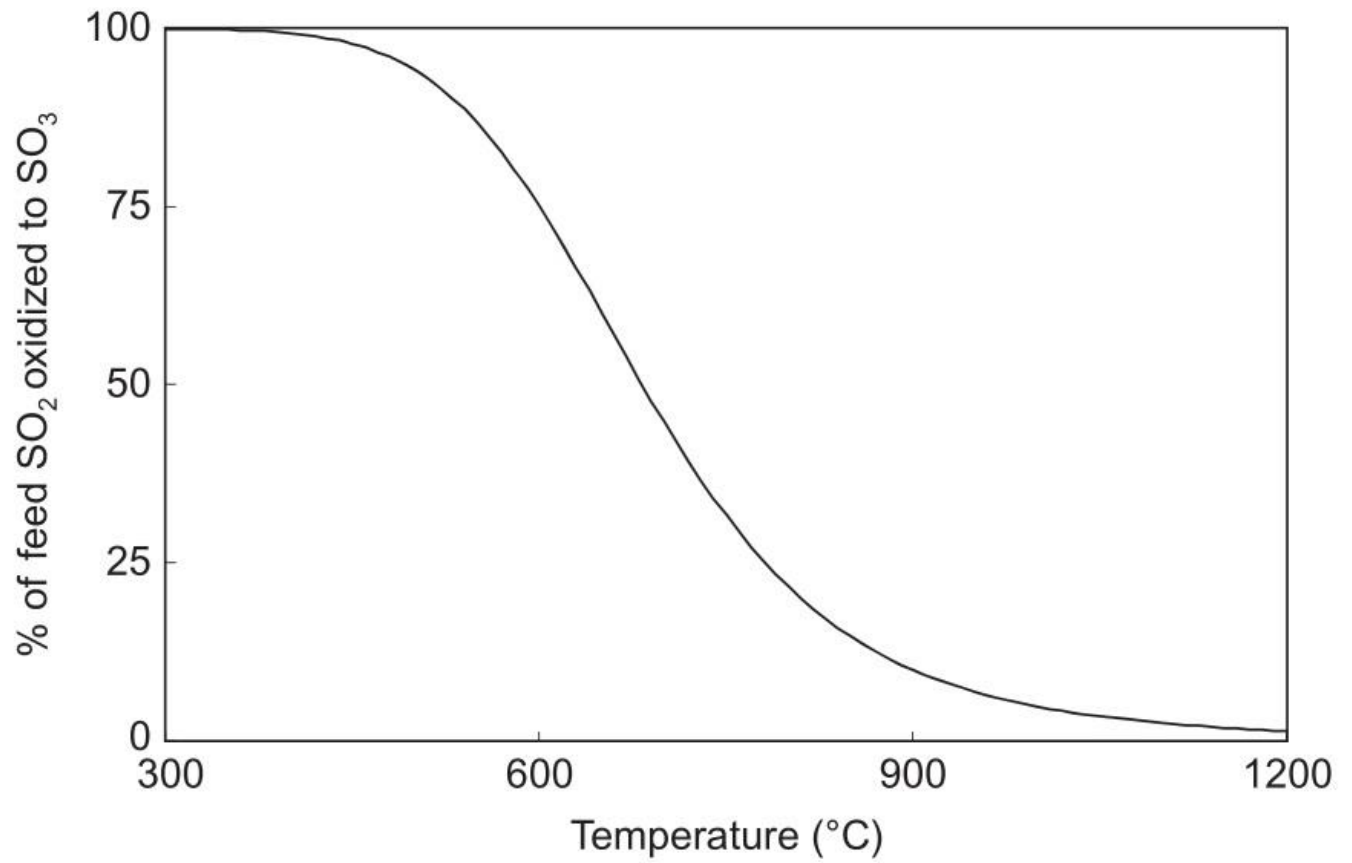
25. Pathak, S., Goswami, A., y Upadhyayula, S. J. I. J. o. H. E. (2019). Kinetic modeling and simulation of catalyst pellet in the high temperature sulfuric acid decomposition section of Iodine-Sulfur process. *44(59)*, 30850-30864.
26. Rioyo, J., Tuset, S., Grau, R. J. M. P., y Review, E. M. (2022). Lithium extraction from spodumene by the traditional sulfuric acid process: A review. *43(1)*, 97-106.
27. Romanovskaia, E., Romanovski, V., Kwapinski, W., y Kurilo, I. J. H. (2021). Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach. *200*, 105568.
28. Scenna, N. J., Aguirre, P. A., Benz, S. J., Chiotti, O. J., Espinosa, H. J., Ferrero, M. B., Montagna, J. M., Mussati, M. C., Pérez, G. A., y Rodríguez, J. (2015). Modelado, simulación y optimización de procesos químicos.
29. Shone, R. J. T. E. J. (1989). TK SOLVER PLUS. *99(398)*, 1284-1286.
30. Si, Z., Han, D., Gu, J., Song, Y., y Liu, Y. J. A. T. E. (2020). Exergy analysis of a vacuum membrane distillation system integrated with mechanical vapor recompression for sulfuric acid waste treatment. *178*, 115516.
31. Sippola, H., Taskinen, P. J. J. o. C., y Data, E. (2014). Thermodynamic properties of aqueous sulfuric acid. *59(8)*, 2389-2407.
32. Sultana, S. T., y Amin, M. R. J. J. o. C. E. (2011). Aspen-Hysys Simulation Of Sulfuric Acid Plant. *26*, 47-49.
33. Tabatabai, M. J. M. o. S. A. P. C., y Properties, M. (1983). Sulfur. *9*, 501-538.
34. Thawornchaisit, U., Juthaisong, K., Parsongjeen, K., Phoengchan, P. J. J. o. M. C., y Management, W. (2019). Optimizing acid leaching of copper from the wastewater treatment sludge of a printed circuit board industry using factorial experimental design. *21(6)*, 1291-1299.
35. Toubri, Y., Plante, B., Demers, I., y Fillion, M. J. J. o. C. P. (2022). Probing cleaner production opportunities of the Lac Tio pyrite-enriched tailings generated to alleviate sulfur dioxide emissions. *357*, 132027.
36. Várnai, K., Petri, L., y Nagy, L. J. P. P. C. E. (2021). Prospective Evaluation of Spent Sulfuric Acid Recovery by Process Simulation. *65(2)*, 243-250.
37. Vega, J. M. (2018). SIMULADORES DE PROCESOS EN LA CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA.

38. Vera-Dávila, A. G., Delgado-Ariza, J. C., y Sepúlveda-Mora, S. B. J. R. d. i., desarrollo e innovación. (2018). Validación del modelo matemático de un panel solar empleando la herramienta Simulink de Matlab. 8(2), 343-356.
39. Viera, R., López, S., y Levi, M. J. E. P. y. E., La Habana. (1988). Modelación matemática para ingenieros químicos.
40. Wang, T., Le, T., Hu, J., Ravindra, A. V., Xv, H., Zhang, L., Wang, S., y Yin, S. J. U. S. (2022). Ultrasonic-assisted ozone degradation of organic pollutants in industrial sulfuric acid. 106043.
41. Yan, C., Yin, R., Lu, Y., Dada, L., Yang, D., Fu, Y., Kontkanen, J., Deng, C., Garmash, O., y Ruan, J. J. G. R. L. (2021). The Synergistic Role of Sulfuric Acid, Bases, and Oxidized Organics Governing New-Particle Formation in Beijing. 48(7), e2020GL091944.
42. Yang, J. H., Koedrith, P., Kang, D. S., Kee, N. K., Jung, J.-H., Lee, C. M., Ahn, Y.-S., y Seo, Y. R. J. J. o. C. P. (2019). A putative adverse outcome pathway relevant to carcinogenicity induced by sulfuric acid in strong inorganic acid mists. 24(3), 139.
43. Young, J., y Stikeleather, L. J. T. o. t. A. (1991). Use of TK Solver in agricultural engineering instruction. 34(1), 301-0306.
44. Zapata, A. R., Benítez, L., Lezama, J., Gamarra, S., y Mattarella, L. (2015). SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS-PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO.
45. Zhang, H., Wang, T., Zhang, Y., Wang, J., Sun, B., y Pan, W.-P. J. J. o. C. P. (2020). A review on adsorbent/catalyst application for mercury removal in flue gas: Effect of sulphur oxides (SO₂, SO₃). 276, 124220.

Anexo 1: Diagrama de flujos



Anexo 2: Gráfica de conversión vs temperatura para la reacción de equilibrio del dióxido de azufre



Anexo 3: Simulación en MATLAB de la planta

```
1 function planta
2
3 % ORDEN DE LOS COMPONENTES
4 % 1 2 3 4 5 6 7
5 % O2 N2 H2O S SO2 SO3 H2SO4
6
7
8
9 % Corriente de aire humedo
10 AH = struct( ...
11     'X', 1, ...
12     'T', 50, ... % C
13     'P', 180.32, ... % kPa
14     'F', 7320, ... % m3/h
15     'Comp', [0.15, 0.70, 0.15, 0, 0, 0, 0] ...
16 );
17
18 S = struct( ...
19     'X', 0, ...
20     'T', 140, ... % C
21     'P', 180.32, ... % kPa
22     'F', 17.044, ... % kmol/h
23     'Comp', [0, 0, 0, 1, 0, 0, 0] ...
24 );
25
26 AA = struct( ...
27     'X', 0, ...
28     'T', 70, ... % C
29     'P', 110.32, ... % kPa
30     'F', 1405.9, ... % kmol/h
31     'Comp', [0, 0, 0.0861, 0, 0, 0, 0.9139] ...
32 );
33
```

```

34 % SIMULACION
35
36 - AS = psicrometria(AH, 0.855);
37 - [ASH, ASC] = divisor(AS, 0.7);
38
39 % HORNNO
40
41 - EH = mezclador(ASH, S);
42 - SH = react_conv(EH, [-1, 0, 0, -1, 1, 0, 0], 4, 1, 0.1);
43
44
45 % CALDERA
46
47 - SCR = interc(SH, 2620000);
48
49
50 % CONVERTIDOR
51
52 - SM1 = react_conv(SCR, [-1, 0, 0, 0, -2, 2, 0], 5, equil2conv(SCR, 240));
53 - SM1E = interc(SM1, 2201800);
54
55 - SM2 = react_conv(SM1E, [-1, 0, 0, 0, -2, 2, 0], 5, equil2conv(SM1E, 269));
56 - SM2E = interc(SM2, 521700);
57
58 - SM3 = react_conv(SM2E, [-1, 0, 0, 0, -2, 2, 0], 5, equil2conv(SM2E, 288));
59
60 - EM4 = mezclador(SM3, ASC)
61 - SM4 = react_conv(EM4, [-1, 0, 0, 0, -2, 2, 0], 5, equil2conv(EM4, 238));
62
63
64 % TORRES DE EENFRIAMIENTO
65
66 - SE = interc(SM4, 1516900);
67
68 % COLUMNA DE ABSORCION
69 - ETA = mezclador(SE, AA);
70 - STA = react_conv(ETA, [0, 0, -1, 0, 0, -1, 1], 6, 0.995);
71 - [GC, AF] = separador(STA, [1, 1, 0, 0, 1, 1, 0]);
72

```