

**Composición del gas rico:**

Dióxido de Carbono	21.6
Monóxido de Carbono	0.3
Hidrógeno	12.5
Metano	65.6

**Composición del SNG:**

Metano	96.3
Monóxido de Carbono	0.02
Hidrógeno	1.38
Nitrógeno + argón	1.1
Dióxido de Carbono	1.2
Sulfuro de hidrógeno	4 ppm

Figura 30 Esquema del proceso de producción de Gas Natural Sustituto GNS (Reimert, 2003)

Capítulo 3

Azufre – Producción de Ácido Sulfúrico

1.3. Producción de azufre y ácido sulfúrico

1.3.1. Proceso Frash. Definición

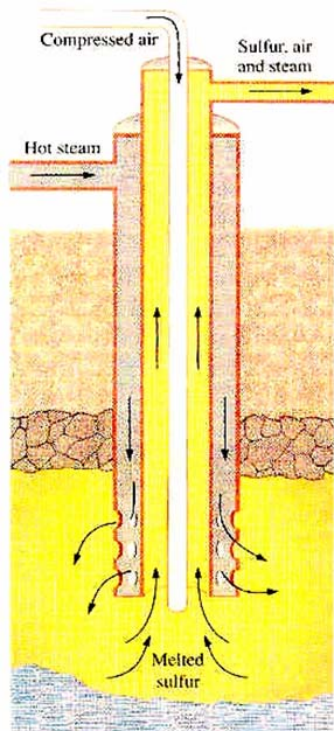
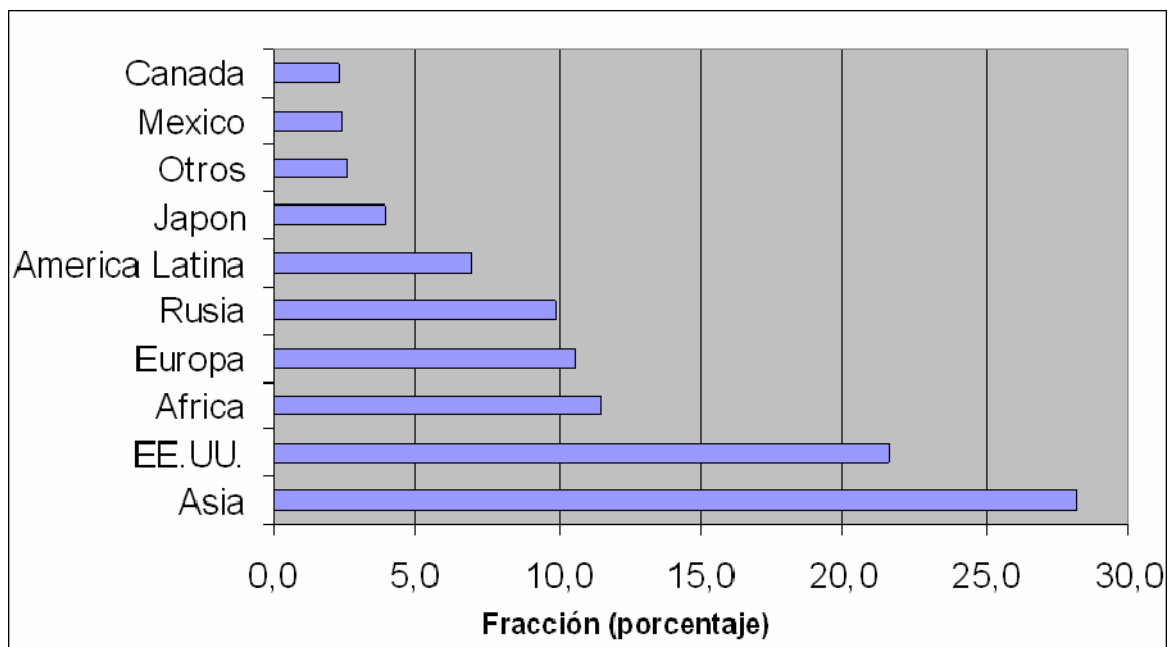


Figura 30 El proceso Frash usa tres tuberías concéntricas colocadas en la formación. Agua sobrecalentada (a una temperatura de 160°C) es bombeada bajo presión a través de la tubería externa. Esto calienta la roca sobre el punto de fusión del azufre, 119°C. El azufre fundido es más pesado que el agua y se acumula en una piscina. Aire calentado y comprimido es bombeado a través de la tubería interna para llevar el azufre en la piscina a través del anulo hasta la superficie.

### 1.3.2. Historia de la manufactura de Ácido Sulfúrico

- Es uno de los procesos industriales más antiguos. Descubierta por alquimistas persas en el siglo X
- $\text{NaNO}_3$  y azufre eran mezclados en un recipiente de vidrio y quemados en una atmósfera húmeda. El ácido era recolectado de los vapores condensados.
- En Inglaterra, 1746, El reactor de cámara de plomo fue desarrollado. Esta invención permitió obtener una mayor conversión (<78%).
- En Inglaterra, 1831, una patente fue llenada que describía la oxidación de dióxido de azufre sobre catalizador de platino, el Proceso de Contacto. Este nuevo proceso incremento el rendimiento de la reacción de 70 hasta un 95%.
- En 1913 fue otorgada una patente a BASF para el uso de pentóxido de vanadio como catalizador en el proceso de contacto
- Para 1930 el  $\text{V}_2\text{O}_5$  se había convertido en el catalizador dominante para el proceso de contacto usado debido a la insensibilidad al envenenamiento y menor costo.
- En 1960 una aplicación de patente fue llenada por Bayer usando el proceso llamado de “doble catalizador” (absorción doble).



**Figura 31** Producción mundial de ácido sulfúrico. El principal uso del ácido sulfúrico es la producción de fertilizantes y detergentes.

### 1.3.3. Proceso de contacto

Comprende tres etapas:

1. Obtención de SO<sub>2</sub>, depuración de los gases
2. Catálisis, conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>
3. Absorción de SO<sub>3</sub>

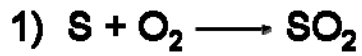
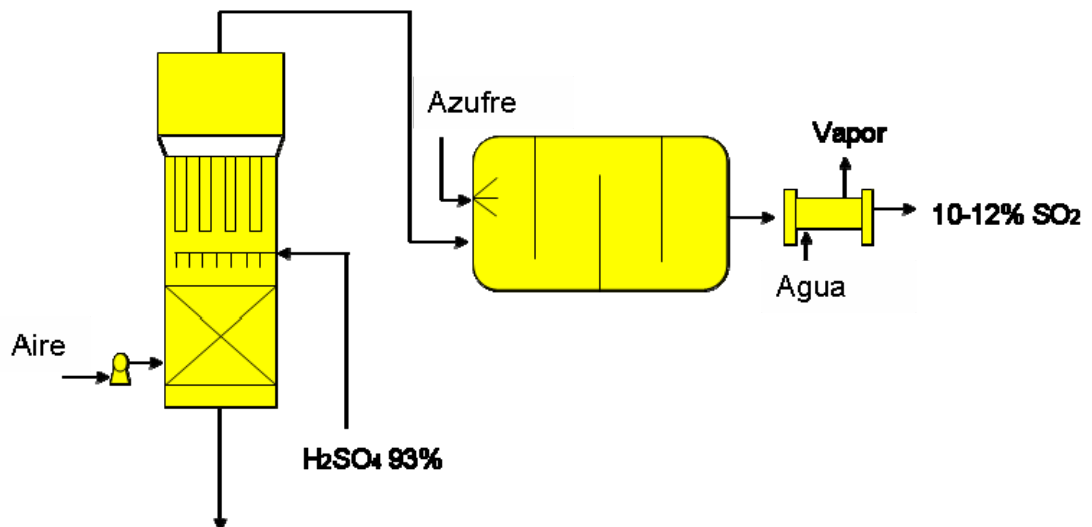
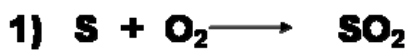


Tabla 1 Calor de reacción en cada una de las etapas

Reacción considerada		$-\Delta H$ (en kJ par kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Combustión	$S + O_2 \rightarrow SO_2$	3 026
Conversión	$SO_2 + 1/2 O_2 \rightarrow SO_3$	1 004
Absorción	$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$	1 390
Dilución del ácido y secado del aire		251

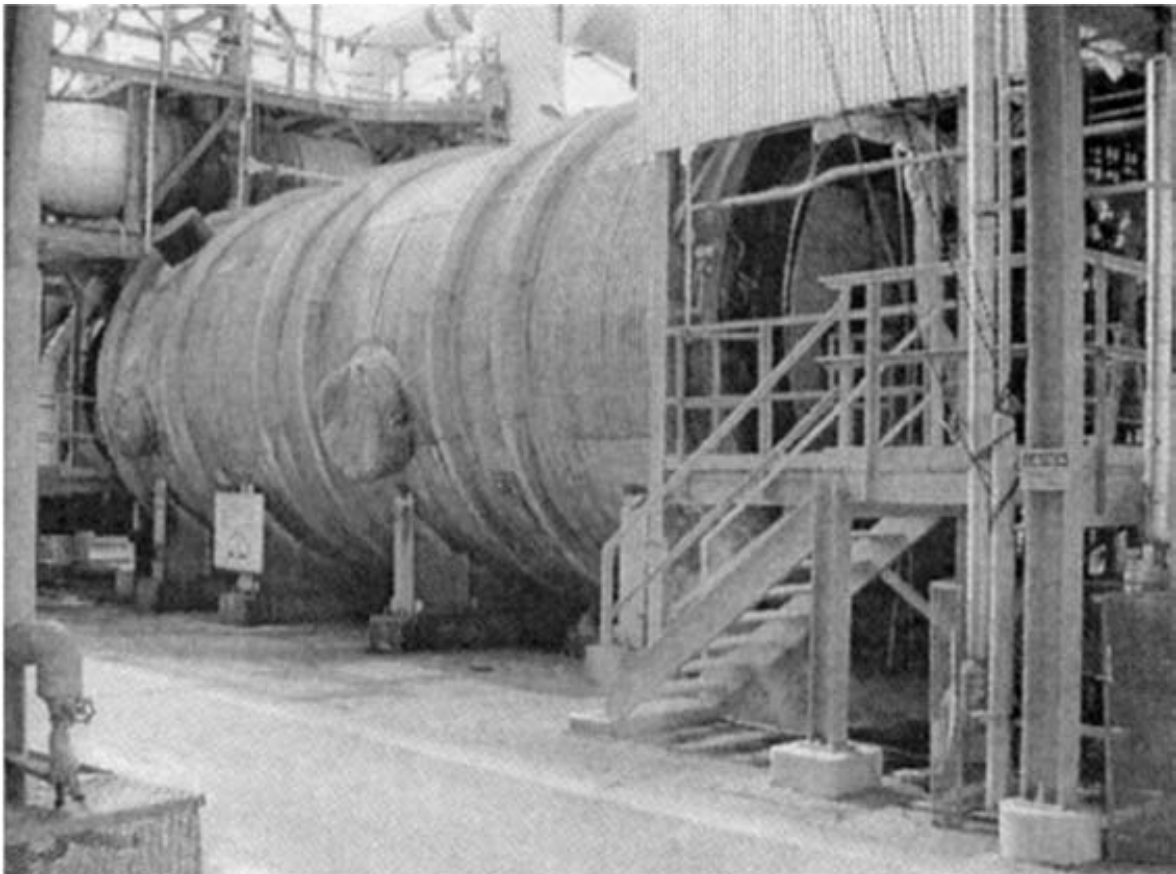
**El proceso es muy EXOTÉRMICO**  $\longrightarrow$  5671 KJ/kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

#### 1.3.3.1. Oxidación de azufre



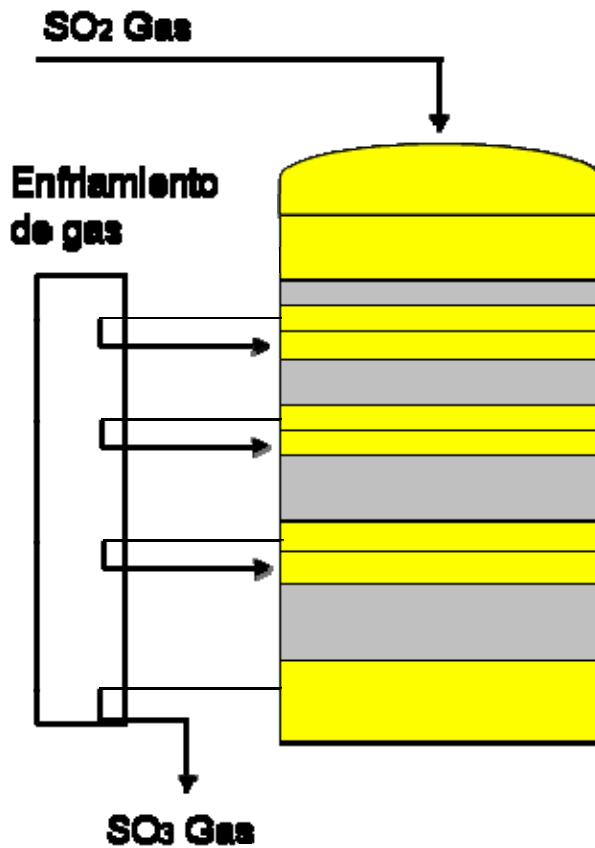
El proceso está formado por una torre de secado de aire con ácido, el azufre es inyectado al horno y se produce la reacción a una temperatura de 2000°F. La reacción es muy exotérmica por lo tanto los gases son enfriados en una caldera de recuperación de vapor, el vapor de alta presión generado es utilizado para impulsar los compresores y sopladores.

La generación primaria de SO<sub>2</sub> se obtiene a través de los siguientes procesos: un 79% Combustión de Azufre; el 9% de recuperación de procesos metalúrgicos y un 5% de regeneración de los ácidos gastados.



**Figura 32** Un quemador de azufre donde el azufre y el oxígeno son quemados a altas temperaturas para producir dióxido de azufre

1.3.3.2. Oxidación de dióxido de azufre



En el Proceso de Contacto se utiliza un catalizador de Pentóxido de vanadio, la reacción es exotérmica, se utilizan múltiples Etapas con enfriamiento intermedio y un sistema de doble columna de absorción. La integración de calor permite recuperar el calor producido en las reacciones exotérmicas.

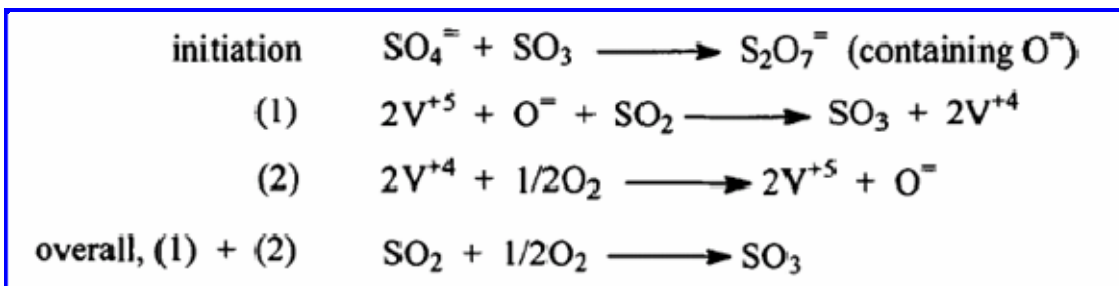
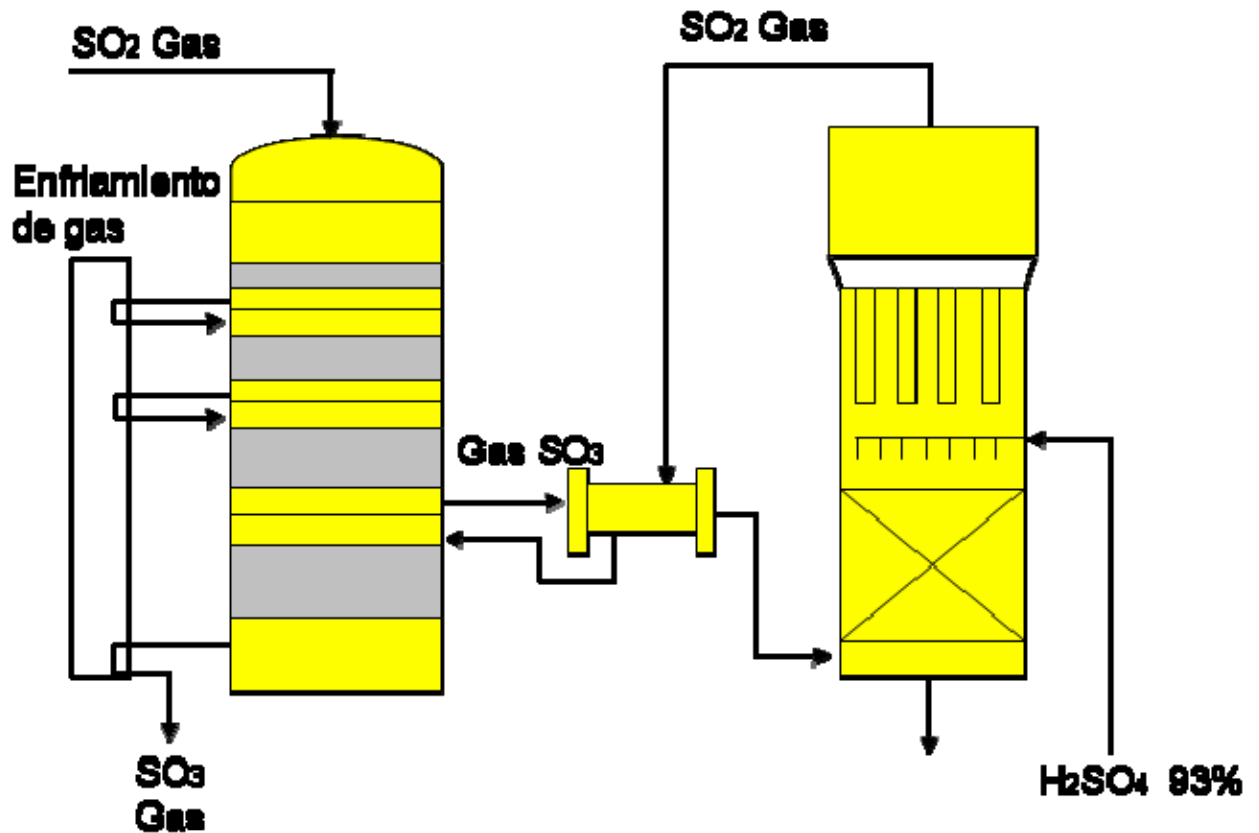


Figura 33 Mecanismo de catálisis de la oxidación del SO2 en el lecho catalítico de pentóxido de vanadio

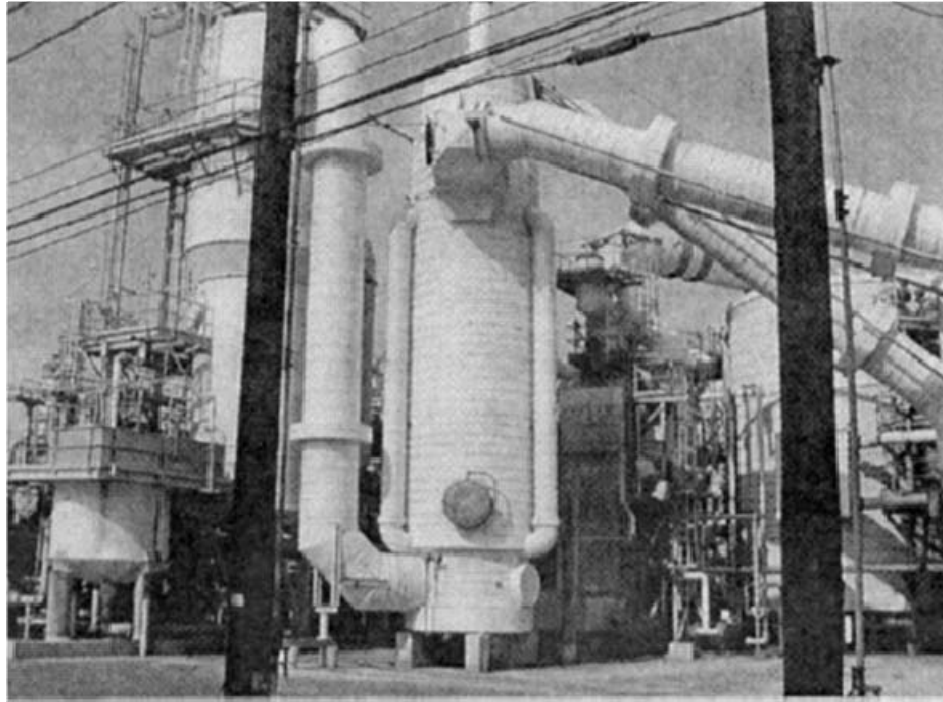
### 1.3.3.3. Oxidación de dióxido de azufre con absorción de $\text{SO}_3$ interetapa



Debido al efecto de la temperatura sobre la reacción, son utilizados múltiples lechos de catalizador con enfriamiento intermedio. Adicionalmente, como la presión parcial de  $\text{SO}_3$  aumenta la reacción es limitada. Esto fue solucionado removiendo  $\text{SO}_3$  después de la tercera etapa para llevar la reacción a completación.

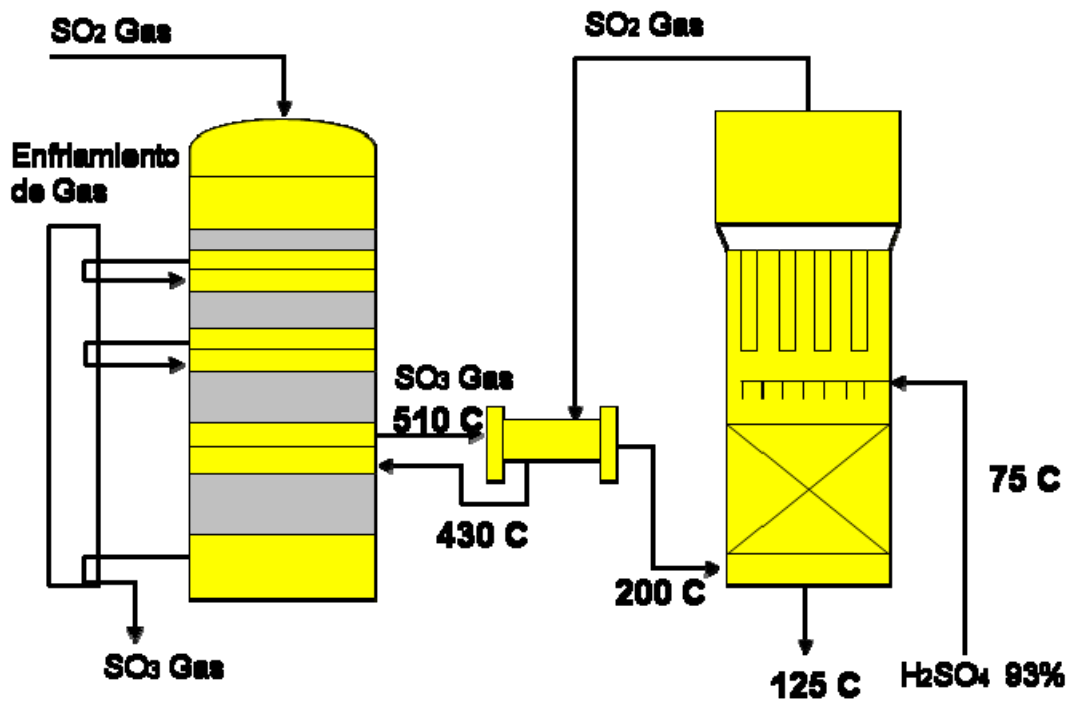
#### Efectos cinéticos en la reacción:

- La oxidación de dióxido de azufre es lenta y reversible
- La reacción requiere un catalizador y temperaturas de  $426.7^\circ\text{C}$
- La reacción es exotérmica y sensible al calor excesivo



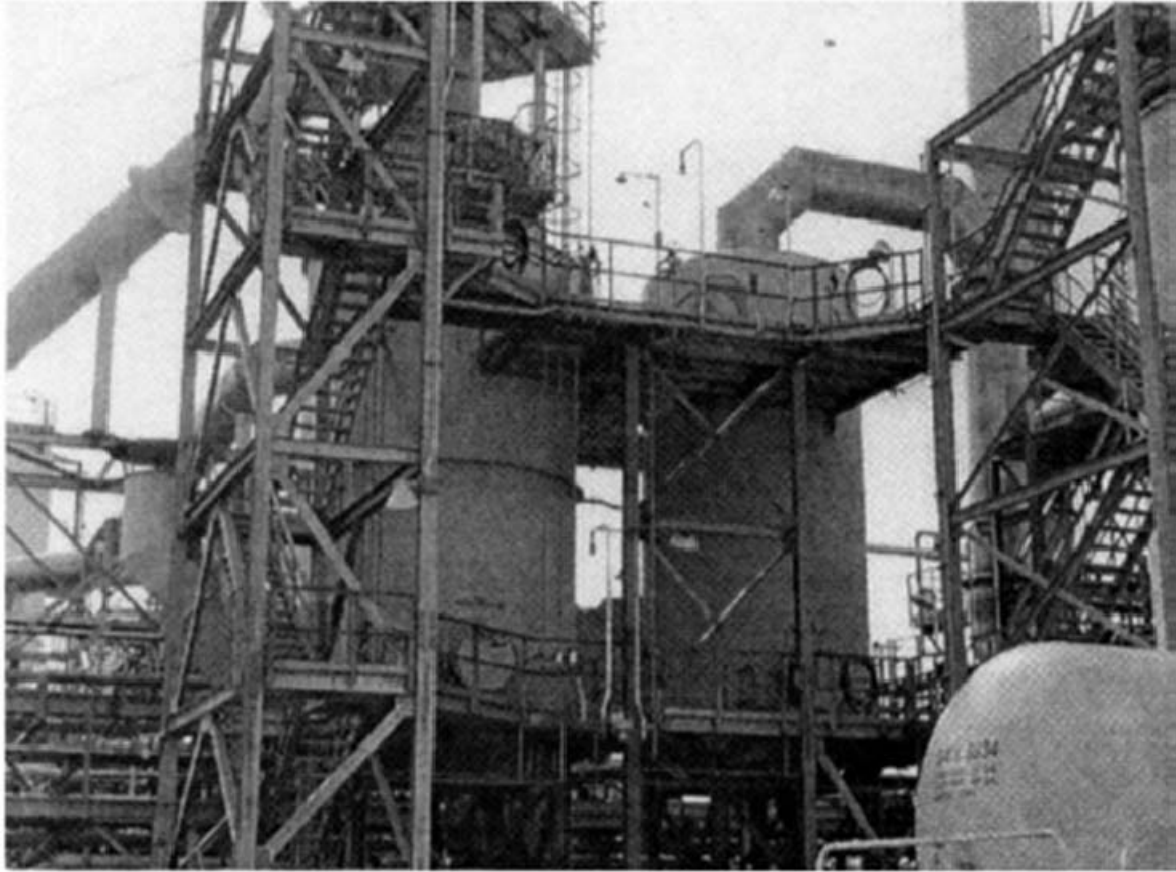
**Figura 34** Los intercambiadores de calor de enfriamiento en la planta de ácido sulfúrico se encuentran conectados al convertidor donde el dióxido de azufre y el oxígeno forman  $\text{SO}_3$ , para mantener una temperatura adecuada del catalizador en esta reacción exotérmica.

#### 1.3.3.4. Absorción de trióxido de azufre



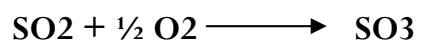
**Figura 35** Perfil de temperatura en el reactor de oxidación de  $\text{SO}_2$





**Figura 36** Torres de absorción para convertir SO<sub>3</sub> y agua en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### 1.3.3.5. Termodinámica de la reacción



**Constante de equilibrio** (El avance de la reacción es dependiente de la temperatura)

$$\log K_p = \frac{4.956}{T} - 4.678$$

T = temp. absoluta in kelvin

K<sub>p</sub> = constante de equilibrio como una función de la presión parcial de los gases

$$K_p = \frac{(P_{\text{SO}_3})}{(P_{\text{SO}_2}) (P_{\text{O}_2})^{0.5}}$$



Perfil de Temperatura

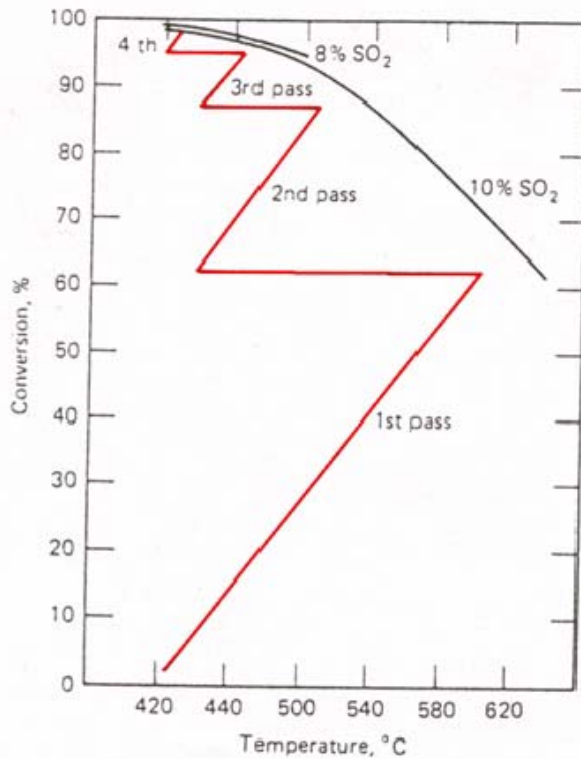
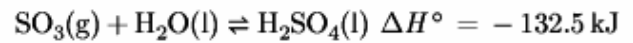
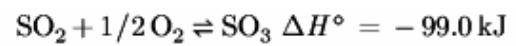


Tabla 3 Distribución típica de catalizador

Lecho catalítico %	Catalizador %	Conversion %
1	19.4	56
2	25.0	87
3	26.7	99.1
4	28.9	99.7



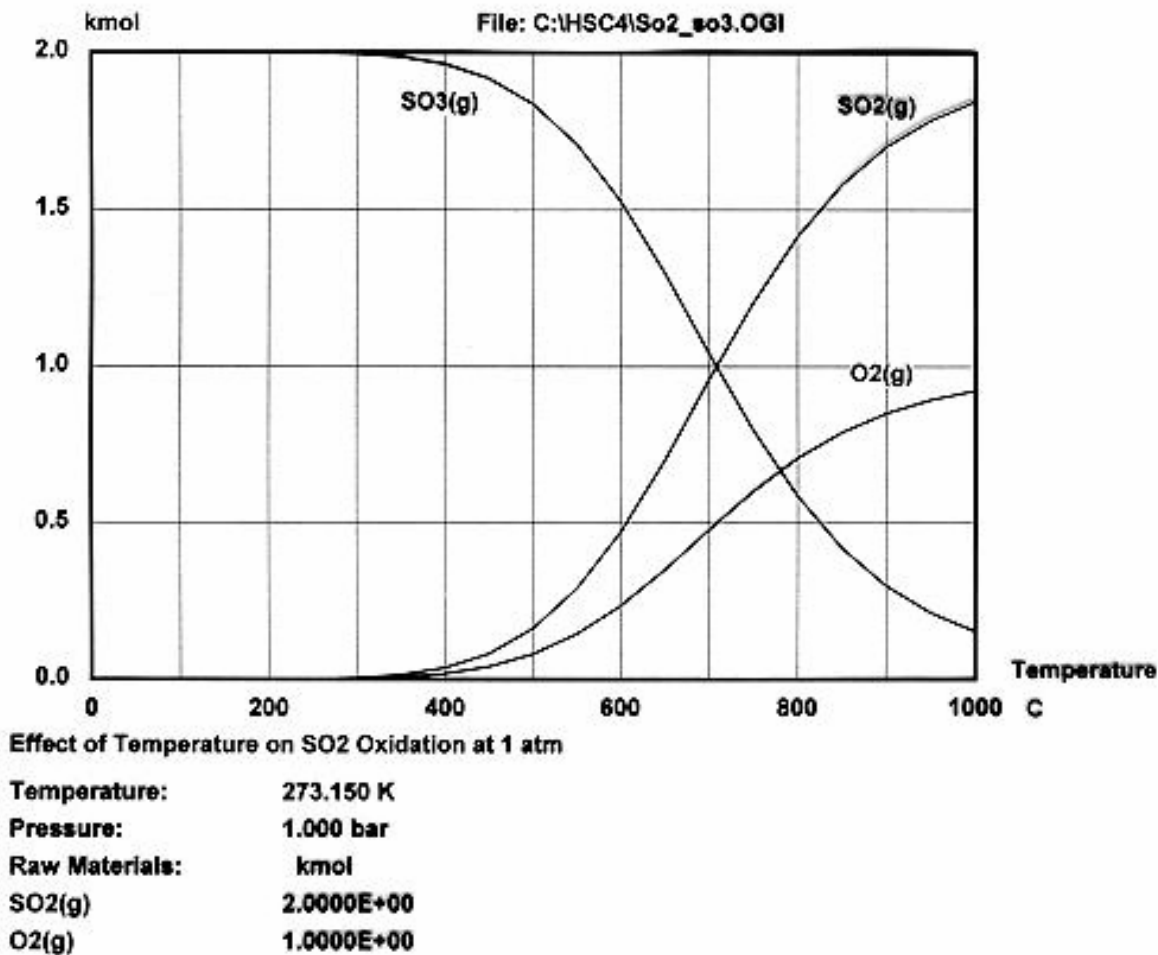
$$K_p = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)^{0.5}} \quad \text{atm}^{-1/2}$$

$$\log K_p = \frac{5186.5}{T} + 0.611 \log T - 6.75 \quad T = [K]$$

Diagrama de equilibrio por etapas

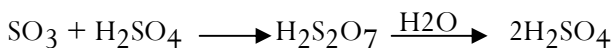
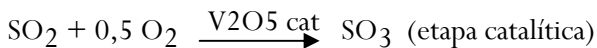
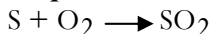
<u>SO<sub>2</sub>(g) + 0.5O<sub>2</sub>(g) = SO<sub>3</sub>(g)</u>						
T	deltaH	deltaS	deltaG	K <sub>p</sub>	Log(K)	
K	kJ	J/K	kJ			
300.000	-98.958	-94.044	-70.745	2.084E+012	12.319	
400.000	-99.190	-94.728	-61.299	1.013E+008	8.005	
500.000	-99.210	-94.779	-51.820	2.595E+005	5.414	
600.000	-99.079	-94.546	-42.352	4.868E+003	3.687	
700.000	-98.805	-94.125	-32.917	2.861E+002	2.457	
800.000	-98.446	-93.647	-23.528	3.439E+001	1.536	
900.000	-98.035	-93.164	-14.188	6.661E+000	0.824	
1000.000	-97.592	-92.696	-4.895	1.802E+000	0.256	
1100.000	-97.128	-92.254	4.352	6.213E-001	-0.207	
1200.000	-96.651	-91.840	13.557	2.569E-001	-0.590	
1300.000	-96.169	-91.454	22.721	1.222E-001	-0.913	

Formula	FM	Conc.	Amount	Amount	Volume
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
SO <sub>2</sub> (g)	64.059	80.015	1.000	64.059	22.414 l
O <sub>2</sub> (g)	31.999	19.985	0.500	15.999	11.207 l
	g/mol	wt-%	mol	g	l or ml
SO <sub>3</sub> (g)	80.058	100.000	1.000	80.058	22.414 l



### 1.3.3.6. Cinética de la reacción

#### Etapas de Reacción



Todas las etapas son exotérmicas

#### Catalizador

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> soportado en aluminosilicatos ricos en portadores SiO<sub>2</sub>, tal como kieselguhr, y con promotor de potasio y conector de K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

Calcinado en una mezcla Aire/SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>, produciendo algo de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El catalizador final contiene ~9% m V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y 15% m del portador K<sub>2</sub>O/Na<sub>2</sub>O

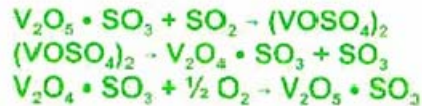
Usado en forma de pequeñas esferas, extrudado, o anillos

## Mecanismo

**Mars & Maessen (1968):**



**Glueck & Kenney (1968): (Catalizador fundido)**



## Cinética

La mayoría de las expresiones reportadas en la literatura para la oxidación de  $\text{SO}_2$  pueden ser expresadas en la forma:

$$\begin{aligned} \text{Rate} &= r_f (1 - \beta^x) \\ \beta &= \frac{P_{\text{SO}_3} / K_p}{P_{\text{SO}_2} \times P_{\text{O}_2}^{1/2}} \end{aligned}$$

Donde  $x = 1$  si el  $\text{SO}_2$  se incluye en la etapa determinante en la velocidad de reacción (Rate determining Step RDS), o  $x = 2$  si el  $\text{O}_2$  participa en la RDS

$r_f$  es la expresión de velocidad para el avance de la reacción, y tiene una de las siguientes formas:

$$\begin{aligned} r_f &= k P_{\text{SO}_2}^a \times P_{\text{O}_2}^b \times P_{\text{SO}_3}^c \\ \text{or} \\ r_f &= \frac{k P_{\text{SO}_2}^a \times P_{\text{O}_2}^b \times P_{\text{SO}_3}^c}{1 + A P_{\text{SO}_2} + B P_{\text{O}_2} + C P_{\text{SO}_3}} \end{aligned}$$

donde  $a$  y  $b$  se encuentran entre 0.5 y 1.0, y  $c$  está entre -1.0 y 0

La energía de activación varía entre  $\sim 270$  kJ/mol a  $T \leq 440$  C y 67 kJ/mol a  $T > 450$  C

1.3.4. Producción de ácido sulfúrico y oleum

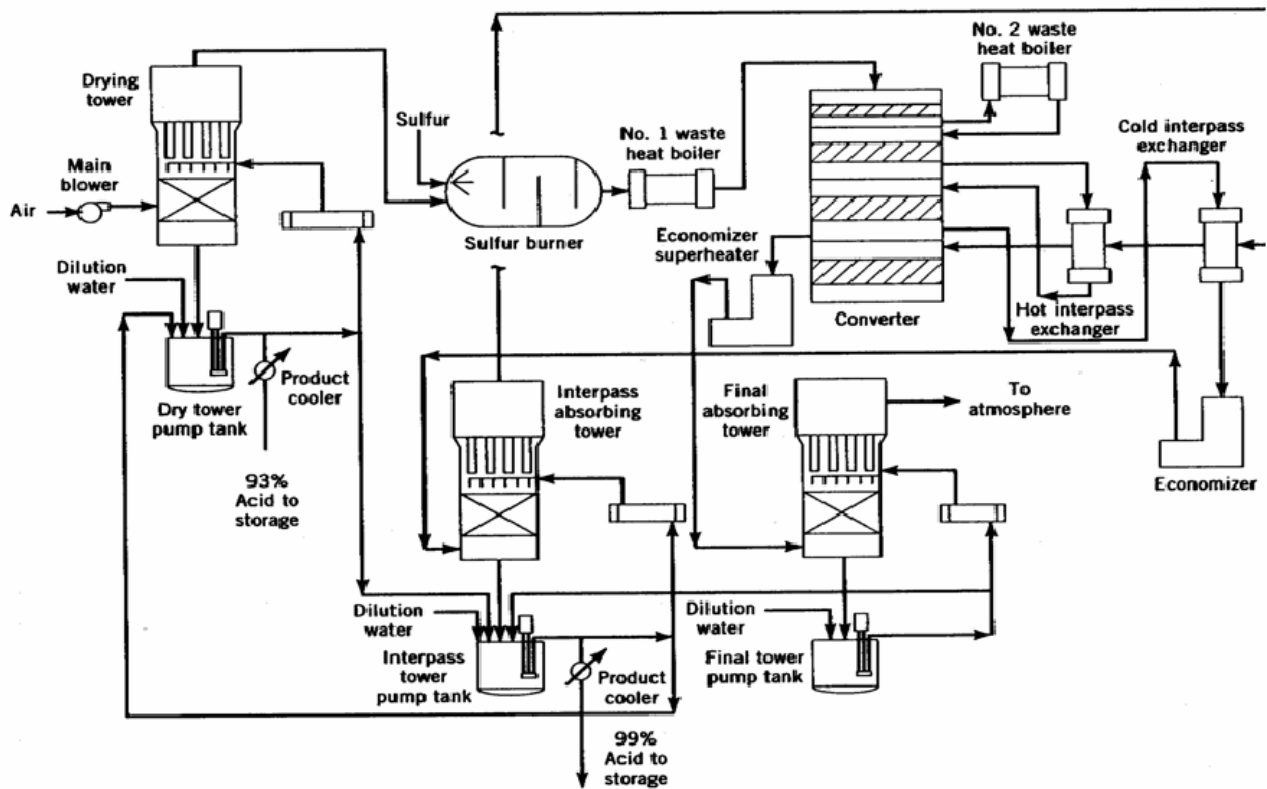


Figura 37 Esquema de producción general de la planta de producción de ácido sulfúrico y oleum

En el proceso de producción de oleum:

- Ácido sulfúrico con SO<sub>3</sub> adicional es absorbido
- Un oleum al 20% contiene 20% de SO<sub>3</sub> en peso de oleum
- Concentraciones comunes de oleum son de 20, 30, 40, 65 %.
- Para producir oleum de 20 y 30 por ciento, solo se requiere una torre de absorción adicional.
- El oleum es usado en reacciones donde se excluye el agua:



### 1.3.4.1. Productos secundarios e integración de calor en la planta

#### Productos Secundarios

- 57 a 64% de la producción de energía genera vapor
- La energía del vapor de agua es utilizada para impulsar la turbina que supe poder al soplador principal
- El vapor de agua adicional restante es utilizado en otras operaciones dentro de la planta
- SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub> es emitido en pequeñas cantidades debido a regulaciones ambientales.

#### Integración de Calor

- El vapor de agua es usado para precalentar y el vapor de las torres de absorción es utilizado para enfriar
- Se minimiza el costo de manufactura para maximizar la ganancia.

### 1.3.4.2. Consideraciones en la producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Uno de los factores que afectan los costos y la producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> es la corrosión del metal. Se deben utilizar materiales que resistan las condiciones corrosivas en presencia de soluciones de ácido sulfúrico:

- Aleaciones especiales de metales deben ser usadas para prevenir la corrosión excesiva.
- Níquel, cromo, molibdeno, cobre, an silice son los elementos más importantes que mejoran la resistencia a la corrosión de las aleaciones.

#### Variables importantes para la corrosión

- Concentración del ácido
- Temperatura de servicio
- Velocidad de flujo en tuberías y equipos
- Reposición del elemento aleante

### 1.3.4.3. Mercados para H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

- La industria de fertilizantes es el usuario más grande y consume 50-65 por ciento del total producido.
- En segundo lugar está la industria química orgánica. Un ejemplo es la producción de plásticos y fibras sintéticas.
- La producción de TiO<sub>2</sub> consume grandes cantidades de ácido sulfúrico. TiO<sub>2</sub> es un pigmento blanco usado en pinturas y plásticos.
- En la industria del metal el ácido sulfúrico es usado para picar materiales ferrosos y no ferrosos y la recuperación de níquel, cobre y zinc de mineral de bajo grado.
- Finalmente, en la industria del petróleo es utilizado como catalizador en varias reacciones, principalmente en alquilación

Tabla 4 Fuerza del ácido sulfúrico dependiendo del uso final asociado

<b>Percent H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Uses</b>
35.67	Storage batteries, electric utilities
62.18	Normal superphosphate and other fertilizers
69.65	
77.67	Normal superphosphate and other fertilizers, isopropyl and sec-butyl alcohols
80.00	Copper leaching
93.19	Phosphoric acid, titanium dioxide, steel pickling, regenerating ion exchange resins of utilities
98-99	Chlorine drying, alkylation, boric acid
104.50	Surfactants, nitrations, hydrofluoric acid
106.75	
109.00	Explosives
111.25	Reagent manufacture, organic sulfonations, blending with weaker acids
113.50	
114.63	