



## **Estudio de la obtención de ácido sulfúrico por métodos de contacto**

Bahamonde Rivera, Diego Fernando

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera de Ingeniería en Petroquímica

Trabajo de Titulación, Previo a la Obtención del Título de Ingeniero en Petroquímica

Rodríguez Maecker, Román Nicolay, PhD.

26 de febrero del 2021



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGIA Y MECANICA

CARRERA DE INGENIERIA PETROQUIMICA

### CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, “**Estudio de la obtención de ácido sulfúrico por métodos de contacto**” fue realizado por el señor **Bahamonde Rivera, Diego Fernando** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 26 de febrero del 2021

ROMAN NICOLAY  
RODRIGUEZ  
MAECKER

Firmado digitalmente  
por ROMAN NICOLAY  
RODRIGUEZ MAECKER  
Fecha: 2021.03.01  
07:02:16 -05'00'

PhD. Roman Rodríguez  
**DIRECTOR DE CARRERA**  
1712082120

## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGIA Y MECANICA

## CARRERA DE INGENIERIA PETROQUIMICA

## REPORTE URKUND



## Urkund Analysis Result

**Analysed Document:** TESIS - BAHAMONDE DIEGO.pdf (D96529994)  
**Submitted:** 2/25/2021 3:02:00 PM  
**Submitted By:** terasalepou@gmail.com  
**Significance:** 1 %

## Sources included in the report:

EStela-U.docx (D59132958)  
[https://rmf.smf.mx/pdf/rmf/41/4/41\\_4\\_586.pdf](https://rmf.smf.mx/pdf/rmf/41/4/41_4_586.pdf)  
<https://www.redalyc.org/pdf/707/70770205.pdf>  
<https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/39367/Ramos%20Rodr%C3%ADguez%2C%20Francisco%20Jos%C3%A9.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

## Instances where selected sources appear:

4

ROMAN  
NICOLAY  
RODRIGUEZ  
MAECKER

Firmado digitalmente  
por ROMAN NICOLAY  
RODRIGUEZ  
MAECKER  
Fecha: 2021.03.01  
07:02:43 -05'00'



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGIA Y MECANICA**

**CARRERA DE INGENIERIA PETROQUIMICA**

**RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA**

Yo, **Bahamonde Rivera, Diego Fernando**, con cedula de ciudadanía **1500837750**, declaro que el contenido, ideas y criterio del trabajo de titulación: **“Estudio de la obtención de ácido sulfúrico por métodos de contacto”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos, y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 26 de febrero del 2021

**Bahamonde Rivera, Diego Fernando**

**C.C: 1500837750**



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGIA Y MECANICA

CARRERA DE INGENIERIA PETROQUIMICA

### AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN

Yo, **Bahamonde Rivera, Diego Fernando** con cedula de ciudadanía **1500837750**, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“Estudio de la obtención de ácido sulfúrico por métodos de contacto”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi/nuestra responsabilidad.

Latacunga, 26 de febrero del 2021

**Bahamonde Rivera, Diego Fernando**

**C.C: 1500837750**

**DEDICATORIA**

*A mi madre por el gran ejemplo de vida y trabajo.*

*A mi hermana por ser mi compañía en este camino de aprendizaje.*

## AGRADECIMIENTO

*Gracias a mi madre por su paciencia y apoyo incondicional, por su nobleza y valores que supo compartir conmigo con el fin de construirme como un ser humano leal, honrado y honesto; tiene toda mi admiración.*

*Agradezco a mi hermana por su paciencia y por demostrarme que tiene el corazón más puro que he conocido.*

*A mi amigo por compartirme una amistad de alto valor que hoy continúa con una profesión en común.*

*Al PhD. Román Rodríguez por su apoyo en el desarrollo de este proyecto y además por ser una fuente de conocimiento crítico que contribuyo a la formación de mi pensamiento profesional.*

**ÍNDICE DE CONTENIDOS**

<b>CARÁTULA</b> .....	<b>1</b>
<b>CERTIFICACIÓN</b> .....	<b>2</b>
<b>REPORTE URKUND</b> .....	<b>3</b>
<b>RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA</b> .....	<b>4</b>
<b>AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN</b> .....	<b>5</b>
<b>DEDICATORIA</b> .....	<b>6</b>
<b>AGRADECIMIENTO</b> .....	<b>7</b>
<b>ÍNDICE DE CONTENIDOS</b> .....	<b>8</b>
<b>ÍNDICE DE TABLAS</b> .....	<b>13</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>14</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>15</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>16</b>
<b>CAPÍTULO I</b> .....	<b>17</b>
<b>Introducción</b> .....	<b>17</b>
<b>Antecedentes</b> .....	<b>17</b>
<b>Planteamiento del problema</b> .....	<b>19</b>
<b>Justificación e importancia</b> .....	<b>20</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>21</b>
<i><b>Objetivo general</b></i> .....	<i><b>21</b></i>



Hipótesis.....	22
Variables de investigación .....	22
<i>Variables Dependientes</i> .....	22
<i>Variables Independientes</i> .....	22
CAPÍTULO II .....	23
Fundamentos teóricos y estado del arte .....	23
Materia Prima.....	23
<i>Disponibilidad del azufre</i> .....	23
Ácido sulfúrico .....	24
Tostación .....	24
Procesos por contacto .....	24
<i>Contacto simple</i> .....	24
<i>Contacto doble</i> .....	25
El principio de Le Chatelier .....	27
Balances de masa y energía .....	27
<i>Balance de masa</i> .....	27
<i>Balance de energía que involucra una reacción</i> .....	28
Condiciones de operación.....	28
<i>Temperatura</i> .....	28
<i>Presión</i> .....	28

Catalizador .....	29
<i>Catalizador Pd-Pt/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</i>	<i>29</i>
<i>Catalizador de pentóxido de vanadioV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</i>	<i>29</i>
Reacciones involucradas.....	30
Cinética.....	31
Constante de equilibrio para la reacción catalítica de SO <sub>2</sub> .....	32
Simulador Pro II .....	32
Etapas de desarrollo de una simulación .....	33
<i>Construir el diagrama de bloques .....</i>	<i>33</i>
<i>Definir unidades de medida .....</i>	<i>33</i>
<i>Definir componentes.....</i>	<i>33</i>
<i>Selección de la termodinámica .....</i>	<i>33</i>
<i>Suministro de datos de corriente .....</i>	<i>34</i>
<i>Proveer las condiciones de equipo .....</i>	<i>34</i>
<i>Corrida de la simulación y resultados .....</i>	<i>34</i>
CAPÍTULO III .....	35
Metodología.....	35
Materiales y equipos .....	35
Procedimiento general .....	35
Principales etapas de producción .....	36

<i>Combustión de azufre</i> .....	36
<i>Oxidación catalítica de SO<sub>2</sub></i> .....	36
<i>Absorción de SO<sub>3</sub> con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	36
<b>Descripción detallada del proceso y estrategia de simulación</b> .....	<b>37</b>
<i>Oxidación de azufre</i> .....	38
<i>Conversión de SO<sub>2</sub></i> .....	39
<i>Absorción de SO<sub>3</sub></i> .....	41
<b>Validación</b> .....	<b>42</b>
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	<b>43</b>
<b>Resultados y discusión</b> .....	<b>43</b>
<i>Aspectos teóricos y técnicos propuestos en bibliografía</i> .....	43
<i>Obtención de SO<sub>2</sub></i> .....	43
<i>Oxidación catalítica de SO<sub>2</sub></i> .....	49
<i>Obtención de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i> .....	56
<b>Discusión entre métodos: contacto simple y contacto doble</b> .....	<b>59</b>
<i>Comparación de resultados entre métodos simulados</i> .....	61
<i>Comparación entre resultados bibliográficos y simulados en la etapa catalítica</i> .....	62
<b>Discusión entre resultados obtenidos en Pro II con datos de simuladores y bibliográficos</b> .	<b>63</b>
<i>Método de contacto simple</i> .....	63
<i>Método por doble contacto</i> .....	67

<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>69</b>
<b>Conclusiones y recomendaciones .....</b>	<b>69</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>69</b>
<b>Recomendaciones.....</b>	<b>70</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>71</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Constantes de equilibrio para la reacción de conversión de $SO_2$ a $SO_3$ .....	40
<b>Tabla 2.</b> Flujos molares y condiciones de las corrientes de alimentación en la etapa de oxidación de azufre.....	44
<b>Tabla 3.</b> Flujos molares de la corriente de salida de la etapa de oxidación de azufre .....	47
<b>Tabla 4.</b> Comparación del parámetro de conversión en la etapa de oxidación de azufre .....	48
<b>Tabla 5.</b> Flujos molares de entrada y salida de la etapa de obtención de $SO_3$ .....	54
<b>Tabla 6.</b> Comparación de temperaturas adiabáticas y parámetro de conversión en la etapa de obtención de $SO_3$ .....	55
<b>Tabla 7.</b> Flujos molares de las corrientes de alimentación para la etapa de obtención de $H_2SO_4$ .....	57
<b>Tabla 8.</b> Resultados de la corriente de producto en los métodos de simple y doble contacto ....	58
<b>Tabla 9.</b> Comparación de resultados en la etapa del lecho catalítico .....	62
<b>Tabla 10.</b> Comparación resultados entre simuladores .....	64
<b>Tabla 11.</b> Comparación de resultados de la simulación con datos de bibliografía .....	66

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> <i>El diagrama de flujo del proceso para la planta de ácido sulfúrico</i> .....	26
<b>Figura 2</b> <i>Diagrama de flujo del proceso de obtención de ácido sulfúrico por medio de métodos de contacto</i> .....	37
<b>Figura 3</b> <i>Diagrama de flujo del proceso de obtención de SO<sub>2</sub></i> .....	45
<b>Figura 4</b> <i>Ensayo de obtención de la temperatura de reacción adiabática para conversión completa</i> .....	46
<b>Figura 5</b> <i>Intercambiador de calor E1</i> .....	48
<b>Figura 6</b> <i>Influencia de la temperatura en el equilibrio de conversión del SO<sub>2</sub></i> .....	50
<b>Figura 7</b> <i>Lecho catalítico enfriado por etapas</i> .....	51
<b>Figura 8</b> <i>Diagrama de bloques de la etapa de obtención de SO<sub>3</sub></i> .....	52
<b>Figura 9</b> <i>Diagrama de conversión obtenida con datos de la simulación</i> .....	53
<b>Figura 10</b> <i>Diagrama de proceso de la etapa de absorción de SO<sub>3</sub></i> .....	56
<b>Figura 11</b> <i>Tren de reactores etapa catalítica en el método de simple contacto</i> .....	59
<b>Figura 12</b> <i>Etapa catalítica para el método de doble contacto</i> .....	60
<b>Figura 13</b> <i>Comparación de resultados entre métodos de simple y doble contacto</i> .....	61
<b>Figura 14</b> <i>Comparación de conversiones obtenidas en el simulador con valores de bibliografía</i> .....	63
<b>Figura 15</b> <i>Comparación de resultados obtenidos en el simulador Pro II con valores del simulador Aspen plus</i> .....	65
<b>Figura 16</b> <i>Comparación de resultados obtenidos en la simulación con datos bibliográficos</i> .....	66
<b>Figura 17</b> <i>Comparación de resultados obtenidos en la simulación con datos bibliográficos</i> .....	68

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación desarrolló el objetivo del estudio de los métodos de contacto simple y doble para la obtención de ácido sulfúrico concentrado utilizando el paquete de simulación PRO II. Para el desarrollo y validación del esquema simulado se analizan los resultados obtenidos en relación a los existentes en repositorios bibliográficos. Se simularon los tres procesos generales de los métodos de contacto que son: oxidación de azufre como materia prima, oxidación catalítica de dióxido de azufre en redes de reactores enfriados por etapas y la absorción de gases junto con la formación de ácido sulfúrico. Los modelos de simulación partieron del estudio de la química del proceso, especificaciones de las corrientes de entradas, selección de un modelo termodinámico apegado a las necesidades electrolíticas de las operaciones unitarias de absorción y el método de convergencia apropiado. Posteriormente se verifica en las simulaciones la correcta operación y sus resultados mediante la comparación con los datos bibliográficos existentes, que proporcionan alternativas de desarrollo de los métodos de contacto puesto que dichos datos son de diseño o a su vez datos obtenidos en software distintos al propuesto en este trabajo, con lo que se concluye que el software PRO II reproduce de manera aceptable el funcionamiento de las etapas evaluadas.

Palabras clave:

- **ÁCIDO SULFÚRICO**
- **MÉTODOS DE CONTACTO**
- **SIMULACIÓN**
- **PRO II**

## **ABSTRACT**

The present research work developed the objective of the study of single and double contact methods for obtaining concentrated sulfuric acid using the PRO II simulation package. For the development and validation of the simulated scheme, the results obtained are analyzed in relation to those existing in bibliographic repositories. The three general processes of the contact methods were simulated which are: oxidation of sulfur as raw material, catalytic oxidation of sulfur dioxide in networks of reactors cooled in stages and the absorption of gases together with the formation of sulfuric acid. The simulation models started from the study of the chemistry of the process, specifications of the input currents, selection of a thermodynamic model attached to the electrolytic needs of the absorption unit operations and the appropriate convergence method. Subsequently, the correct operation and its results are verified in the simulations by comparing it with the existing bibliographic data, which provide alternatives for the development of contact methods since these data are either design data or data obtained in software other than the one proposed in this work, with which it is concluded that the PRO II software reproduces in an acceptable way the operation of the evaluated stages.

Keywords:

- **SULFURIC ACID**
- **CONTACT METHODS**
- **SIMULATION**
- **PRO II**



## CAPÍTULO I

### 1. Introducción

#### 1.1 Antecedentes

Desde la alquimia hasta la química como tecnología en nuestros días, la manufactura de ácido sulfúrico es una actividad económica industrial que se ha desarrollado con el fin de obtener un alto rendimiento de reacción por medio de procesos como: quema de azufre en atmosferas húmedas, cámaras de plomo y adicción de catalizadores. El ácido sulfúrico es ampliamente usado en la refinación de petróleo, industria de fertilizantes, tratamiento de acero, extracción metalúrgica, manufactura de explosivos, detergentes y plásticos.

En el siglo XVII, el alemán-holandés Johann Glauber químico de profesión produjo ácido sulfúrico realizando el quemado de azufre junto con nitrato de potasio ( $KNO_3$ ), en una atmosfera de vapor. Durante la descomposición de salitre, se oxida el azufre a  $SO_3$ , que reacciona con agua para producir ácido sulfúrico. El farmacéutico Joshua Ward en 1736, comenzó la primera producción a gran escala de ácido sulfúrico (Ashar & Golwalkar, 2013).

En 1831, el comerciante de vinagre británico Peregrine Phillips patentó un proceso mucho más económico para producir trióxido de azufre y ácido sulfúrico concentrado. En este proceso, el dióxido de azufre, producido al tostar azufre o pirita en el aire, se combina con aire adicional y se pasa sobre un catalizador de platino a altas temperaturas, donde se combina con el oxígeno del aire para producir  $SO_3$  casi puro (Ashar & Golwalkar, 2013).

El pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) en 1930 se había convertido en el principal catalizador en el proceso de contacto debido a su capacidad anti-envenenamiento y al bajo costo para obtener ácido sulfúrico. En 1960, Bayer presentó una solicitud de patente utilizando el proceso llamado de catalizador doble ó doble absorción (Márquez, 2012).

El último paso en la fabricación de ácido sulfúrico en los últimos tiempos con el principio de su autor intelectual Peregrine Phillips según King (2013) es la producción de ácido sulfúrico líquido a partir de gas de trióxido de azufre. El ácido sulfúrico se produce haciendo reaccionar trióxido de azufre con agua, que industrialmente se lleva a cabo mediante:

a. Envío de 98,5% en masa de ácido sulfúrico a través de un lecho de cerámica en una torre de fabricación de ácido sulfúrico .

b. Soplando trióxido de azufre con gas hacia arriba a través del ácido descendente. El producto del proceso es 99% en masa de ácido sulfúrico.

En Ecuador, según el Servicio de Certificación de Ecuador (2017) el país cuenta con una nueva planta de ácido sulfónico de Unilever, que es un químico utilizado para la fabricación de detergentes y productos de limpieza; esto requiere una gran cantidad de ácido sulfúrico concentrado como principal agente sulfonante. La infraestructura está ubicada en la vía a Daule, con una capacidad de producción anual de 16.000 toneladas y una inversión aproximada de US 12 millones.

## 1.2 Planteamiento del problema

OEC - Ecuador (ECU) Exportaciones, Importaciones, y Socios comerciales, (2020) muestra que en el 2017 Ecuador importó 19,3 millones de dólares, las importaciones más recientes son lideradas por aceites de petróleo, combustibles y solventes petroquímicos, fertilizantes y precursores de fertilizantes, fármacos; y específicamente productos petroquímicos como: preparados tenso activos (detergentes), suavizantes textiles, jabones y cosméticos.

Insecticidas, raticidas, fungicidas, herbicidas, inhibidores de germinación y reguladores del crecimiento de las plantas, desinfectantes y productos similares representan junto con la industria de materias de caucho y productos de las industrias químicas o de industrias conexas gran parte de la aplicabilidad del ácido sulfúrico, que por causa de la deficiencia en tecnologías y la inexistencia de plantas se deben importar, representando gasto económico a la nación y un atraso industrial para la sociedad ecuatoriana. Los óxidos de azufre pueden ser aprovechados en la obtención del ácido sulfúrico. Del mismo modo, la remoción de este elemento de combustibles como el diésel favorece la disminución de la tasa de corrosión en los equipos, maquinarias o componentes mecánicos en la industria.

Con base en lo antes mencionado, el presente trabajo propone el estudio y diseño de la simulación de los procesos catalíticos de obtención de ácido sulfúrico por contacto simple y doble, lo que representa un soporte técnico-teórico para estudios posteriores y que proporcione la información necesaria para generar proyectos industriales como la creación de una planta de ácido sulfúrico acorde con el desarrollo tecnológico del mundo.

### 1.3 Justificación e importancia

En ciertos procesos industriales el azufre genera problemas de corrosión y contaminación, lo que hace indispensable implementar procesos de remoción y recuperación del azufre para transformarlo en ácido sulfúrico como sustancia de alto valor agregado, necesario en la producción de fertilizantes, plásticos y fibras sintéticas, en la producción de pigmentos usados en la industria de las pinturas, en la industria del metal como solvente y recuperador de metales y minerales; y en la misma industria del petróleo como catalizador de reacciones de alquilación.

Son varias las fuentes de  $\text{SO}_2$  en Ecuador, siendo este óxido inicial el cual se convierte en la materia prima aprovechable para la obtención de ácido sulfúrico, según Alegría (2014) la roca encajante que contiene minerales como: pirita, calcopirita, pirrotina, arsenopirita, marcasita, galena y carbonatos se encuentran en gran cantidad en el territorio ecuatoriano; y forma una potencial fuente de azufre luego de sus respectivos tratamientos y procesos, además los hornos de clinker en las cementeras nacionales genera óxidos de azufre que se desechan o se envían a gestores ambientales, la remoción de azufre en los combustibles obligada a desarrollarse por motivos de normativas ambientales para minimizar impactos, generan cantidades de óxidos e hidruros de azufre. Por lo que estas fuentes son una alternativa para proporcionar un camino de desarrollo tecnológico que fomenten una industria productora de ácido sulfúrico que a su vez sean capaces de satisfacer las necesidades del mercado y proporcionen una rentabilidad para inversionistas.

Finalmente, el estudio y simulación de la producción de ácido sulfúrico considerando su rendimiento y concentración es necesario como fundamento científico para investigaciones posteriores, que generen una viabilidad y potencien la producción de ácido sulfúrico en el Ecuador.

## **1.4 Objetivos**

### ***1.4.1 Objetivo general***

Realizar la simulación en Pro II del proceso de obtención de ácido sulfúrico por contacto para evaluar la viabilidad del software estacionario en operaciones con azufre y sus compuestos derivados.

### **1.4.2 Objetivos específicos**

Realizar un estudio del aprovechamiento energético de las corrientes calientes del proceso mediante el número óptimo de intercambiadores de calor.

Validar los resultados obtenidos de concentración de ácido sulfúrico en la simulación mediante el software estacionario Pro II, en relación a concentraciones reportadas en trabajos científicos existentes.

Evaluar la desviación de resultados de la simulación en comparación a trabajos científicos existentes que utilicen otro software estacionario diferente a Pro II.

Comparar los resultados obtenidos de la simulación del proceso con los resultados de métodos convencionales a escala industrial, para validar que la simulación modular secuencial se encuentre apegada aceptablemente a los datos de condiciones de operación provenientes de bibliografía.

## **1.5 Hipótesis**

¿Es posible mediante el diseño y simulación de los procesos de contacto obtener productos de ácido sulfúrico con valores de concentración superiores al 98% en el software Pro II?

## **1.6 Variables de investigación**

### ***1.6.1 Variables Dependientes***

Conversión de trióxido de azufre y concentración de ácido sulfúrico.

### ***1.6.2 Variables Independientes***

Temperatura, flujos de gases y equilibrio de reacción.

## CAPÍTULO II

### 2. Fundamentos teóricos y estado del arte

#### 2.1 Materia Prima

El azufre elemental es la principal materia prima para el proceso de obtención de ácido sulfúrico, este abundante no metal es encontrado en la naturaleza formando sulfuros metálicos o en sus mismos compuestos oxidados, di y tri óxido conocidos como sulfatos, por lo que para la fabricación de ácido sulfúrico se tiene la combustión de azufre y la tostación de piritas que son formas reconocidas en la industria como fuentes de alimentación del proceso.

##### *2.1.1 Disponibilidad del azufre*

Los sulfuros metálicos proporcionan una importante disponibilidad de azufre que a su vez por ser consideradas menas metálicas de materia prima tienen un valor agregado por el azufre en su composición, es el caso del hierro que aun que como metal su valor es bajo su compuesto de pirita o pirrotita es aprovechado en la industria como corriente de alimentación del proceso de fabricación de ácido sulfúrico, otra disponibilidad de azufre elemental es por medio de yacimientos que tienen relación con los procesos petroleros donde la desulfuración de hidrocarburos presenta un fuente económicamente viable para la obtención de ácido sulfúrico en relación a la tostación de pirita (Ortuño, 2012).

## **2.2 Ácido sulfúrico**

El ácido sulfúrico conocido históricamente como aceite de vitriolo de fórmula  $H_2SO_4$ , es un ácido inorgánico corrosivo, mineral fuerte que se encuentra de manera líquida ligeramente amarillo, es soluble en agua en todas sus concentraciones y se encuentra en la lista de los productos químicos más importantes de la industria, que como lo menciona Ortuño (2012) es un compuesto imprescindible en casi todas las ramas de la industria química y cuya producción es considerada como el índice químico-industrial de un país.

## **2.3 Tostación**

La tostación de piritas tiene como fin llegar a la obtención de  $SO_2$  gaseoso teniendo presencia de ceniza de óxido de hierro con una reacción exotérmica considerable, menciona Ashar & Golwalkar (2013) 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  $SO_2$  en  $SO_3$  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.

## **2.4 Procesos por contacto**

### ***2.4.1 Contacto simple***

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 dopado especialmente adaptado. En las plantas de

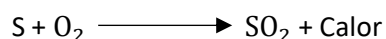


absorción de conversión simple existentes, es difícil obtener una conversión superior al 98,0%; sin embargo, en algunas plantas existentes se puede lograr una eficiencia de conversión del 98,5% con una gran carga de catalizador en la última pasada y operando a la temperatura más baja posible de 410 a 415 ° C (Ashar & Golwalkar, 2013).

#### **2.4.2 Contacto doble**

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 (Pike, Hopper, & Punuru, 2001). En la sección de preparación, la alimentación de azufre fundido se quema con aire seco en el quemador de azufre.

La reacción es:

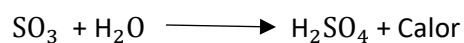


La reacción es exotérmica y completa. El gas que sale del quemador está compuesto de dióxido de azufre, nitrógeno y oxígeno sin reaccionar a aproximadamente 982,22 °C. En la etapa del reactor, la mezcla de gases de la sección de preparación de alimentación se hace reaccionar adicionalmente en los lechos de catalizador fijos para producir trióxido de azufre y calor de acuerdo con la reacción:



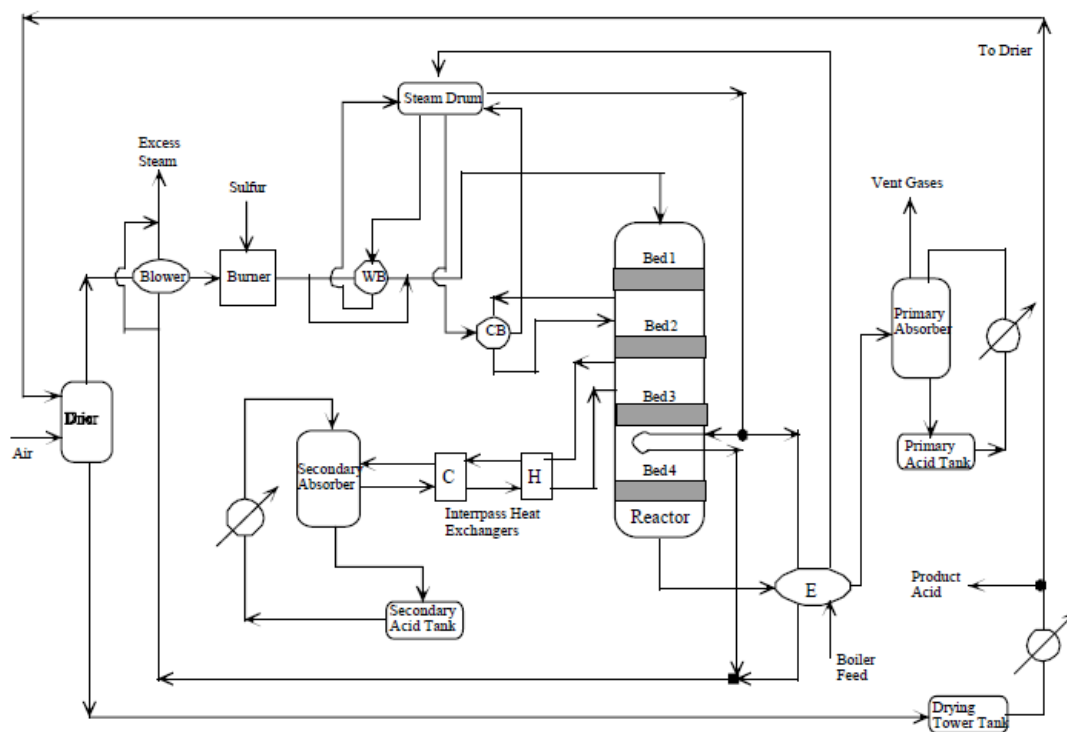
La reacción es exotérmica y la conversión de equilibrio disminuye con el aumento de la temperatura de reacción. Por esta razón, el proceso utiliza cuatro camas empaquetadas, y los intercambiadores de calor entre cada cama eliminan la energía producida para reducir la temperatura. La sección final de la planta de proceso de contacto según Pike, Hopper & Punuru,

(2001) es la sección de absorción. En esta sección, el  $\text{SO}_3$  se absorbe de la mezcla de gases de reacción en ácido sulfúrico al 98% (en peso) para producir un ácido más concentrado. Además, el calor se produce de acuerdo con la ecuación:



**Figura 1.**

*El diagrama de flujo del proceso para la planta de ácido sulfúrico por el método de contacto doble*



Nota: (Pike et al., 2001)

## 2.5 El principio de Le Chatelier

Según Quílez (1995), la fórmula del principio dice que cualquier sistema en un estado de equilibrio químico estable se ve afectado por factores externos, que a menudo cambian su temperatura o condensación (presión, concentración, número de moléculas por unidad de volumen) en su conjunto o solo en algunas partes del mismo, solo se puede modificar internamente, y si ocurren individualmente, provocará cambios de temperatura o condensación de signos opuestos a causas externas.

La aplicación industrial del principio de Le Chatelier lo llevo a tener una gran conexión con las memorias publicadas en la revista *Physiq Le* en 1894. En las memorias, demostró la importancia de su concepto de equilibrio químico en el proceso de producción de ácido sulfúrico por el método de contacto y la adquisición de cloro a través del proceso Deacon (Quílez, 1995).

## 2.6 Balances de masa y energía

### 2.6.1 Balance de masa

El balance del flujo de proceso según Perry & Green (2008) abarca los equilibrios de masa, energía y entropía para sistemas abiertos, es decir, para sistemas cuyos límites permiten la entrada y salida de fluidos. Las medidas comunes de flujo son las siguientes:

Flujo másico ( $m$ ), flujo molar( $n$ ), flujo volumétrico ( $q$ ), velocidad ( $u$ ):

$$m = Mn$$

$$q = uA$$

Donde  $M$  es la masa molar  $A$  el área y  $p$  la densidad por lo que el flujo másico está relacionado con la velocidad por:

$$m = uAp$$

### **2.6.2 Balance de energía que involucra una reacción**

Para un proceso en estado estacionario, ningún cambio de energía cinética o potencial el balance de energía general se describe: (Himmelblau, 2004)

$$Q = \Delta H = \Delta H_{\text{productos}} - \Delta H_{\text{reactivos}}$$

## **2.7 Condiciones de operación**

### **2.7.1 Temperatura**

El control de temperatura es indispensable para el éxito en la obtención del rendimiento y concentración en el transcurso del proceso como lo muestra Suárez (2014) donde indica que el SO<sub>3</sub> comienza a formarse alrededor de 200 – 300 °C; a medida que aumenta la temperatura, el porcentaje de SO<sub>2</sub> que se convierte en SO<sub>3</sub> aumenta rápidamente, además que para el avance de las reacciones involucradas y en especial la reacción catalizada la temperatura es la variable más importante por su influencia en la constante de equilibrio, Ortuño (2012) menciona que los catalizadores convencionales tienen como exigencia operar a temperaturas sobre los 400 °C para que la reacción de oxidación sea apreciable.

### **2.7.2 Presión**

Las condiciones de presión se manejan en condiciones ambientales debido a que es la temperatura la que ejerce un cambio considerable en la conversión y utilizar presiones elevadas no proporcionan un camino económicamente viable, la dependencia de la presión para la reacción de formación de ácido sulfúrico de SO<sub>3</sub> en fase gaseosa con H<sub>2</sub>O Jayne (1997) indica que el estudio en un rango de presiones no arroja una variación estadísticamente significativa en la constante de velocidad absoluta.

## 2.8 Catalizador

### 2.8.1 Catalizador Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En los métodos de contacto para la obtención de ácido sulfúrico, el SO<sub>2</sub> reacciona con un gran exceso de oxígeno o aire. La reacción se lleva a cabo en un tubo de porcelana lleno de amianto de platino u otros catalizadores adecuados, por lo que se debe evitar que las impurezas (arsénico, selenio y otras impurezas) que acompañan al gas de tostación desactiven el catalizador (Suárez, 2004).

La actividad del catalizador se ve afectado por el envenenamiento causado por gases de combustión por lo que Sadokhina (2018) realiza experimentos donde pone en contacto de reacción al catalizador constituido por Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la oxidación de metano, en la inhibición con agua y en la oxidación de compuestos de azufre; obteniendo como resultados que sugieren que en presencia de Pt, se mejora la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, lo que facilita el almacenamiento de azufre en los sitios de alúmina, cuando los experimentos se repitieron en un nuevo lote usando el mismo protocolo de reacción con una concentración más alta de SO<sub>2</sub>, se encontró que el lote nuevo era más activo que el lote anterior. Sin embargo, los resultados demostraron las mismas tendencias, donde Pd-Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es significativamente más activo durante la exposición al azufre en comparación con Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sadokhina, 2018). Proponiendo la unión del platino junto con el paladio como una formula optima de catalizador de reacción.

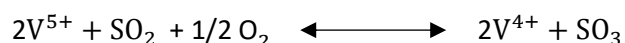
### 2.8.2 Catalizador de pentóxido de vanadio V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

En el proceso de obtención de ácido sulfúrico por el método de contacto, es necesario en la reacción de oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub> el uso de un recurso catalítico como lo es el pentóxido de vanadio (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) que según explica Bolaño (2016) la reacción se lleva a cabo en un reactor de lecho empacado de cuatro etapas, donde se utiliza dos filas de catalizadores de anillo Raschig

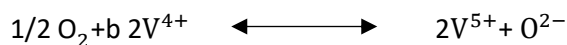
con disparos fríos intermedios; además se usa un catalizador compuesto de sales de potasio y vanadio soportadas sobre un portador de sílice, y un compuesto de cesio en lugar de sal de potasio como co-catalizador, el cesio ayuda a estabilizar la sal de vanadio fundida; la oxidación en fase gaseosa está inhibida cinéticamente y es casi imposible no tener catalizador en un rango de temperatura por lo que a temperatura ambiente, la reacción es tan lenta que en realidad no ocurre. (Bolaño, 2016).

Durante muchos años, se ha considerado que la oxidación de  $\text{SO}_2$  soportado en un catalizador de pentóxido de vanadio es una reacción gas-sólido heterogénea. Según la técnica actual, en condiciones de operación, existe como material fundido en los poros del soporte de sílice una fase activa constituida por una mezcla de pentóxido de vanadio y sulfato o piro-sulfato de metal alcalino (Bolaño, 2016).

El modelo más famoso de procesos de reacción en materiales fundidos es el de Mars y Maessen. Según esto, la forma de equilibrio establecida en el material fundido se expresa como:



Se considera que el paso de importancia de esta reacción es la re-oxidación de  $\text{V}^{4+}$  por oxígeno molecular:

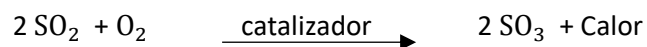


## 2.9 Reacciones involucradas

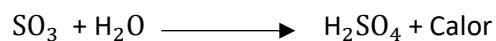
Generación de  $\text{SO}_2$  por combustión de pirita



Oxidación



Reacción de formación del ácido sulfúrico



### 2.10 Cinética

Arrhenius propuso la dependencia de la velocidad de reacción  $k_A$  respecto a la temperatura y cuya ecuación ha sido verificada empíricamente para dar el comportamiento de temperatura de la mayoría de las constantes de velocidad de reacción con exactitud en intervalos de gran amplitud de temperatura (Floger, 2008).

$$k_A(T) = Ae^{-E/RT}$$

Donde:

$A$  = factor preexponencial o factor frecuencia

$E$  = energía de activación, J/mol o cal/mol

$R$  = constante de los gases = 8,314 J/mol'K = 1,987 cal/mol'K

$T$  = temperatura absoluta,  $K$

### 2.11 Constante de equilibrio para la reacción catalítica de SO<sub>2</sub>

La oxidación del dióxido de azufre en los convertidores de la planta de contacto es un muy buen ejemplo de las muchas aplicaciones industriales de los principios de la química física. La constante de equilibrio para esta reacción calculada a partir de presiones parciales de acuerdo con la ley de acción de masas de Guldberg y Waage puede expresarse como: (Norris, 1956)

$$K_p = \frac{P_{SO_2}}{P_{SO_2} \times P_{O_2}^{1/2}}$$

### 2.12 Simulador Pro II

Pro II es un simulador de diseño de procesos perteneciente a la compañía Schneider Electric Software que en conjunto con AVEVA desarrollan versiones mejoradas del software, convirtiéndose en una herramienta de equilibrio de materiales y de calor de estado estable, otorga un estudio de ingeniería riguroso en un entorno de usuario intuitivo por medio de una interfaz gráfica con gran capacidad de respuesta ayudando a resolver una amplia gama de aplicaciones de la industria con alto nivel investigativo, las simulaciones se pueden lograr por la gran variedad de equipos y herramientas que posee Pro II : unidades de separación, mezcladores, reactores, bombas y compresores, intercambiadores de calor, etc.



## **2.13 Etapas de desarrollo de una simulación**

### ***2.13.1 Construir el diagrama de bloques***

Una simulación en Pro II inicia al crear un caso nuevo, la interfaz en blanco muestra el recuadro PFD que es la ventana que contiene en su entorno equipos que se utilizan para los procesos de ingeniería, se construye el diagrama de bloques seleccionando cada uno de los equipos y creando corrientes de proceso que sirven como mecanismo de conexión entre equipos que se mostraran en color rojo esperando especificaciones en sus parámetros.

### ***2.13.2 Definir unidades de medida***

En la parte alta de la interfaz se puede encontrar el botón Unidades de medida, el cual nos permite adaptar las unidades de operación de la simulación según sea nuestra necesidad pudiendo cambiar las unidades individualmente en un sistema o a su vez nos presenta 3 tipos de sistemas de unidades generales que son: sistema inglés, sistema métrico y el sistema internacional.

### ***2.13.3 Definir componentes***

Cerca del botón de Unidades podemos encontrar uno llamado Selección de componentes donde disponemos de un amplio banco de componentes realizando una búsqueda por nombre del componente, por su fórmula química o por medio del alias propio del componente en Pro II. Se debe agregar los componentes de manera que ningún borde de casilla se encuentre en color rojo.

### ***2.13.4 Selección de la termodinámica***

En el ingreso de datos de paquete termodinámico se muestra una variedad de categorías tanto de ecuaciones de estado como modelos de coeficiente de actividad de las cuales destaca la categoría principal que muestra modelos termodinámicos más usados como SRK, Peng-

Robsion, NTRL, UNIQUAC etc. Se selecciona el paquete y que lo se agrega a la casilla de definición de sistema donde se observa que el paquete elegido para ser el sistema default para la simulación.

#### ***2.13.5 Suministro de datos de corriente***

Para cada equipo debe existir al menos una corriente de entrada y una de salida, por lo que se debe suministrar los parámetros que se encuentren en casilla de color rojo que son los que Pro II nos indica que deben ser suplidos para que la corriente pueda enviar la información a los equipos. Dichos parámetros pueden ser: flujos, presión, temperatura, etc, deben ser especificados en todas las corrientes de alimentación ya que las corrientes intermedias son calculadas por el software.

#### ***2.13.6 Proveer las condiciones de equipo***

Las condiciones de cada equipo deben ser suministradas en apego a las necesidades de solución del problema simulado, se selecciona el equipo a especificar y se suple las necesidades de las casillas en color rojo que son las mínimas condiciones para el funcionamiento adecuado del equipo más no para la obtención de resultados óptimos, los datos para cumplir los objetivos de la simulación deben ser provistos por el diseñador del proceso.

#### ***2.13.7 Corrida de la simulación y resultados***

Finalmente se verifica que ningún equipo o corriente de proceso se encuentre en color rojo, se procede a seleccionar el botón RUN y la simulación correcta debe pasar a una solución en color azul logrando así un caso resuelto. Pro II tiene una facilidad de presentación de resultados en tablas y gráficos, o una revisión de resultados por corriente directamente en la ventana del mismo software.

## CAPÍTULO III

### 3. Metodología

#### 3.1 Materiales y equipos

El estudio de tendrá un desarrollo investigativo y una simulación en el software cuya licencia la posee la Universidad de las Fuerzas Armadas "ESPE", para lo cual serán necesarios los siguientes equipos y materiales:

- Un computador con capacidad requerida por el software
- Software Pro II Process Engineering 10.2

#### 3.2 Procedimiento general

El proceso de contacto se utiliza actualmente en la industria química para producir ácido sulfúrico en altas concentraciones, dichas concentraciones son necesarias para varios de los procesos a gran escala de derivados de productos primarios, por lo cual apoyado en el software estacionario Pro II que la Universidad de las Fuerzas Armadas "ESPE" posee, se simulara una planta con cada una de sus fases, incorporando cada operación unitaria que el software provee posibilitando una mejora a simulaciones y trabajos ya antes propuestos, el proceso consta de las siguientes etapas:

- Emulación del proceso de tostación oxidante de pirita por medio de oxidación de azufre elemental
- Oxidación catalítica
- Absorción de gas y formación del ácido sulfúrico

### 3.3 Principales etapas de producción

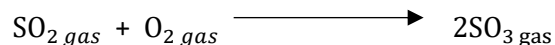
#### 3.3.1 Combustión de azufre

La corriente de azufre líquida es llevada junto con aire a un horno de combustión, donde el azufre reacciona con el oxígeno contenido en el aire bajo la siguiente estequiometría:



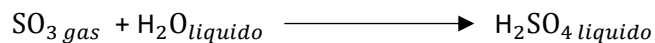
#### 3.3.2 Oxidación catalítica de $SO_2$

El gas producido en la etapa de combustión es acondicionado para ser llevado al reactor, en un lecho catalítico de 4 etapas en presencia de pentóxido de vanadio como catalizador, se produce la reacción de  $SO_2$  y oxígeno:



#### 3.3.3 Absorción de $SO_3$ con $H_2SO_4$

Se absorbe con ácido sulfúrico al 98% el gas de salida del lecho catalítico mediante un mecanismo torre reactiva, donde tiene lugar la siguiente reacción:

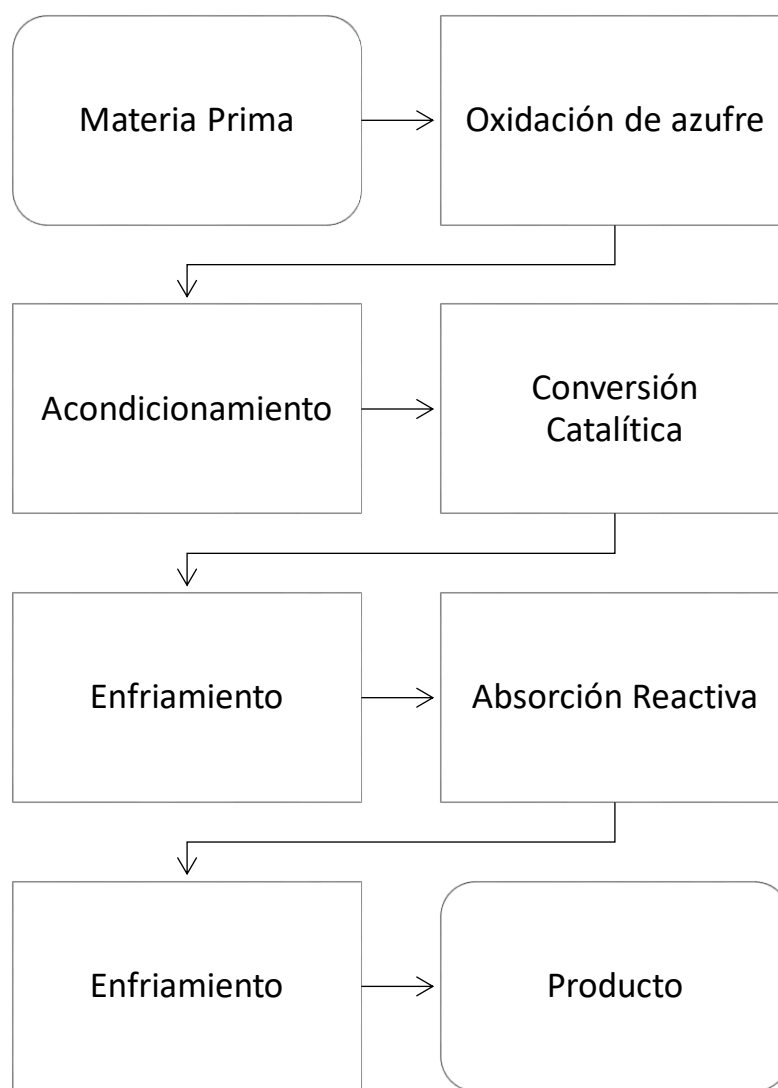


### 3.4 Descripción detallada del proceso y estrategia de simulación

La figura 2 muestra el esquema del desarrollo de la simulación para la obtención de ácido sulfúrico por medio del método de contacto.

**Figura 2.**

*Diagrama de flujo del proceso general de obtención de ácido sulfúrico por medio de métodos de contacto*



### **3.4.1 Oxidación de azufre**

El azufre ingresa a un sistema de reactores que tienen como fin la conversión de materia prima en reacción con un exceso de oxígeno presente en el aire de alimentación, se lo realiza cuidando una forma atomizada del azufre debido a que permite una mejor combustión y alto contacto entre interfaz de fenómenos de transferencia.

Se hace reaccionar el azufre con el aire proveniente de una corriente acondicionada a 100 °C, para producir SO<sub>2</sub> en un rango de temperaturas de 250 a 700 °C debido a que como menciona Ortuño (2012) cerca de los 415 °C el azufre pierde humedad y alcanza su punto de ignición, logrando una vaporización donde se inicia la combustión del primer átomo de azufre con una elevación brusca de la temperatura.

Se utiliza un tren de reactores para lograr una conversión deseada, al usar un solo reactor el consumo adecuado de azufre se lleva a cabo a temperaturas extremas por tratarse de una reacción altamente exotérmica, por lo que se recurre a un ensayo de obtención de temperatura de reacción adiabática para conversión completa, que como indica Seider (2009) se toma un reactor de conversión R1 del simulador y se debe establecer el servicio térmico del reactor en cero con la presión de operación en 1 atmósfera, arrojando un valor de ensayo de 4726,85 °C, esto como en varias reacciones exotérmicas produce una temperatura de reacción en el efluente demasiado alta lo que involucra un problema para los recipientes y componentes de un reactor. La obtención de SO<sub>2</sub> se ve influenciada por el equilibrio adiabático de la temperatura por lo que se realizará la simulación con una red de reactores en operación adiabática para determinar las temperaturas con las que se desarrollara la revisión de resultados, y además con el propósito de llevar un control adecuado de temperaturas por medio de intercambiadores de calor como lo sugiere Seider (2009) en sus heurísticas de diseño.

Los gases de combustión pasan a la etapa de acondicionamiento donde se enfrían y se purga las trazas de azufre no reaccionante para evitar contaminación del catalizador en la post etapa de conversión catalítica, para la cual los gases son llevados a una temperatura no inferior de 400 °C que es una condición necesaria para una corriente de alimentación del convertidor.

### **3.4.2 Conversión de $SO_2$**

La conversión catalítica de  $SO_2$  es altamente exotérmica por lo que como muestra Ortuño (2012) se produce una reducción de volumen, una disminución de temperatura y un aumento de concentración de reactantes para favorecer el equilibrio hacia la derecha, es decir, hacia la formación de  $SO_3$ , pero la corriente de gases viene en condiciones de un proceso pasado, lo que limita un aumento de presión que económicamente no resulta y además es el uso de exceso de oxígeno Seider (2009) como reactante químico que permite consumir en gran proporción el reactivo de importancia para la favorable formación de  $SO_3$ .

Después de la purga los gases libres de material combustionado pasan al convertidor catalítico entrando a una temperatura de 410 °C donde se pone en contacto el  $SO_2$  con una cantidad de oxígeno como propósito de dar lugar a la obtención de  $SO_3$ , dicha reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador de  $V_2O_5$  que exigen temperaturas superiores a los 400 °C por lo que Ortuño (2012) menciona que la temperatura de operación óptima supone un compromiso entre los efectos de la velocidad de reacción y el equilibrio. Se trabajara en un rango de constantes de equilibrio de 9,53 a 397 que se encuentra en la tabla 1 de manera que se asegure una conversión deseada y además se supla las necesidades operativas del catalizador.

**Tabla 1.**

*Constantes de equilibrio para la reacción de conversión de  $SO_2$  a  $SO_3$*

Temperatura °C	Kp
400	397
500	48,1
600	9,53
700	2,63
800	0,915
900	0,384
1000	0,1845
1100	0,0980

Nota: (Norris, 1956)

El primer lecho catalítico R1 se encuentra después del primer intercambiador de calor E3 que acondiciona los gases de combustión, tiene una temperatura de 410 °C de corriente de ingreso, y oxida aproximadamente más del 70% de del  $SO_2$  aumentando la temperatura de efluente a



581,88 °C, esta primera etapa de conversión es importante debido a que construye el camino que llevara la oxidación de  $SO_2$  en función del control de la temperatura a través del sistema de intercambiadores ubicados antes de cada lecho catalizado.

El segundo lecho catalítico R2 se ubica después de un intercambiador E1RX-2 a contracorriente con agua como fluido de refrigeración que lleva los gases provenientes del primer lecho a 435 °C para conseguir una conversión de  $SO_2$  a  $SO_3$  superior al 90% aumentando la temperatura de la corriente de salida a 491,83 °C que sigue dentro del rango estipulado con anterioridad.

El tercer lecho catalítico R3 ubicado después del intercambiador de calor E2RX-2 que enfría la corriente de efluente del lecho R2, con la ayuda de una corriente de agua se lleva a una nueva temperatura de 432 °C y se logra una conversión de  $SO_2$  a  $SO_3$  aproximada del 97% con un aumento de temperatura en la corriente de salida del tercer lecho de 445,02 °C.

El cuarto lecho catalítico R4 logra una conversión final de  $SO_2$  a  $SO_3$  superior al 98% mediante la operación de una corriente de alimentación proveniente del intercambiador E3RX-3 a 405 °C que se enfrió con una corriente de agua. El nuevo producto de  $SO_3$  junto con los gases de la corriente salen a una temperatura de 409,83 °C hacia el proceso de acondicionamiento para su posterior ingreso a la columna de absorción.

### **3.4.3 Absorción de $SO_3$**

#### **3.4.3.1 Absorción método contacto simple.**

Los gases que salen de la cuarta etapa de conversión catalítica son enfriados a temperaturas inferiores a 200 °C por medio de una corriente de agua en el intercambiador de calor E4, el gas entra por la parte inferior de la columna T1 y se pone en contacto con una corriente de ácido sulfúrico concentrado al 98% que ingresa por la parte alta de la columna, mientras se lleva

acabo el ascenso de los gases hacia el tope de la columna el ácido sulfúrico absorbe el  $\text{SO}_3$ , y reacciona con el agua contenida en el ácido formando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , es extraído como ácido de corriente de producto, enfriado por medio de agua a contracorriente en el intercambiador de calor E6 a  $40\text{ }^\circ\text{C}$  y finalmente enviado a almacenamiento.

#### **3.4.3.2 Absorción método contacto doble.**

Entre el tercer y cuarto reactor del lecho catalítico se produce una absorción intermedia, donde los gases son puestos en contacto con una corriente de ácido sulfúrico concentrado al 98% y tiene lugar la primera reacción de agua contenida en el ácido con  $\text{SO}_3$ , posteriormente el  $\text{SO}_3$  no reaccionado es llevado hacia el cuarto reactor junto con el  $\text{SO}_2$  sobrante para culminar con la etapa catalítica, dichos gases se acondicionan y son llevados a la etapa de absorción final donde por segunda vez se produce una absorción en contracorriente con ácido concentrado ingresado por la parte alta de la columna permitiendo una nueva reacción de agua con  $\text{SO}_3$ , que otorga un producto final que es llevado a un intercambiador para enfriarlo y luego llevarlo a almacenamiento.

### **3.5 Validación**

La validación será en sentido residual ya que se llega a las conclusiones a través de las comparaciones entre salidas simuladas y medidas teóricas investigadas. Esta metodología además de servir de guía en la detección de fallos de la simulación a validar sirve de guía en el diseño de experimentos posteriores (Isidro, 1998).

## CAPÍTULO IV

### 4. Resultados y discusión

#### 4.1 Aspectos teóricos y técnicos propuestos en bibliografía

Luego de dar por terminada la revisión bibliográfica técnica y haber recabado datos de flujos, condiciones de operación y termodinámica; de simulaciones del proceso de obtención de ácido sulfúrico por medio del principio operacional y científico del método de contacto, se procede de definir una simulación en Pro II que consta de una etapa de obtención de  $\text{SO}_2$  que generalmente se origina de una tostación de minerales sulfurosos, lo cual será emulado por un proceso de conversión de azufre elemental, utilizando el parámetro de conversión como un índice de comparación, permitiendo un flujo de ingreso evaluado para las siguientes etapas que como lo establece Ortuño (2012) son : oxidación catalítica de  $\text{SO}_2$  e hidratación del  $\text{SO}_3$ .

#### 4.2 Obtención de $\text{SO}_2$

Como flujo de corriente de alimentación (tabla 2) del proceso se tiene 136,25 kg/h de S, se producen 256,26 kg/h de  $\text{SO}_2$  con el consumo de 128 kg/h de  $\text{O}_2$ , proveniente de una corriente de aire de 1010 kg/h en exceso que constituye un fundamento para generar conversiones aceptables y para desplazar la reacción de formación hacia la derecha.

**Tabla 2.**

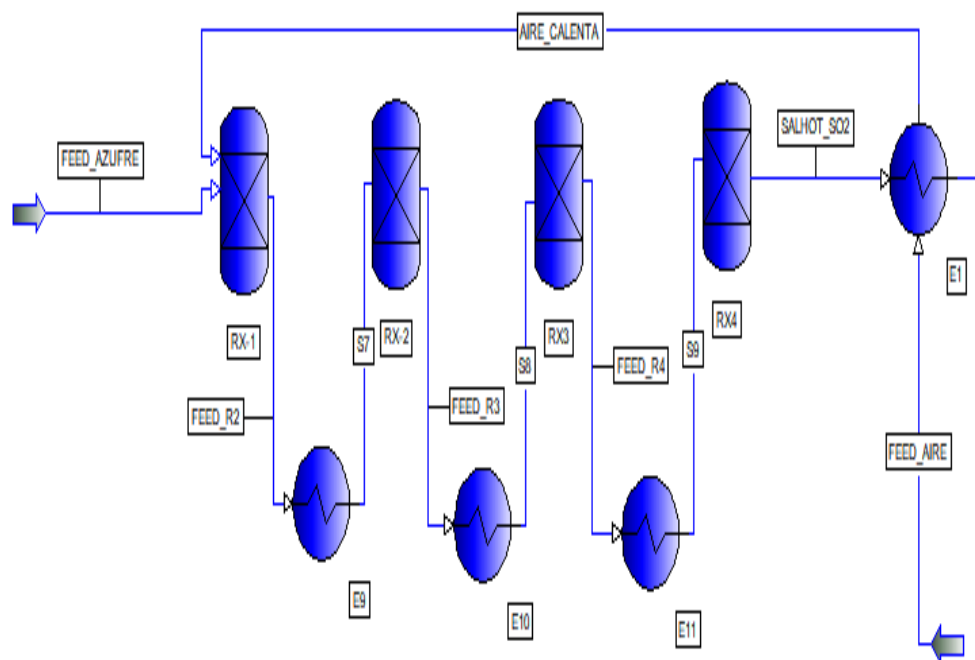
*Flujos molares y condiciones de las corrientes de alimentación en la etapa de oxidación de azufre*

<b>Corrientes/ Condiciones y flujos</b>	<b>Unidades</b>	<b>Alimentación de aire</b>	<b>Alimentación de azufre</b>
<b>Temperatura</b>	°C	20	430
<b>Presión</b>	Atm	1	1
<b>Flujo total</b>	Kg-Mol/h	34,965	4,249
<b>S</b>	Kg-Mol/h	0	4,249
<b>O2</b>	Kg-Mol/h	7,6586	0
<b>N2</b>	Kg-Mol/h	27,3059	0
<b>SO2</b>	Kg-Mol/h	0	0
<b>SO3</b>	Kg-Mol/h	0	0
<b>H2O</b>	Kg-Mol/h	0	0
<b>H2SO4</b>	Kg-Mol/h	0	0

No existe una conversión ideal en términos de diseño de reactores y costos operativos por lo que una conversión no completa puede ser considerada adecuada cuando cumple con las expectativas del proceso, por lo que se decidió utilizar una red de 4 cuatro reactores tipo conversión con un sistema de intercambiadores de calor entre cada reactor como se muestra en la figura 3, dividiendo así el proceso en etapas de reacción adiabáticas.

**Figura 3.**

*Diagrama de flujo del proceso de obtención de  $SO_2$*

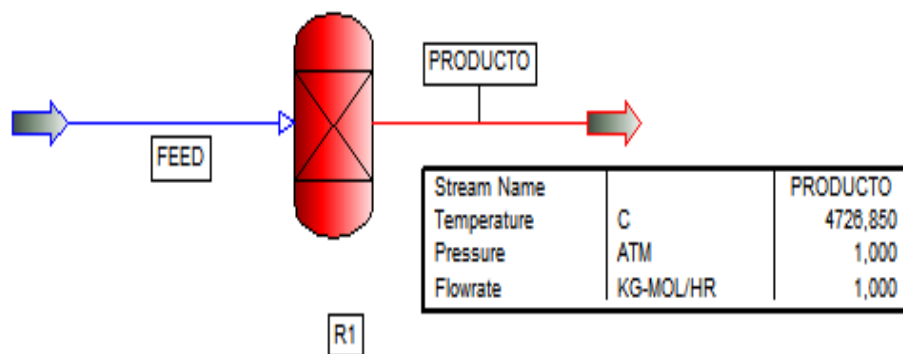


La etapa opera a temperaturas no superiores a 700 °C, donde Ortuño (2012) menciona que a partir de 415 °C inicia la combustión de un átomo de S conociéndose como azufre lábil y la temperatura empieza a elevarse bruscamente, por lo cual la red de reactores influye en el control de temperatura y en el resultado del parámetro de conversión que se busca obtener (tabla 3 y 4).

La selección de este diagrama de proceso es fundamentada en el principio de extracción de calor de reacciones exotérmicas, que por medio de un ensayo de obtención de temperatura de reacción adiabática para conversión completa que se muestra en la figura 4 se logra conocer que la temperatura de la corriente de salida del producto para la reacción es de 4726,850 °C, para lo que Seider (2009) indica que los procesos donde se involucran reacciones de alta temperatura de efluente, es decir, exotérmicas tienen una interrogante clave que es como bajar la temperatura del producto y que el diseñador después de recibir la temperatura máxima del reactor evalúa una estrategia de disipación energética.

**Figura 4.**

*Ensayo de obtención de la temperatura de reacción adiabática para conversión completa*



**Tabla 3.**

*Flujos molares de la corriente de salida de la etapa de oxidación de azufre*

<b>Corrientes/ Condiciones</b>	<b>Unidades</b>	<b>Salida de SO<sub>2</sub></b>
<b>Temperatura</b>	° C	691,83
<b>Presión</b>	Atm	1
<b>Flujo total</b>	Kg-Mol/h	35,214
<b>S</b>	Kg-Mol/h	0,2490
<b>O<sub>2</sub></b>	Kg-Mol/h	36,586
<b>N<sub>2</sub></b>	Kg-Mol/h	27,3059
<b>SO<sub>2</sub></b>	Kg-Mol/h	4
<b>SO<sub>3</sub></b>	Kg-Mol/h	0
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Kg-Mol/h	0
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Kg-Mol/h	0

Nota: Mediante la red de reactores se obtiene 4 kmol/h de SO<sub>2</sub> que representa el 94% de conversión con un residuo de S no reaccionate de 7,9860 kg/h.

**Tabla 4.**

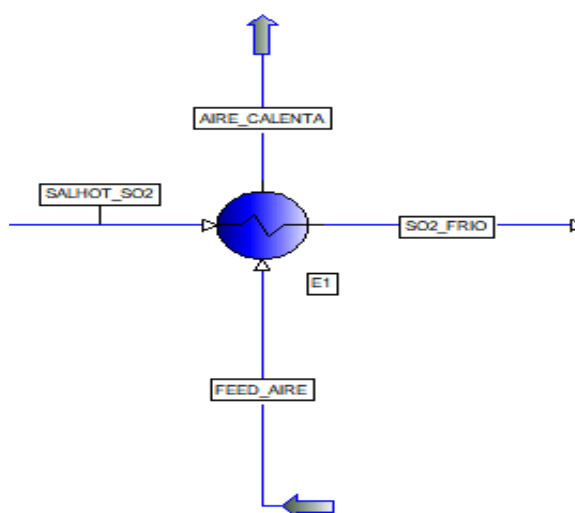
*Comparación del parámetro de conversión en la etapa de oxidación de azufre*

Variable	Aspen Plus	Pro II	Desviación %
<b>Fuente: (Riveros, 2015)</b>			
<b>% Conversión</b>	94,74	94,14	0,6373

El aprovechamiento energético de corrientes calientes se aplica en esta etapa de obtención de  $\text{SO}_2$ , donde la corriente de alimentación de aire FEED\_AIRE es calentada al mantener contacto en contracorriente con el efluente de temperatura elevada SALHOT\_SO2 proveniente del lecho de reactores que entra al intercambiador de calor E1 de la figura 5 por los tubos y se enfría para convertirse en la nueva corriente de alimentación de la etapa de obtención de  $\text{SO}_3$ .

**Figura 5.**

*Intercambiador de calor E1*





### 4.3 Oxidación catalítica de SO<sub>2</sub>

Se acondiciona el gas obtenido en la etapa anterior a una temperatura no menor a 400 °C como lo presenta Montero & de Fuentes (2000) en sus valores tanto de diseño como el simulado, enfriamiento que convierte esta corriente de efluente en una corriente de alimentación del lecho catalítico de conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, para lograr altas conversiones de SO<sub>2</sub> se debe operar en rangos de temperaturas no más bajas de 410 - 415 °C en un contacto simple o doble como muestra la figura 6 con carga de catalizador como lo menciona Ashar & Golwalkar (2013) en la guía práctica para la fabricación de ácido sulfúrico, oleums y agentes sulfonantes.

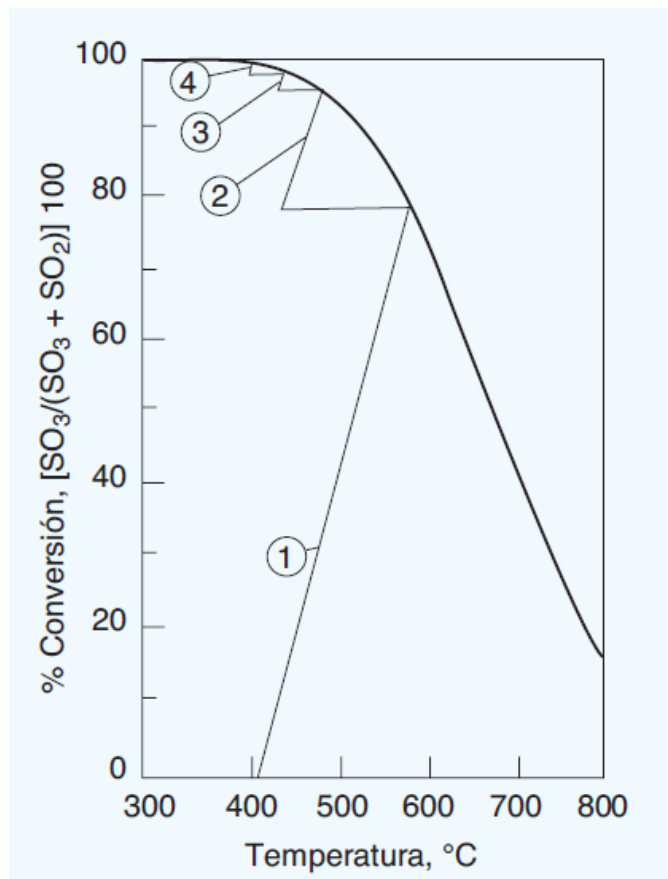
Debido a que los catalizadores de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> exigen temperaturas sobre los 400 °C, la conversión pasa a ser una función de la temperatura para lo que Ortuño (2012) propone que la transformación fuera isotérmica logrando eliminar el calor desprendido durante la oxidación, lo que no representa la practica industrial y por lo que menciona se opera en un régimen aproximado al adiabático en varias etapas (figura 7), enfriando los gases de una a otra.

La ecuación que define la influencia de la temperatura en el equilibrio de conversión del SO<sub>2</sub> se expresa en función del Log de Kp (Ortuño, 2012).

$$\text{Log } Kp = -6,7497 + \frac{5186,5}{T} + 0,611\text{Log}T$$

**Figura 6.**

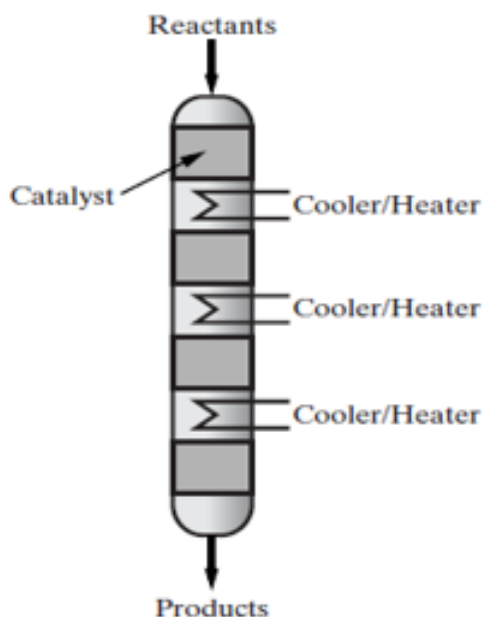
*Influencia de la temperatura en el equilibrio de conversión del SO<sub>2</sub>*



Nota: (Ortuño, 2012)

**Figura 7.**

*Lecho catalítico enfriado por etapas*

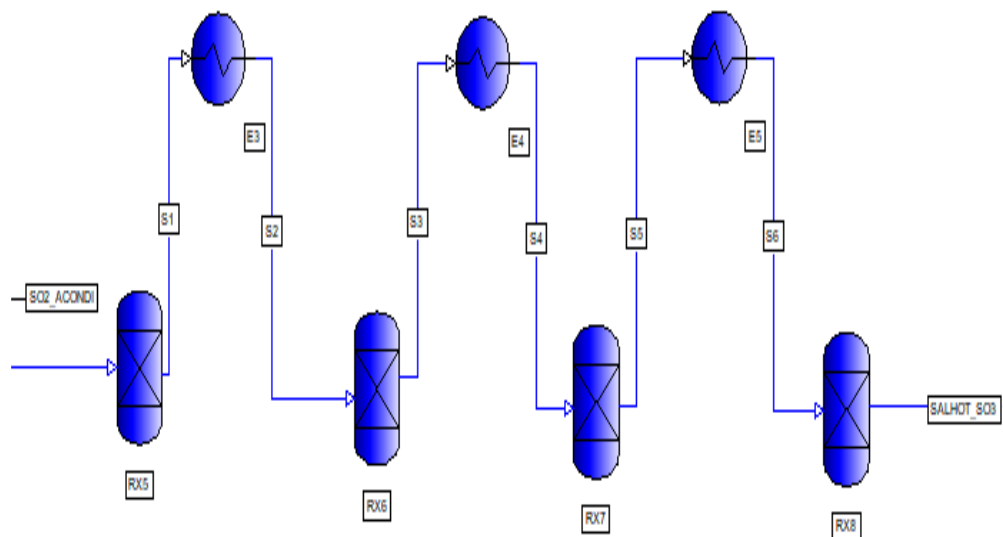


Nota: (Seider, 2009)

La etapa se alimenta con 256,26 kg/h de  $\text{SO}_2$  y 117,07 kg/h de  $\text{O}_2$  en la corriente  $\text{SO}_2\_ACONDI$  que ingresa al primer reactor del lecho catalítico RX-5 donde se obtiene un primer valor de conversión de 76,38%, se acondiciona en el intercambiador E3 y se alimenta al segundo reactor RX-6 logrando un parámetro de conversión de 93,5%, recibe un nuevo enfriamiento en el intercambiador E4 y se envía al tercer reactor del sistema de reacción adiabático RX-7 consiguiendo 97,4% de conversión, por último el intercambiador E5 conecta una alimentación acondicionada al reactor RX-8 donde se obtiene una conversión de 98,84%, que cumple con los objetivos de la etapa de oxidación catalítica (Figura 8).

**Figura 8.**

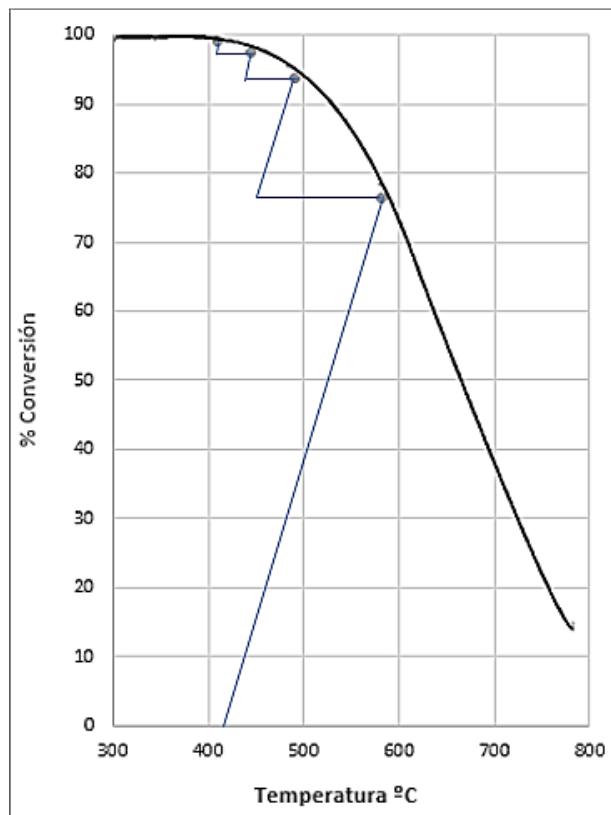
*Diagrama de bloques de la etapa de obtención de  $SO_3$*



Los datos obtenidos del equilibrio de conversión de  $SO_2$  frente a la temperatura por medio del simulador Pro II son verificados al levantar un gráfico de temperatura vs porcentaje de conversión en la figura 9 que otorga una tendencia de curva muy similar a la presentada en bibliografía Ortuño (2012) lo cual concluye que los cálculos y resultados entregados por el simulador son aceptables (tabla 5).

**Figura 9.**

*Diagrama de conversión obtenida con datos de la simulación*



**Tabla 5.***Flujos molares de entrada y salida de la etapa de obtención de SO<sub>3</sub>*

<b>Corrientes/ Condiciones</b>	<b>Unidades</b>	<b>Alimentación de SO<sub>2</sub></b>	<b>Salida de SO<sub>3</sub></b>
<b>Temperatura</b>	° C	410	409,8314
<b>Presión</b>	Atm	1	1
<b>Flujo total</b>	Kg-Mol/h	35,214	33,237
<b>S</b>	Kg-Mol/h	0,2490	0,2490
<b>O<sub>2</sub></b>	Kg-Mol/h	36,586	1,6820
<b>N<sub>2</sub></b>	Kg-Mol/h	27,3059	27,3059
<b>SO<sub>2</sub></b>	Kg-Mol/h	4	0,0466
<b>SO<sub>3</sub></b>	Kg-Mol/h	0	3,9534
<b>H<sub>2</sub>O</b>	Kg-Mol/h	0	0
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Kg-Mol/h	0	0

**Tabla 6.**

*Comparación de temperaturas adiabáticas y parámetro de conversión en la etapa de obtención de SO<sub>3</sub>*

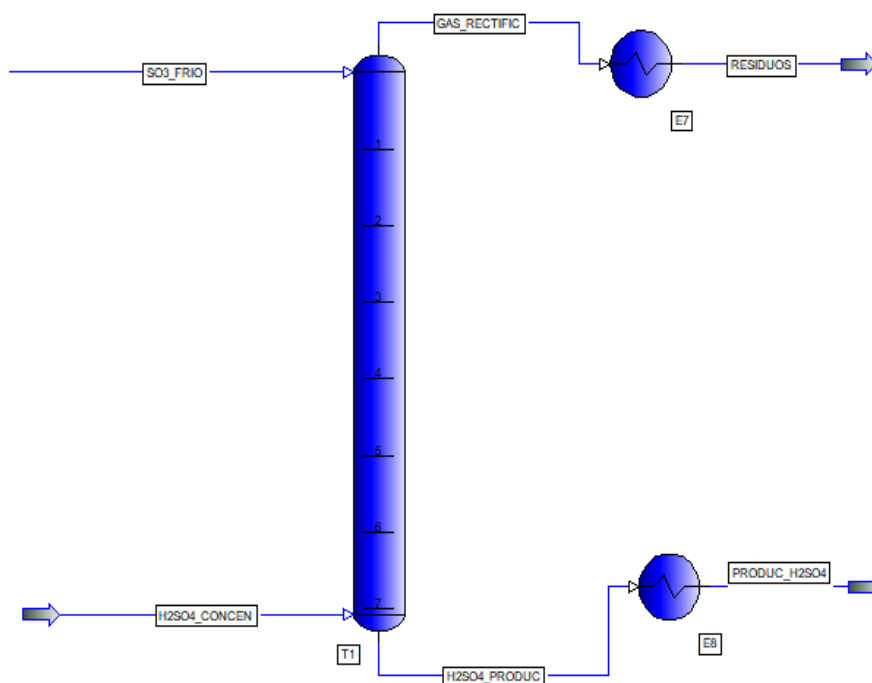
Variable	Aspen Plus	Pro II	Desviación %
<b>Fuente: (Riveros, 2015)</b>			
Temperatura adiabática primer reactor °C	538	581,88	8,1561
Temperatura adiabática segundo reactor °C	478	491,83	2,8933
Temperatura adiabática tercer reactor °C	554	445,02	24,4887
Temperatura adiabática cuarto reactor °C	432	409,83	5,4095
Conversión de SO <sub>2</sub> %	98,73	98,83	0,1013

#### 4.4 Obtención de $H_2SO_4$

Una corriente de ácido sulfúrico concentrado que ingresa a la torre de absorción junto con 1146,250 kg/h de gas proveniente de la etapa de obtención de  $SO_3$  forman las corrientes de alimentación de la etapa de obtención de ácido sulfúrico comercial, al ser una reacción exotérmica como lo menciona Montero & de Fuentes (2000) se debe ajustar las concentraciones en los fondos mediante agua y ácido sulfúrico diluido, por lo que en la simulación se decide ingresar la corriente de ácido concentrado  $H_2SO_4\_CONCEN$  por el plato del fondo como indica la figura 10 para obtener las primeras estimaciones de un perfil de composición de base líquida en la torre de absorción.

**Figura 10.**

*Diagrama de proceso de la etapa de absorción de  $SO_3$*





La reacción exotérmica que tiene lugar en esta etapa se produce entre el  $\text{SO}_3$  y el  $\text{H}_2\text{O}$  contenida en el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , por lo que esta corriente concentrada de ácido cuya composición se visualiza en la tabla 7 se ingresa en un exceso en relación a la estequiometría que como explica Seider (2009), es común usar un exceso de un producto químico de alimentación con el fin de impulsar la reacción química.

**Tabla 7.**

*Flujos molares de las corrientes de alimentación para la etapa de obtención de  $\text{H}_2\text{SO}_4$*

<b>Corrientes/ Condiciones</b>	<b>Unidades</b>	<b>Alimentación de SO3</b>	<b>Alimentación H2SO4 concentrado</b>
<b>Temperatura</b>	° C	70	35
<b>Presión</b>	Atm	1	1
<b>Flujo total</b>	Kg-Mol/h	33,237	66,66
<b>S</b>	Kg-Mol/h	0,2490	0
<b>O2</b>	Kg-Mol/h	2	0
<b>N2</b>	Kg-Mol/h	27	0
<b>SO2</b>	Kg-Mol/h	3,9534	0
<b>SO3</b>	Kg-Mol/h	0	0
<b>H2O</b>	Kg-Mol/h	0	6,66
<b>H2SO4</b>	Kg-Mol/h	0	60

La columna de absorción T1, es una columna reactiva de 7 platos que trabaja a presión de 1 atm, la corriente de ácido concentrado es ingresada por el tope de la columna para que por naturaleza de la gravedad realice una trayectoria plato a plato hacia los fondos, lugar por donde ingresa la corriente que proviene de la etapa de oxidación catalítica produciendo un fenómeno de transferencia en contracorriente. Se obtienen valores de conversión de  $\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y de concentración de ácido en la corriente de producto que se muestran en la tabla 8.

Para el proceso con absorción intermedia y final, de doble contacto ambas torres operan con similitud a contra corriente con una interfaz de contacto y transferencia de masa producida entre las corrientes provenientes de etapas anteriores junto con la corriente que ingresa de ácido sulfúrico concentrado, corriente líquida que ingresa por el séptimo plato de cada torre de absorción y cae por consecuencia de la gravedad. Se obtienen valores de conversión de  $\text{SO}_3$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y de concentración de ácido en la corriente de producto que se muestran en la tabla 8.

**Tabla 8.**

*Resultados de la corriente de producto en los métodos de simple y doble contacto*

<b>Método</b>	<b>Variable</b>	<b>Conversión</b>	<b>Concentración</b>
<b>Contacto simple</b>	%	98,51	97,89
<b>Contacto doble</b>	%	99,72	99,65

#### 4.5 Discusión entre métodos: contacto simple y contacto doble

La principal y marcada diferencia entre los dos métodos de obtención de ácido sulfúrico por contacto simple (figura 11) y contacto doble es la implementación de una segunda torre de absorción en el método de doble contacto (figura 12), dicha torre se encuentra inmiscuida en la etapa del lecho catalítico justo después del tercer reactor, se produce la absorción intermedia que con un fluido de arrastre de ácido sulfúrico concentrado se pretende recuperar la mayor cantidad de  $\text{SO}_3$  para darle lugar a la primera reacción del agua contenida en el ácido con el trióxido, la corriente de salida es llevada al cuarto reactor del lecho catalítico y posteriormente la nueva corriente procede a continuar con la etapa de absorción final.

**Figura 11.**

*Tren de reactores etapa catalítica en el método de simple contacto*

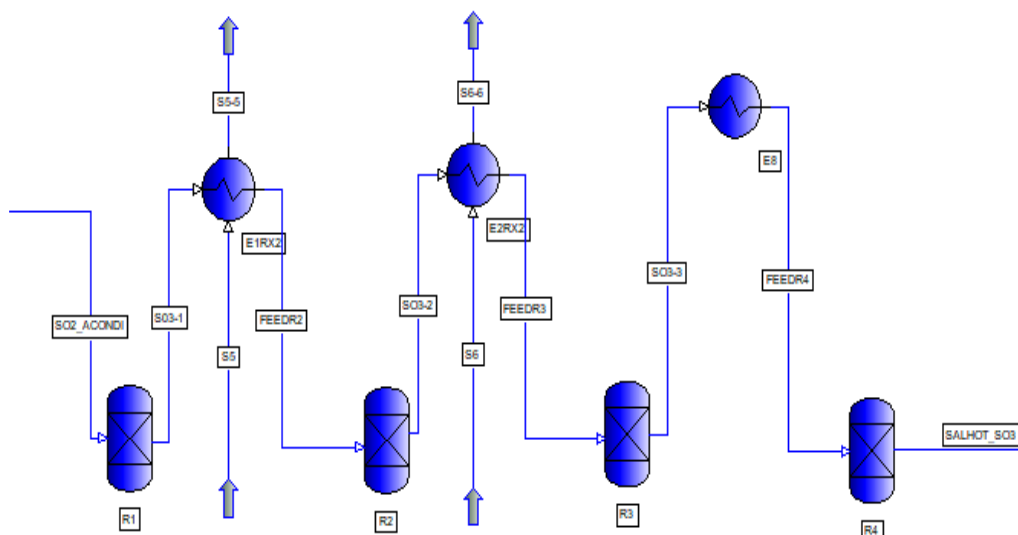
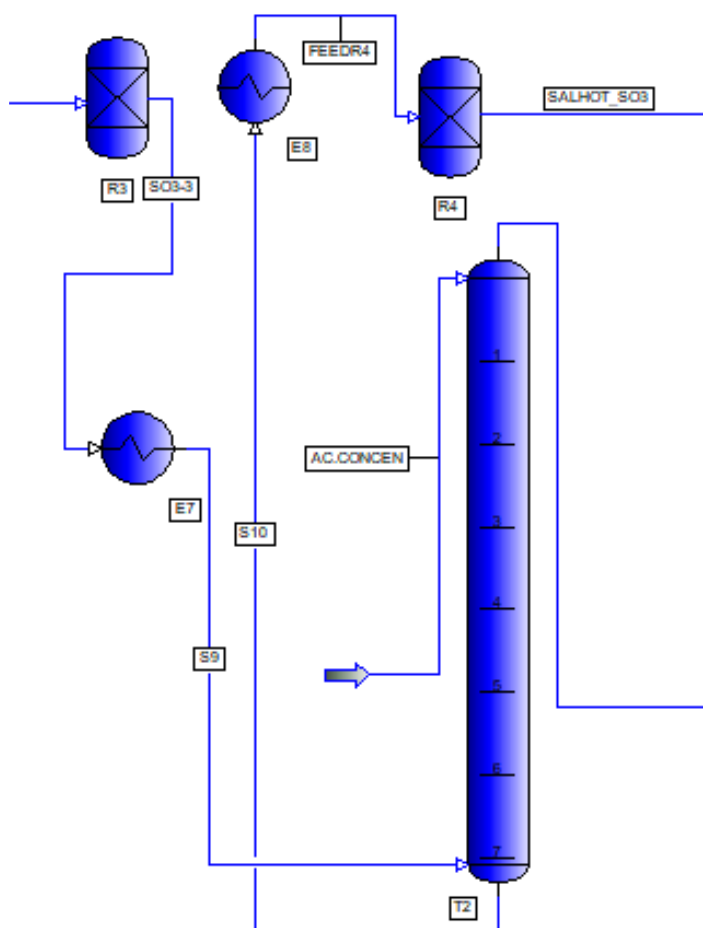


Figura 12.

*Etapa catalítica para el método de doble contacto*



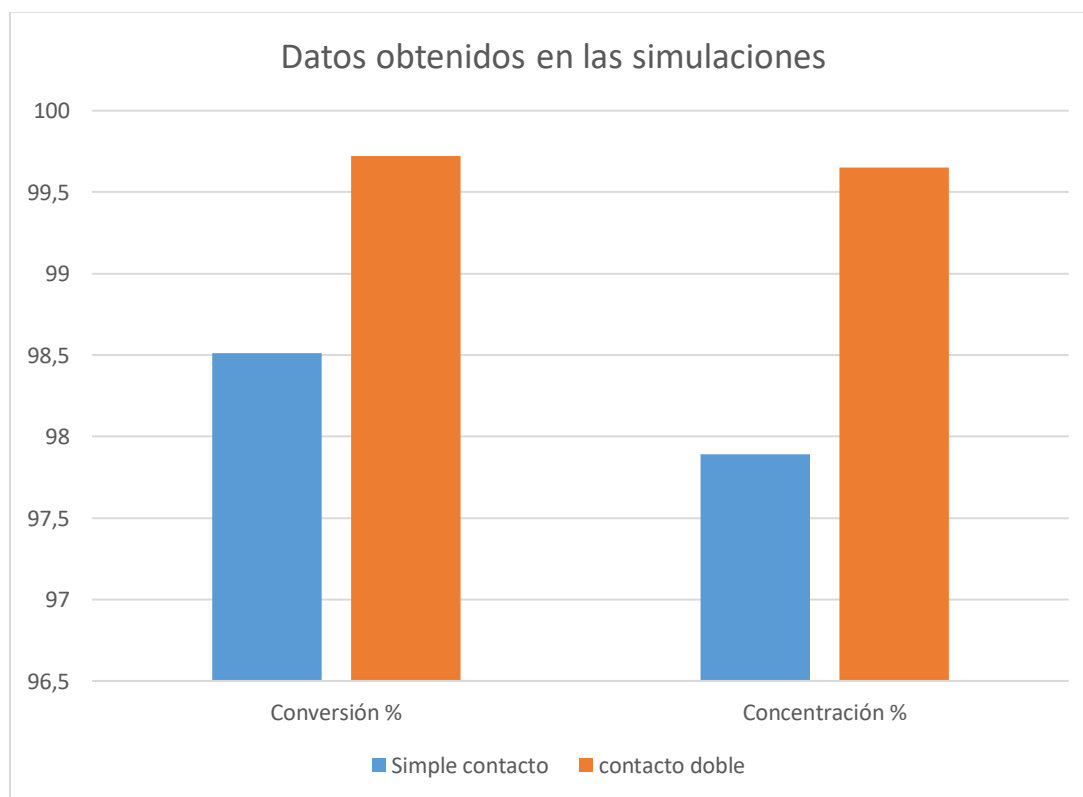
Nota: La diferenciación de los métodos, donde la figura muestra la incorporación de una torre de absorción en la etapa catalítica entre el tercer y cuarto reactor, dando lugar a la operación unitaria de absorción intermedia que proporciona una mejora en la conversión y rendimientos en relación al método de simple contacto.

#### 4.5.1 Comparación de resultados entre métodos simulados

A lo largo de la historia la producción de ácido sulfúrico se mantuvo en constante cambio debido a avances tecnológicos que permitieron mejoras en el proceso, al ser un producto químico primario indispensable se buscó el desarrollo industrial hasta llegar al método de doble contacto que proporciona a la industria concentraciones sobre el 99% por lo cual es un camino económico viable y de rendimiento rentable con concentraciones altamente comerciales como muestra la figura 13 que suponen procesos químicos que otorgan utilidad a los países productores o a las empresas privadas dedicadas a su producción.

**Figura 13.**

*Comparación de resultados entre métodos de simple y doble contacto*



#### 4.5.2 Comparación entre resultados bibliográficos y simulados en la etapa catalítica

Las conversiones de la etapa del lecho catalítico resultan muy apegadas a las presentadas en bibliografía como se verifica en la tabla 9 y la figura 14, esto se debe al manejo y control adecuado de las temperaturas de cada una de las camas catalíticas, en la simulación realizada, que contienen un intercambiador de calor intermedio que acondiciona cada entrada en función al perfil de temperatura que influencia el equilibrio de reacción en la conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , además los reactores usados son de equilibrio lo que permitió el ingreso de la ecuación logarítmica de  $K_p$  y así lograr un proceso acorde a las necesidades del  $\text{V}_2\text{O}_5$  como catalizador.

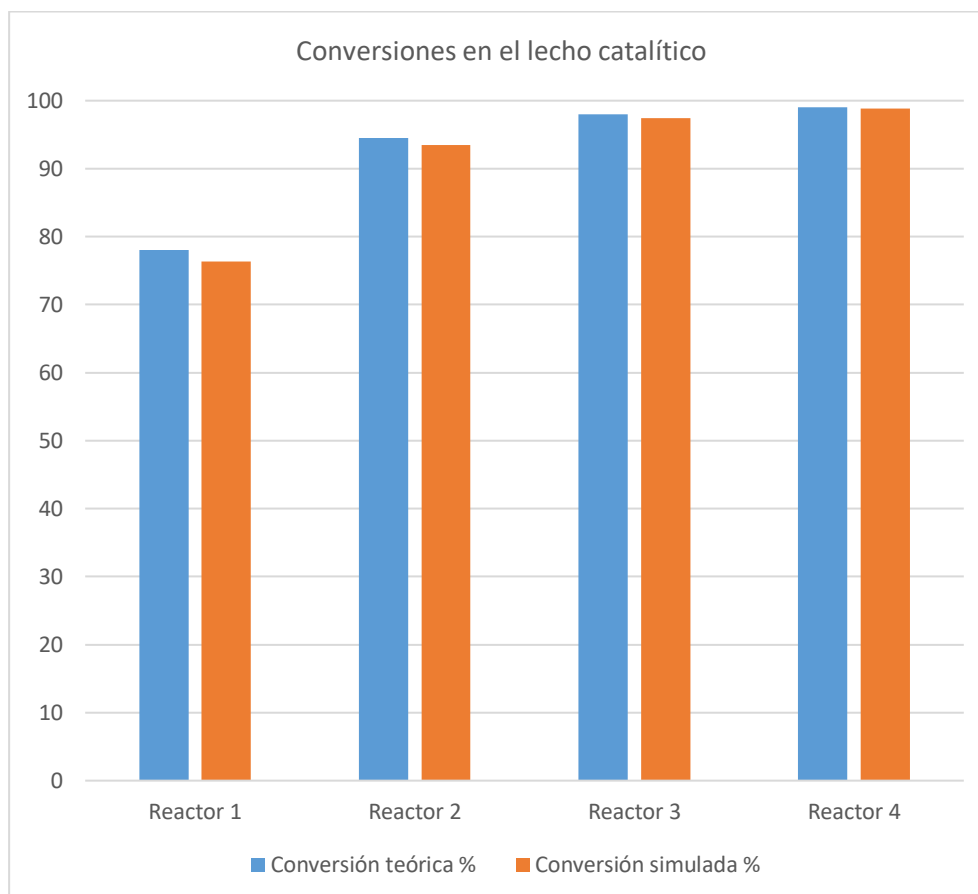
**Tabla 9.**

*Comparación de resultados en la etapa del lecho catalítico*

	Conversión teórica %	Conversión obtenida en la simulación %
<b>Reactor 1</b>	78	76,38
<b>Reactor 2</b>	94,5	93,5
<b>Reactor 3</b>	98	97,4
<b>Reactor 4</b>	99	98,84

**Figura 14.**

*Comparación de conversiones obtenidas en el simulador con valores de bibliografía*



#### **4.6 Discusión entre resultados obtenidos en Pro II con datos de simuladores y bibliográficos**

##### **4.6.1 Método de contacto simple**

##### **4.6.1.1 Comparación con datos de Aspen Plus.**

Los valores de conversión en comparación entre los 2 simuladores es relativamente la misma (tabla 10), eso se debe a que existe un desarrollo progresivo de las etapas con un control adecuado de las temperaturas adiabáticas en los procesos catalíticos y de absorción, además de un alto porcentaje de recuperación de  $\text{SO}_3$  mediante el fluido de arrastre en la operación

unitaria de la torre de absorción; en el caso de la concentración final en el método de simple contacto en términos comparativos existe una diferencia (figura 15), esto se debe a las características especificadas de cada simulador que presentan sus equipos de torres de absorción, que al haber hecho el uso de una torre reactiva ( con reacción dentro del proceso de absorción) sus funciones operativas y propiedades son distintas, por ejemplo en el caso de Aspen plus la torre absorción reactiva es un equipo que no necesita gran cantidad de especificaciones de entrada para converger, a diferencia de la torre de absorción reactiva de Pro II que necesita estimaciones e ingreso de características específicas para lograr un convergencia que incluso puede ser mejorada con una licencia de uso de paquetes electrolíticos.

**Tabla 10.**

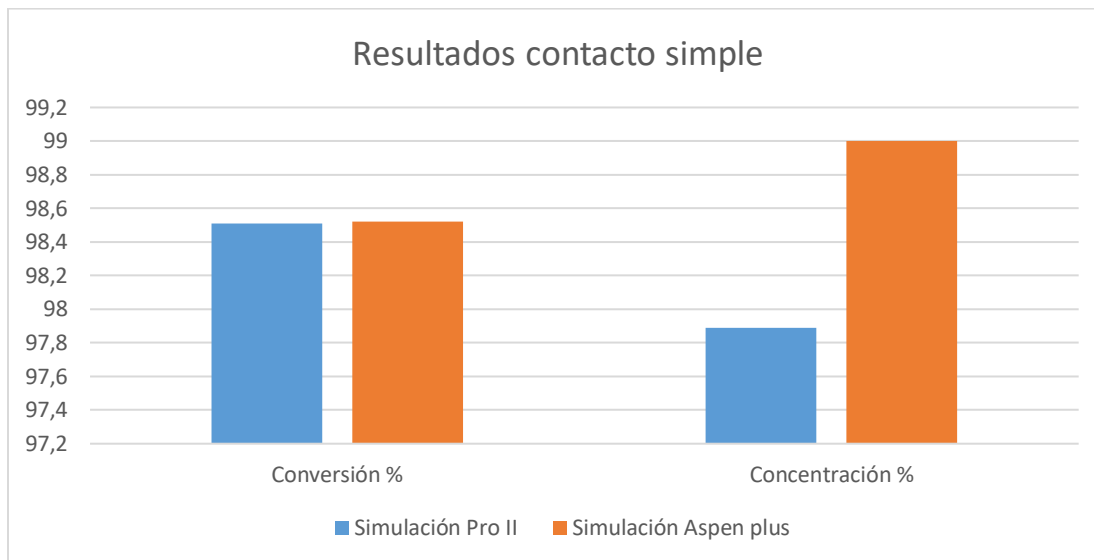
*Comparación resultados entre simuladores*

	<b>Conversión %</b>	<b>Desviación %</b>	<b>Concentración %</b>
<b>Simulación Pro II</b>	98,51	0,01	97,89
<b>Simulación Aspen plus</b>	98,50		99



**Figura 15.**

*Comparación de resultados obtenidos en el simulador Pro II con valores del simulador Aspen plus*



#### **4.6.1.2 Comparación con datos bibliográficos.**

Según Ortuño (2012) menciona que existen convertidores montados en la industria con capacidades de conversión del 98 %, conversión similar a la obtenida por medio de la simulación en Pro II lo que nos permite validar el proceso y la metodología utilizada para el cumplimiento de los objetivos del trabajo de investigación; los valores de concentración bibliográficos mantienen un rango de 96 a 97% de concentración en métodos de contacto simple que se ven reflejados también la simulación como muestra la tabla 11 y la figura 16, valores que se deben a que existe una sola etapa de absorción por lo cual los rendimientos son altos pero que aún tienden a una mejora.

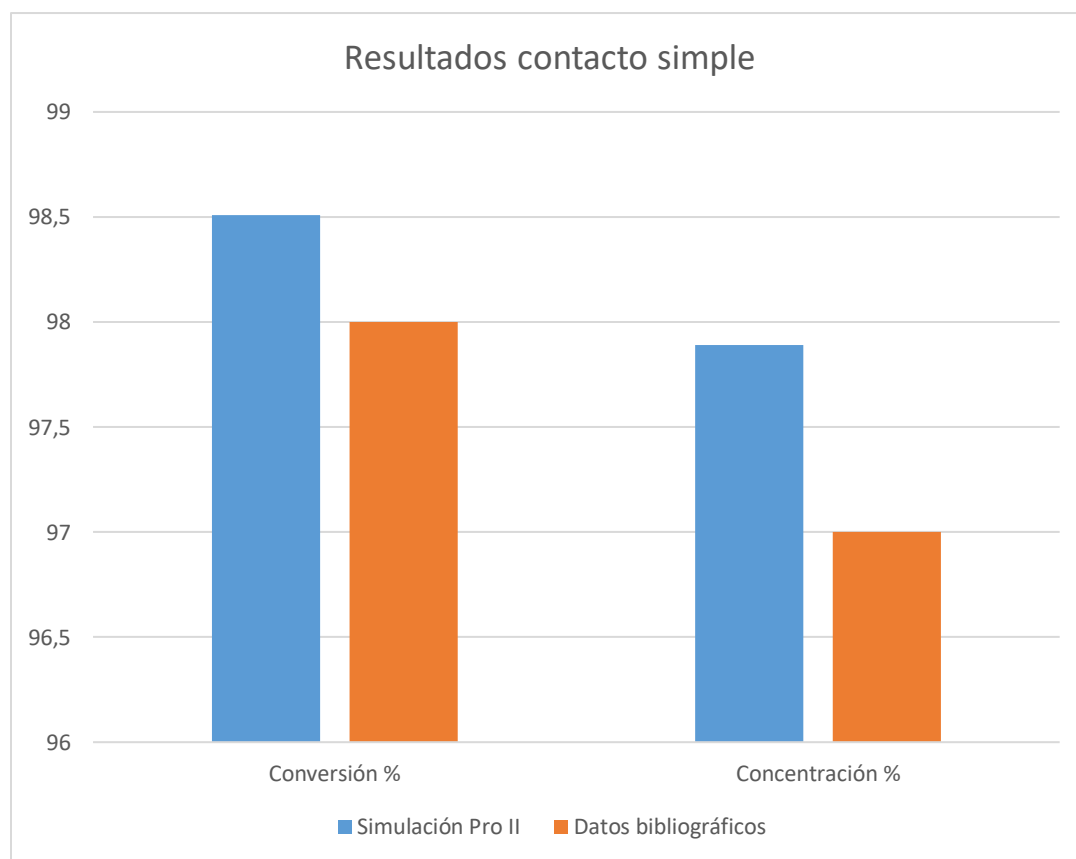
**Tabla 11.**

*Comparación de resultados de la simulación con datos de bibliografía*

	<b>Conversión %</b>	<b>Desviación %</b>	<b>Concentración %</b>
<b>Simulación Pro II</b>	98,51	0,52	97,89
<b>Datos bibliográficos</b>	98		97

**Figura 16.**

*Comparación de resultados obtenidos en la simulación con datos bibliográficos*



#### **4.6.2 Método por doble contacto**

##### **4.6.2.1 Comparación con datos bibliográficos.**

Dividir la etapa de absorción en un intermedia y una final genera una mejora en los rendimientos del proceso de obtención de ácido sulfúrico, donde la empresa Bayer ostenta en su proceso de doble contacto una conversión del 99,7 % según menciona Ortuño (2012), mientras el valor obtenido en la simulación presenta una desviación casi despreciable que valida la metodología que se asumió para el desarrollo del proceso de obtención de ácido sulfúrico por método de doble contacto; en el caso de la concentración para términos comparativos se expresan los valores numéricos en la tabla 12 y figura 17 a pesar de que en concentraciones superiores a 99% existe por naturaleza de los compuestos de azufre y su comportamiento como electrolitos la formación de azéotropos, estas características fueron estudiadas como parte fundamental para el entendimiento y solución de las torres de absorción reactivas.

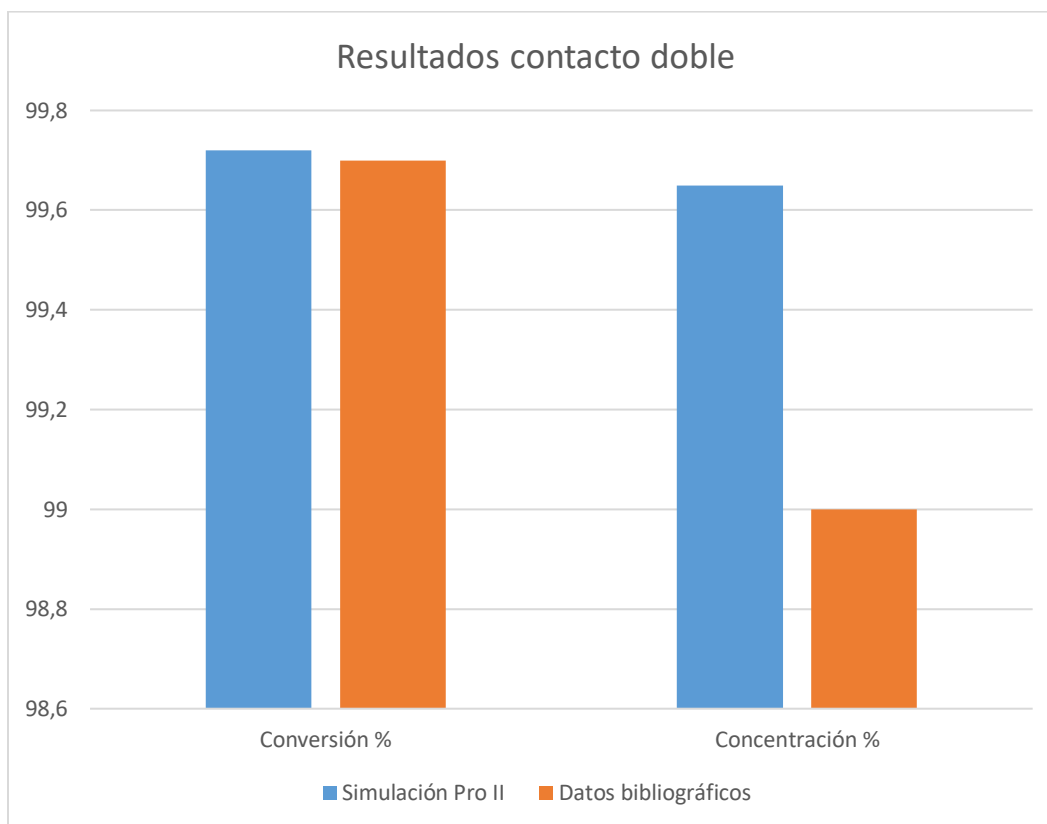
**Tabla 12.**

*Comparación de resultados de la simulación con datos de bibliografía*

	<b>Conversión %</b>	<b>Desviación %</b>	<b>Concentración %</b>
<b>Simulación Pro II</b>	99,72	0,02	99,65
<b>Datos bibliográficos</b>	99,7		99

**Figura 17.**

*Comparación de resultados obtenidos en la simulación con datos bibliográficos*



## CAPÍTULO V

### 5. Conclusiones y recomendaciones

#### 5.1 Conclusiones

El esquema desarrollado en Pro II Process Engineering 10.2 para la simulación de los métodos de obtención de ácido sulfúrico por contacto simple y contacto doble contempla un proceso modular secuencial satisfactorio que cumple de manera correcta con los balances de materia y energía.

El aprovechamiento energético fue inmiscuido en el estudio del manejo de unidades utilities conocidos como controladores y utilities de corriente pertenecientes a la herramienta que presentan los intercambiadores de calor que a partir de variables y restricciones se logra optimizar la cantidad mínima de fluidos de refrigeración a utilizar en el intercambio de energía que se produce entre corrientes del proceso.

Mediante la obtención de resultados de conversión de gran similitud con los valores industriales reflejados en bibliografía en la etapa catalítica, se valida y verifica el correcto desarrollo que presenta el simulador con el ingreso de la función matemática del equilibrio químico de conversión, satisfaciendo así los requerimientos del catalizador de pentóxido de vanadio.

La validación de las simulaciones se logra en cada etapa de los procesos con las comparaciones de los resultados de corrientes de salidas con datos investigados en bibliografía que presentaron desviaciones apegadas al cumplimiento de las necesidades y objetivos del proceso.

La recuperación en el fluido de arrastre de cada una de las torres mantiene porcentajes elevados lo que concluye que una etapa de absorción intermedia presente en el método de

doble contacto representa una mejora entre procesos, debido a que obtiene valores de conversión y concentración de ácido sulfúrico de características industriales que permiten competitividad en el comercio.

## **5.2 Recomendaciones**

Evaluar las simulaciones en cada una de sus etapas con el fin de lograr un control de los efectos que causa la variación de la alimentación, puesto que para esta investigación se tomó valores según la estequiometría de las reacciones del proceso y para futuras investigaciones se pueden tomar valores reales de materia prima o a su vez valores de diseño.

Obtener la licencia de paquetes electrolíticos del software Pro II y realizar la tostación propiamente dicha como primera etapa de oxidación para realizar casos de estudio que permitan generar más posibilidades de diseño de plantas de producción de ácido sulfúrico acorde al tipo materia prima y su disponibilidad.

Para investigaciones cuya finalidad sea desarrollar procesos industriales relacionados a la fabricación de ácido sulfúrico sustentables y dentro de una química verde, se recomienda tomar en cuenta las normativas internacionales y nacionales vigentes de una manera más rigurosa en relación a la que influyó a este trabajo.

Se recomienda analizar y solucionar los problemas que se puedan presentar en cada etapa de manera individual, de tal forma que se logre una predicción de análisis de la planta en conjunto para así estudiar su desarrollo y capacidad operacional.

Verificar el procedimiento teórico y manuales de procesos de la planta con el objetivo de generar una relación entre estas para que nuestro diseño de esquema de simulación tome un camino coherente y pueda ser validado.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Alegría, D. R. (2014). *Propuesta de mejora para la recuperación aurífera en la zona "la bella" de la concesión bella rica, ubicada en el distrito Ponce Enríquez*. Universidad Central del Ecuador. Retrieved 14 January 2020 <https://doi.org/10.1590/s1809-98232013000400007>
- Ashar, N. G., & Golwalkar, K. R. (2013). *A practical Guide to the Manufacture of Sulfuric Acid, Oleums, and Sulfonating Agents*. (S. International, Ed.).
- Fogler, S. (2008). *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*. (S.A. Pearson Educación de México, Ed.) (4ta ed.).
- Green, Don W, Perry, R. H. (2008). *Perry's chemical engineers handbook*. (McGraw-Hill, Ed.) (8 Th Ed).
- Himmelblau, D., & Bischoff, K. (2004). *Análisis y simulación de procesos*. (R. S.A, Ed.). Barcelona.
- Isidro, J. S. (1998). *Proceso de Validación de Modelos de Simulación*. Informes Técnicos Ciemat.
- Jayne, J. T., Pöschl, U., Chen, Y. M., Dai, D., Molina, L. T., Worsnop, D. R.,... & Molina, M. J. (1997). Pressure and temperature dependence of the gas-phase reaction of SO<sub>3</sub> with H<sub>2</sub>O and the heterogeneous reaction of SO<sub>3</sub> with H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> surfaces. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(51), 10000-10011.
- King, M., Moats, W. G. D. (2013). *Sulfuric Acid Manufacture: Analysis, Control and Optimization*. (E. Ltd, Ed.) (Second).

- Márquez, R. (2012). Producción de Ácido Sulfúrico. *Química Industrial*, 28–41. Retrieved 25 January 2020 <http://webdelprofesor.ula.ve/ingenieria/marquezronald/wp-content/uploads/2009/08/Quimica-Industrial-II-Acido-Sulfurico.pdf>
- Montero, M. D. V. A., & de Fuentes, J. (2000). Simulación del sistema de absorción, enfriamiento del ácido y generación de vapor de una planta de ácido sulfúrico. *Revista INGENIERÍA UC*, 7(2), 0.
- Norris Shreve, R. (1956). The Chemical Process Industries. In *Nature* (Vol. 158, Issue 4008). McGraw-Hill Book Company, Inc. Retrieved 17 January 2020 <https://doi.org/10.1038/158251a0>
- OEC - Ecuador (ECU) Exportaciones, Importaciones, y Socios comerciales. (2020). Retrieved 23 January 2020, from <https://oec.world/es/profile/country/ecu/#Importaciones>
- Bolaño Pernet, L. D. C., Ochoa Martínez, I. A., Robledo Barrios, M. E., & Rueda Durán, C. A. (2016). Modelamiento y simulación de un reactor catalítico para la oxidación de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, utilizando V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como catalizador. *Prospectiva*, 14(1), 39. Retrieved 12 January 2020 <https://doi.org/10.15665/rp.v14i1.647>
- Pike, R. W., Hopper, J. R., & Punuru, J. R. (2001). *Manual for Sulfuric Acid Contact Process*. Retrieved 7 January 2020 <https://www.lsu.edu/mpri/files/AdvSysManual.PDF>
- Quílez, J. (1995). Una formulación para un principio: análisis histórico del principio de Le Chatelier. *Revista Mexicana de Física*, 586–598. Retrieved 2 January 2020 [https://rmf.smf.mx/pdf/rmf/41/4/41\\_4\\_586.pdf](https://rmf.smf.mx/pdf/rmf/41/4/41_4_586.pdf)



Riveros, Z., & Lezama, J. (2015). Simulación En Aspen Plus - Planta De Producción De Ácido Sulfúrico. *Asociación Argentina de Ingenieros Químicos*, 8.

Sadokhina, N., Smedler, G., Nylén, U., Olofsson, M., & Olsson, L. (2018). Deceleration of SO<sub>2</sub> poisoning on PtPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst during complete methane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 236, 384–395. Retrieved 21 January 2020  
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.018>

Seider, W. D., Seader, J. D., & Lewin, D. R. (2009). *Product & Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation*, (With CD). John Wiley & Sons.

Servicio de Acreditación Ecuatoriano- Ecuador cuenta con nueva planta de ácido sulfónico. (2017). Retrieved 23 January 2020, from <https://www.acreditacion.gob.ec/ecuador-cuenta-con-nueva-planta-de-acido-sulfonico/>

Suárez B., T. (2014). Química industrial y procesos. *Escuela Venezolana Para La Enseñanza de La Química*, 2, 117. Retrieved 23 January 2020 from  
<http://www.saber.ula.ve/bitstream/handle/123456789/16719/procesos.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Ortuño, Á. (2012). *Introducción a la química industrial*. Barcelona: Ed Reverté.

# **ANEXOS**