

2ef. 1



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

PARAMETROS QUIMICOS A CONTROLAR EN LA  
PRODUCCION DE ACIDO SULFURICO A PARTIR  
DE AZUFRE, EMPLEANDO EL PROCESO DE DOBLE  
CONTACTO-DOBLE ABSORCION.  
REPERCUSIONES EN EL PROCESO.

## TESIS

Que para obtener el Título de:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

**GUILLERMO AGUILAR PICAZO**

DIRECTOR DE TESIS

ING. QUIMICO JESUS VAZQUEZ ROJAS

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO DE MEXICO

1987



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CONTENIDOPAGINA

INTRODUCCION	1
1 PRODUCCION DE ACIDO SULFURICO	4
Usos del ácido sulfúrico	4
Obtención del ácido sulfúrico	7
2 DESCRIPCION DE UN PROCESO TIPO DE DOBLE CONTACTO	
DOBLE ABSORCION A PARTIR DE AZUFRE	17
Fusión y filtración de azufre	17
Combustión de azufre	18
Conversión de $SO_2$ a $SO_3$	20
Absorción de $SO_3$ y secado de aire	23
3 PRINCIPIOS FISICO - QUIMICOS DEL PROCESO	27
Reacciones principales. Principios termodinámicos	27
Principios cinéticos	41
4 CONTROL QUIMICO DE MATERIAS PRIMAS	49
Agua	49
Oxígeno (aire)	50
Azufre	52
5 CONTROL QUIMICO DEL CATALIZADOR DE PENTOXIDO DE VANADIO	
DE VANADIO	72
Pentóxido de vanadio	72

Silicatos de sodio y potasio, potasa	73
Grado de conversión o actividad catalítica	74
Dureza por compresión	78
Pérdidas por abrasión o desgaste	79
Tamaño y forma	80
Porosidad	82
Humedad	84
Densidad aparente	84
Envejecimiento acelerado	85
Contenido de polvo envasado	85
<b>6 CONTROL QUIMICO DE CORRIENTES DE PROCESO</b>	<b>88</b>
Azufre fundido. Cenizas	88
Combustión del azufre. Contenido de SO <sub>2</sub>	89
Oxidación del dióxido de azufre. Contenido de SO <sub>2</sub>	91
Sistema de ácido sulfúrico. Secado de aire y concentración de ácido	96
Corrosión. Contenido de hierro	100
<b>7 CONTROL QUIMICO DE PRODUCTOS Y EFLUENTES</b>	<b>102</b>
Producto. Acido sulfúrico	102
Efluentes	103
<b>8 CONTROL QUIMICO DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS</b>	<b>107</b>
Recepción de agua	107

	Sección de desmineralización	110
	Sección de enfriamiento	116
9	CONCLUSIONES	120
10	BIBLIOGRAFIA	123
	APENDICE	129

## INTRODUCCION

Durante la fabricación de los diversos productos químicos que maneja la industria es imperativo establecer un control químico adecuado, tanto de las materias primas utilizadas así como de las corrientes de proceso, productos y efluentes, a fin de lograr un máximo de eficiencia de los recursos disponibles; así mismo, es necesario considerar el requerimiento de instrumentación de las medidas necesarias para eliminar o disminuir la concentración de las impurezas presentes en las materias primas, con el propósito de establecer con antelación el posible comportamiento del proceso, las causas de dicho comportamiento, así como las medidas a seguir para contrarrestar las desviaciones que presente el proceso.

Dadas las tendencias actuales, especialmente en México, el tipo de proceso utilizado es el de doble contacto - doble absorción, el cual ha tenido gran aceptación a nivel mundial, tanto por sus características de eficiencia de conversión, así como por la calidad del producto obtenido.

Los objetivos de este trabajo son:

- Proporcionar, a través del establecimiento de los parámetros químicos a controlar, las directrices e información requerida para el adecuado control químico de plantas de ácido sulfúrico que empleen el método de contacto y que utilicen azufre como materia prima.

- Establecer la interpretación de resultados de análisis químicos, proporcionando, a través de estos y de sus variaciones, información sobre la condición operativa del proceso;
- Ser considerado una herramienta auxiliar en el control operacional, así como material inductivo para el personal de operación de plantas de ácido sulfúrico de doble contacto - doble absorción, a partir de azufre.

Para la consecución de los objetivos el trabajo se encuentra estructurado de la siguiente manera; en los primeros tres capítulos se presentan conceptos generales acerca de la producción de ácido sulfúrico; sobre la descripción de un proceso de doble contacto - doble absorción; y acerca de los conceptos físico-químicos que gobiernan la obtención del ácido sulfúrico, cuando se utiliza el proceso señalado.

En los siguientes cuatro capítulos, de carácter esencial, se presentan los parámetros químicos y físicos a controlar en las materias primas, corrientes de proceso, producto, efluentes y catalizador; se señalan sus diversos efectos en el proceso cuando sus valores sobrepasan los límites permitidos y se indican posible acciones correctivas. También se presentan diversos criterios para determinar a que parámetro se deben las variaciones del proceso y se indica la periodicidad considerada adecuada para determinar, vía análisis químico, la presencia y concentración de cada uno de los parámetros señalados. En varios casos se indican los valores típicos para los parámetros de control a modo de orientación, en el entendido

de que estos valores se fijan por las condiciones operacionales establecidas, en forma específica, para cada planta.

El capítulo ocho, de carácter complementario, presenta el control químico requerido en un sistema típico de tratamiento de aguas, desde el punto de vista de afectación al proceso de fabricación del ácido sulfúrico. En este capítulo se presenta el control químico del agua de proceso.

En el capítulo nueve se presentan las conclusiones obtenidas, y en el diez, el material bibliográfico de apoyo utilizado en la elaboración de este trabajo.



1 PRODUCCION DE ACIDO SULFURICO

El ácido sulfúrico es el compuesto químico inorgánico de mayor importancia en el mundo, por su volumen de producción, por sus propiedades fisicoquímicas, su costo relativamente bajo y por su amplia aplicación en diferentes ramas de la industria.

El consumidor más importante de ácido sulfúrico es la industria de los fertilizantes, en donde a nivel mundial, más de la mitad del ácido producido es usado para fabricar sulfato de amonio, superfosfato simple y ácido fosforico, producto intermedio en la fabricación de fosfato de amonio, fertilizantes complejos y superfosfato triple.

1.1 USOS DEL ACIDO SULFURICO

El uso industrial del ácido sulfúrico se encuentra sustentado en cuatro importantes reacciones (1).

1.1.1 Uso como ácido

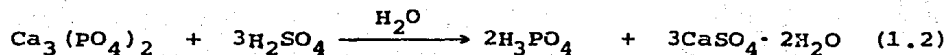
El ácido sulfúrico diluido disuelve metales, produciendo sulfatos, con el consecuente desprendimiento de hidrógeno.



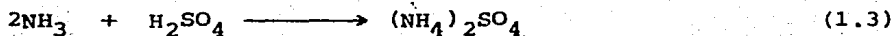
El plomo resulta una excepción a esta reacción, ya que una vez formado el sulfato de plomo sobre la superficie del metal, éste es protegido por el sulfato del ataque del ácido.

Los sulfatos son solubles en ácido, siendo la excepción los de bario, plomo y calcio (dihidrato).

El ácido sulfúrico reacciona con sales, formando el sulfato respectivo del catión y el ácido respectivo del anión. La formación del ácido fosfórico es un ejemplo.

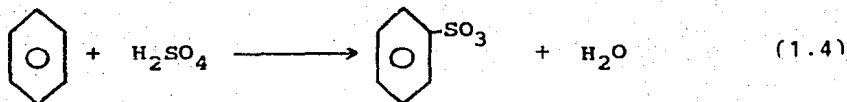


El ácido sulfúrico reacciona con las bases, produciendo sulfatos, como es el caso del sulfato de amonio.



### 1.1.2 Reacción de sulfonación

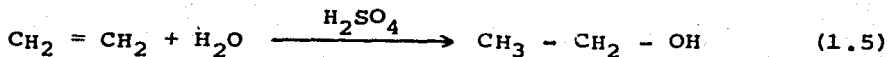
La introducción del grupo  $\text{SO}_3$  en moléculas orgánicas es importante en la preparación de reactivos intermedios, siendo retirado en síntesis posteriores; sin embargo, es retenido cuando se requiere preparar detergentes solubles en agua, tintes y productos medicinales (por ejemplo sulfonamidas).



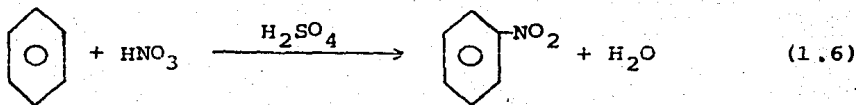
### 1.1.3 Comportamiento catalítico

El ácido sulfúrico funciona como catalizador en diversos

tipos de reacciones orgánicas, entre ellas se destacan la producción del etanol a partir del etileno.



y la nitración del benceno, en donde la mezcla de los ácidos nítrico y sulfúrico recibe el nombre de ácido nitrante.



#### 1.1.4 Agente deshidratante

El ácido sulfúrico concentrado es altamente higroscópico, esto es que absorbe agua, de tal forma que frecuentemente es empleado en el secado de gases.

#### 1.1.5 Productos fabricados con ácido sulfúrico

Dentro de los diversos usos y productos que incluyen al ácido sulfúrico, los principales se enumeran a continuación: En el tratamiento de fosfatos naturales y en la neutralización del amoníaco, para la fabricación de fertilizantes; en el tratamiento de minerales de titanio, para la fabricación de dióxido de titanio (pigmento blanco); en el tratamiento de fosfatos y fluoruros, para la fabricación de los ácidos fosfórico y fluorhídrico; en el ataque de la alumina, para la fabricación de sulfato de aluminio, útil en la industria del papel y en la

purificación del agua; en el decapado de artículos de acero, para pintar, cromar, niquelar o estañar; como constituyente del ácido nitrante, para la fabricación de nitrobenzeno, nitroglicerina y derivados de celulosa; en la reacción con oleofinas, para la producción de alcoholes; en la sulfonación, para la producción de detergentes, plastificantes, adhesivos, tintes, drogas y productos químicos diversos; en la extracción de resinas de los aceites naturales, para la refinación del petróleo; como agente de secado, en el secado de gases; y como electrolito, para ser empleado en los acumuladores de plomo.

## 1.2 OBTENCION DE ACIDO SULFURICO

Actualmente el ácido sulfúrico se obtiene por dos procedimientos; el método de las cámaras de plomo, que tiene más de 200 años de antigüedad, y el de contacto, introducido a la industria a principios del siglo XX. Este último se encuentra ampliamente difundido en México.

Cualquiera que sea el método empleado, la primera etapa consiste en obtener el dióxido de azufre ( $SO_2$ ), el cual una vez obtenido y purificado se oxida a trióxido de azufre ( $SO_3$ ), que a su vez se combina con agua para formar el ácido sulfúrico. En condiciones normales, la oxidación de  $SO_2$  a  $SO_3$  transcurre muy lentamente y para acelerar esta etapa se emplean catalizadores.

### 1.2.1 Fuentes de producción de SO<sub>2</sub>

Las fuentes de producción de SO<sub>2</sub> son variadas (1) y salvo la combustión de azufre elemental, en las demás el SO<sub>2</sub> resulta como subproducto o como modificación de una fuente de azufre contaminante de difícil o nulo aprovechamiento. Al respecto de la producción de azufre, en datos recopilados en el período 1981-1983 (2), se observa que a nivel mundial la producción de azufre elemental es aproximadamente la mitad del total de la producción de azufre. En América Latina, excluyendo a Cuba, la tendencia se inclina claramente a la producción de azufre elemental, teniendo México una gran importancia en este rubro; en la tabla 1 se presentan los datos de producción de azufre en dicho período.

	<u>PRODUCCION DE AZUFRE (a)</u>	
	<u>TOTAL</u>	<u>ELEMENTAL</u>
MUNDIAL	51.86	32.00
AMERICA LATINA (b)	2.51	2.23
MEXICO	1.90	1.82

(a) en millones de toneladas anuales promedio, en el período 81-83

(b) sin incluir a Cuba

Tabla 1 .- Producción de azufre en el período 81-83

Fuente: World sulphur and sulfuric acid statistics.1983. Statistical supplement. The British Sulphur Corporation's Data base 1985.

PAIS	PRODUCCION DE ACIDO SULFURICO (a)		
	1981	1982	1983
MUNDIAL	139.32	130.55	136.68
AMERICA LATINA (b)	5.74	6.31	6.77
MEXICO	2.59	2.92	2.95
BRASIL	2.14	2.23	2.66
E.U.A.	36.68	29.36	30.95
ALEMANIA OCCIDENTAL	4.22	3.75	3.70

(a) en millones de toneladas de ácido sulfúrico 100%

(b) sin incluir a Cuba

Tabla 2 .- Producción de ácido sulfúrico para algunos países y mundial en el período 81-83.

Fuente: World Sulphur and sulfuric acid statistics 1983. Statistical supplement: The British Sulphur Corporation's Data base 1985.

Como suplemento a la información anterior se tiene que a nivel mundial la producción de ácido sulfúrico presenta una tendencia a la baja, ésta se revierte en países no industrializados, por lo que no se puede seguir considerando, como antaño, que la producción de ácido sulfúrico sea un indicador del estado de la economía de los países (16). En la tabla 2 se muestran los datos de producción de ácido sulfúrico para algunos países.

Para el período indicado; la producción anual promedio de

México fue de 2.81 millones de toneladas de ácido sulfúrico 100%, lo cual representa un consumo anual promedio de 0.92 millones de toneladas de azufre. De acuerdo a los datos presentados, se tiene que cuando menos 91.3% del ácido sulfúrico fabricado en México se obtuvo a partir de azufre elemental; el cual es obtenido por Azufre Panamericana, S.A. y Compañía Explotadora del Istmo, S.A. (3).

Las fuentes generales de producción de  $SO_2$  se presentan a continuación (1,4).

#### 1.2.1.1 Combustión de azufre

El  $SO_2$  se obtiene a partir de azufre elemental, el cual es fundido y enviado a un horno en donde es alimentado para su combustión con aire; la purificación del  $SO_2$  consiste en una filtración para eliminar cenizas y polvo.

En México, el azufre es la principal fuente de  $SO_2$  para la producción de ácido sulfúrico. La reacción de combustión es la siguiente:



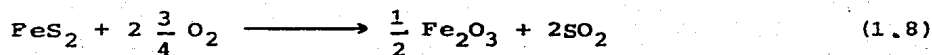
Por estequiometría, una tonelada de azufre produce 1.9980 toneladas de  $SO_2$ .

#### 1.2.1.2 Calcinación de minerales

El  $SO_2$  se obtiene como subproducto de combustión de los

sulfuros de metal, los cuales son alimentados a tostadores. En este caso, el  $\text{SO}_2$  es un subproducto contaminante. Entre los minerales empleados se pueden mencionar los siguientes: pirita ( $\text{FeS}_2$  y  $\text{CuFeS}_2$ ), pirrolita ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ), blenda ( $\text{ZnS}$ ), calcosita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y galena ( $\text{PbS}$ ).

Una reacción típica de combustión en la calcinación de minerales es la siguiente



Por estequiometría, una tonelada de pirita de azufre produce 1.0679 toneladas de  $\text{SO}_2$ ; 87% menos que igual masa de azufre.

### 1.2.1.3 Otras fuentes de $\text{SO}_2$

En forma estricta, cualquier material que produzca  $\text{SO}_2$  puede ser usado en la producción de ácido sulfúrico; sin embargo, consideraciones de tipo económico establecen concentraciones mínimas de  $\text{SO}_2$  en las corrientes gaseosas a fin de considerar viable la producción de ácido sulfúrico. Estas otras fuentes de  $\text{SO}_2$  incluyen la combustión de carbón, combustión de ácido sulfúrico, desechos en la combustión de petróleo y a partir de algunos sulfatos. La figura 1 presenta los orígenes posibles del azufre para la fabricación de ácido sulfúrico.

### 1.2.2 Métodos para la oxidación del $\text{SO}_2$

La oxidación del  $\text{SO}_2$  se ha concentrado en su totalidad en



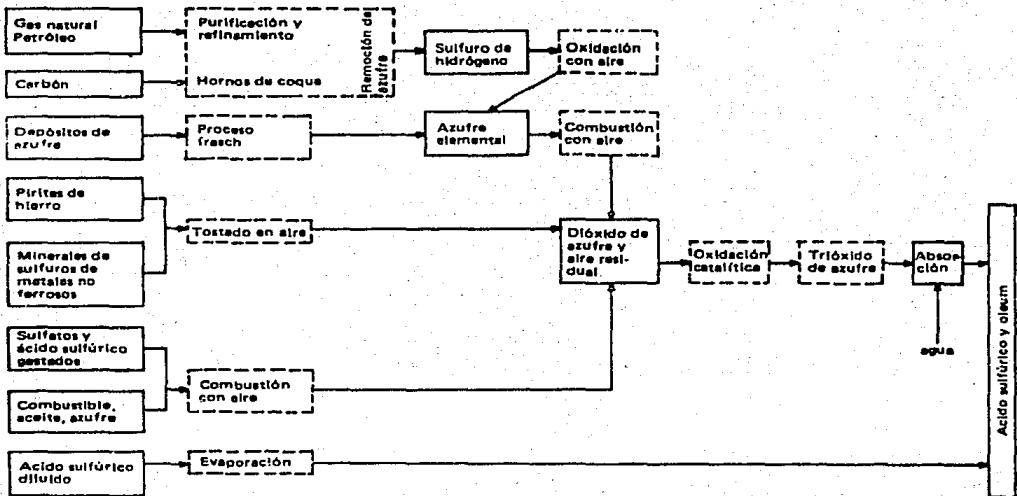


FIGURA 1. - Fuentes de azufre para la producción de ácido sulfúrico.

Fuente: Hand book of applied Chemistry.

dos métodos, uno de ellos emplea catálisis homogénea y el otro heterogénea.

#### 1.2.2.1 Método de las cámaras de plomo

En este método el catalizador empleado es una mezcla de óxidos de nitrógenos obtenidos de la combustión de amoníaco sobre catalizador de platino, por lo que esta reacción es catalizada en fase homogénea.

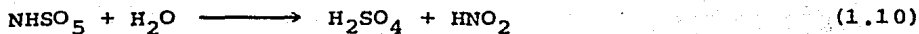
La esencia de este procedimiento reside en que el  $SO_2$  ob-

tenido de la combustión de la materia prima sulfurada se purifica y se pasa aproximadamente a 350 °C, a un conjunto de torres provistas de relleno, en donde se mezcla con una corriente fría de mezcla de ácido sulfúrico y óxidos de nitrógeno, la concentración del ácido es aproximadamente de 78%.

Los óxidos de nitrógeno se encuentran enlazados químicamente con el ácido sulfúrico, formando el ácido nitrosulfúrico (NHSO<sub>5</sub>).



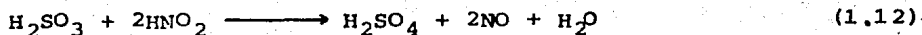
A alta temperatura éste se hidroliza



mientras el SO<sub>2</sub> se absorbe parcialmente en agua y forma el ácido sulfuroso



éste último reacciona con el ácido nitroso en fase líquida



La corriente que sale de las torres es enviada hacia las

cámaras de plomo en donde se forma el ácido sulfúrico, condensando éste sobre las paredes de las cámaras de plomo. A estas cámaras también se introduce agua.

Este ácido de cámara (63 - 68%  $H_2SO_4$ ) se envía hacia una torre para ser concentrado y remover el óxido de nitrógeno, el cual se desorbe a la fase gaseosa y se oxida hasta dióxido de nitrógeno



El ácido sulfúrico que se obtiene por este método es un ácido sucio, con una concentración máxima de aproximadamente 78%  $H_2SO_4$ .

#### 1.2.2.2 Método de contacto.

En este método los gases provenientes de un horno de combustión se pasan, a través de un recuperador de calor, a un reactor conteniendo platino o pentóxido de vanadio como catalizador, el cual promueve la oxidación del  $SO_2$  a  $SO_3$ ; la corriente gaseosa conteniendo  $SO_3$  se envía a una torre para que el  $SO_3$  reaccione con el agua presente en el ácido sulfúrico alimentado a contracorriente a la torre, produciendo más ácido sulfúrico.

Las reacciones de este método son:



El producto final tiene una concentración de 98 - 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pudiéndose obtener óleum. El ácido obtenido por este método es de mejor calidad que el obtenido por el método de las cámaras de plomo.

Actualmente existen dos variantes comerciales para la fabricación del ácido sulfúrico por el método de contacto, empleando pentóxido de vanadio como catalizador. En la primera denominada de simple contacto, los gases de  $\text{SO}_3$  generados son absorbidos después de pasar por cuatro lechos catalíticos; en la segunda, denominada de doble contacto - doble absorción (DC - DA), existe además de la absorción después del cuarto lecho, una absorción intermedia entre lechos, la cual puede ser luego del segundo o del tercero según el diseño de la planta.

El diseño DC - DA proporciona mayor eficacia de conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ , lo que reditua esencialmente en menor contaminación. La conversión máxima de una planta de simple contacto es de 98%, lo cual representa una emisión de 13.33 kg de  $\text{SO}_2$  por tonelada de ácido 100% producido (PTACP); mientras que en plantas DC - DA la conversión garantizable, a condiciones

normales de operación, es de 99.7%, lo cual representa una emisión de 1.97 kg de  $\text{SO}_2$  PTACP. Es por esta circunstancia que en la actualidad las plantas DC - DA tienen gran aceptación a nivel mundial.

El establecimiento de los parámetros químicos a controlar y la verificación de sus niveles de concentración aceptados en plantas de ácido sulfúrico, es una actividad cuyos resultados se reflejan en una buena operación de la planta y en un producto dentro de las especificaciones de calidad requeridas.

## 2 DESCRIPCION DE UN PROCESO TIPO DE DOBLE CONTACTO - DOBLE ABSORCION A PARTIR DE AZUFRE

Durante la producción de ácido sulfúrico a partir de azufre, empleando el proceso DC - DA, con catalizador de pentóxido de vanadio, se llevan a cabo las siguientes etapas (5, 7):

Fusión y filtración de azufre

Conversión de  $SO_2$  a  $SO_3$

Absorción de  $SO_3$  y secado de aire

Estas etapas se presentan en el diagrama de flujo simplificado de la planta de ácido sulfúrico que se presenta en el anéndice.

### 2.1 FUSION Y FILTRACION DE AZUFRE

Frecuentemente el azufre se maneja en forma sólida, empleándose el ferrocarril para su transporte; su almacenamiento en la planta se realiza a granel en terrenos dispuestos para ello, enviándose posteriormente a la fosa de fusión por medios mecánicos.

En la fosa, el azufre se funde y se mantiene en su punto de menor viscosidad (153 - 155 °C), el cual se muestra en la figura 2, a fin de disminuir el gasto de energía durante su bombeo. El medio de calentamiento que se emplea para fundir el azufre es vapor de baja presión, el cual una vez empleado se descarga como condensado en un tanque de condensados.

La fosa incluye agitadores para aumentar la eficacia de transferencia de calor, bombas verticales sumergidas y serpentines de calentamiento.

De la fosa de fusión el azufre se envía a filtros prensa, en donde se

retienen las impurezas de superficie presentes en la materia prima.

Ya filtrado, el azufre se envía al tanque de almacenamiento de varios días, de ahí se envía al tanque intermedio de azufre, con capacidad de almacenamiento de algunas horas; posteriormente se envía a combustión.

El sistema de filtración consta de filtros prensa, en donde se emplea diatomita como ayuda filtro; ésta se agrega al sistema a través de un tanque de precapa, utilizado para recircular el azufre al filtro cuando todavía no se ha formado un espesor de torta adecuado. Tanto el tanque de precapa como el filtro prensa, el tanque intermedio y el tanque de almacenamiento emplean vapor de baja presión como medio de calentamiento.

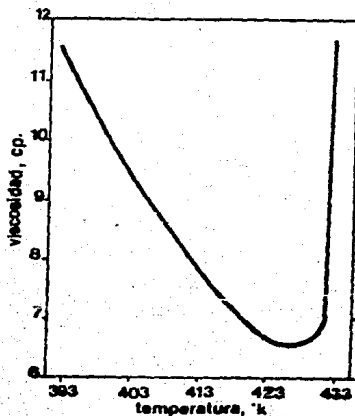


FIGURA 2.- Viscosidad del azufre  
Fuente: The manufacture of sulfuric acid

## 2.2 COMBUSTION DE AZUFRE

El azufre filtrado se bombea del tanque intermedio al horno de combustión, en donde se atomiza (155 °C) por medio de espumas, oxidándose al entrar en combustión con el oxígeno del

aire que se alimenta al horno por medio de un turbosoplador (90 - 110 °C y 0.5 - 0.6 atmósferas manométricas de presión de descarga). El aire previamente se seca en la torre de secado, a fin de eliminarle el vapor de agua.

Del total del aire que entra al proceso, el 90%, denominado aire primario, pasa al horno de combustión y el 10% restante, aire secundario, se le adiciona a la corriente principal de proceso antes de entrar al primer lecho catalítico, manteniendo oxígeno en exceso con respecto al teórico necesario, tanto en el horno de combustión como en todos los lechos catalíticos.

El horno de combustión, recipiente cilíndrico horizontal, presenta recubrimiento interior de ladrillo refractario y exterior de aislante; además incluye una mampara interior dispuesta a la salida del horno a fin de homogenizar la corriente gaseosa que sale de éste. Las espreas dispuestas a la entrada del horno se encuentran enchaquetadas, utilizando vapor de baja presión como fluido de enchaquetamiento, para evitar sobre calentamiento o taponamiento por solidificación del azufre.

La corriente gaseosa resultante de la combustión, cuya temperatura de salida (generalmente de 900 - 1100 °C) es directamente proporcional a la concentración del  $\text{SO}_2$  presente en la corriente, deja el horno con dirección hacia la caldera de recuperación de calor, en donde se enfría antes de diluirse con el aire secundario para obtener una temperatura adecuada para



la conversión del  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  (400 a 430 °C, según la temperatura de activación del catalizador).

La caldera de recuperación de calor, recipiente cilíndrico vertical conectado directamente al horno, emplea como medio de enfriamiento agua saturada proveniente del domo de vapor, obteniéndose una mezcla de vapor y agua saturados, que retorna al domo de vapor; adicionalmente cuenta con una línea de derivación para el control de la temperatura de salida de la corriente de proceso.

Luego que se ha enfriado la corriente gaseosa y antes de entrar al convertidor se pasa por un filtro de gases calientes, cuyo medio filtrante son guijarros de cuarzo. En éste se retienen cenizas y polvo que se hubieran arrastrado y que en caso de no ser retenidos por el filtro, son depositados en el primer lecho catalítico, incrementándose la caída de presión y disminuyendo la eficiencia de conversión por disminución de la superficie de contacto en el catalizador. El filtro cuenta adicionalmente con una línea de derivación para compensar las caídas de presión.

### 2.3 CONVERSION DE $\text{SO}_2$ A $\text{SO}_3$

El aire secundario se adiciona a la corriente gaseosa filtrada y se alimenta al convertidor, en donde se lleva a cabo la oxidación del  $\text{SO}_2$ . Este equipo es un recipiente cilíndrico ver-

tical, en cuyo interior se encuentran cuatro lechos de catalizador de pentóxido de vanadio, cada uno de los cuales lleva encima una capa de guijarros de cuarzo, a fin de lograr una mejor distribución de la corriente gaseosa.

El convertidor dispone de un recubrimiento externo de aislante, por lo que se considera que funciona adiabáticamente.

La reacción que se lleva a cabo en los lechos catalíticos es exotérmica, y debido al comportamiento adiabático del convertidor, se incrementa la temperatura de la corriente gaseosa, afectándose inversamente a la constante de equilibrio de la reacción. Ante esto, es necesario enfriar la corriente antes de que pase a los lechos subsecuentes de catalizador, para poder obtener conversiones aceptables en éstos.

La corriente gaseosa que sale del primer lecho catalítico a altas temperaturas (580 - 620 °C) pasa al sobrecalentador, en donde se enfría (420 - 450 °C) antes de enviarse al segundo lecho. El sobrecalentador, que cuenta con línea de derivación para control de temperatura de salida de la corriente de proceso, emplea como medio de enfriamiento vapor de alta presión, el cual tiene diversos usos.

La corriente gaseosa sale del segundo lecho catalítico con una temperatura mayor a la de entrada (510 - 540 °C) y se envía a la torre de absorción intermedia para absorber el  $\text{SO}_3$  producido.

Antes de entrar a la torre de absorción intermedia, la corriente gaseosa proveniente del segundo lecho se enfría (210 - 270 °C) en un intercambiador de calor de proceso, de tubos y co

raza, utilizando su calor sensible para calentar a la corriente gaseosa que retorna de la torre de absorción intermedia (de 100 - 120 °C a 420 - 440 °C); siendo esta nueva temperatura la de entrada al tercer lecho catalítico.

Luego de pasar por el tercer lecho catalítico, la corriente gaseosa incrementa su temperatura (470 - 480 °C), enviándose a un evaporador para disminuir su temperatura (420 - 430 °C) y poder ser enviada al cuarto lecho catalítico. El evaporador emplea como medio de enfriamiento agua saturada proveniente del domo de vapor, obteniéndose una mezcla de vapor y agua saturados, que es retornada al domo. El evaporador cuenta con una línea de derivación para el control de la temperatura de salida de la corriente de proceso.

El incremento de temperatura de la corriente gaseosa que abandona el cuarto lecho es de sólo 2 - 5 °C, debido al bajo contenido de  $\text{SO}_2$ . Esta corriente se envía a la torre de absorción final para absorber el  $\text{SO}_3$  producido, previo enfriamiento en un economizador, en donde disminuye su temperatura (180 - 200 °C). El calor que se elimina de la corriente gaseosa, se utiliza para calentar el agua de alimentación a la caldera proveniente del deaerador, misma que luego se envía a la caldera y al evaporador. El economizador cuenta con una línea de derivación para controlar la temperatura de la corriente de proceso.

La conversión global de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$  es de 99.7% molar.

## 2.4 ABSORCIÓN DE $\text{SO}_3$ Y SECADO DE AIRE

Este sistema cuenta con tres torres de absorción denominándose a una de ellas torre de secado. Las torres son similares en construcción, siendo cilíndricas verticales y empacadas con cerámica; el flujo de la corriente gaseosa siempre es ascendente y en contracorriente con el del ácido. La torre de secado difiere de las de absorción en cuanto a su finalidad.

La función de la torre de secado es eliminar la humedad del aire, mientras que las torres de absorción combinan el  $\text{SO}_3$  formado en el convertidor con el agua contenida en el ácido sulfúrico concentrado.

El aire que entra al proceso, succionado por el turbosoplador, se pasa por el filtro de aire para eliminar polvo o basura que pudiera arrastrarse; posteriormente se envía a la torre de secado en donde se pone en contacto con ácido sulfúrico concentrado (98 - 99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Luego de la torre, el aire llega a la succión del turbosoplador, de donde se envía al horno de combustión, aire primario, y a la corriente que entra al primer lecho catalítico, aire secundario.

El turbosoplador es accionado por una turbina de vapor, accionada por vapor de alta presión (40 - 45  $\text{kg/cm}^2$ ) obtenido en el sobrecalentador.

El ácido empleado en la torre de secado se bombea desde el tanque de bombeo de ácido de secado, de donde pasa al en-

friador respectivo antes de entrar a la torre (50 - 70 °C). El ácido que sale de la torre (95 - 96%  $H_2SO_4$ ), diluido por efecto del agua absorbida, se envía al tanque de bombeo respectivo.

El tanque de bombeo de ácido de secado además de recibir el efluente de la torre, recibe ácido del tanque de bombeo de absorción intermedia para mantener constante la concentración del ácido en el tanque; sin embargo, debido al incremento en el volumen de ácido manejado en este tanque, se envía constantemente el excedente al tanque de bombeo de ácido de absorción intermedia.

La corriente gaseosa proveniente del intercambiador de calor de proceso, luego del segundo lecho catalítico, se pone en contacto con ácido sulfúrico concentrado (98 - 99%  $H_2SO_4$ ) en la torre de absorción intermedia, luego de lo cual se regresa al intercambiador de calor de proceso, en donde se calienta antes de ser enviada al tercer lecho catalítico.

El ácido empleado en la torre intermedia se bombea desde el tanque de bombeo de ácido de absorción intermedia, de donde pasa al enfriador respectivo antes de entrar a la torre (60 - 90 °C). El ácido que sale de la torre (98.5 - 99%  $H_2SO_4$ ), concentrado por efecto del  $SO_3$  absorbido, se envía al tanque de bombeo respectivo.

El tanque de bombeo de ácido de absorción intermedia recibe, además del efluente de la torre respectiva y del ácido enviado desde el tanque de bombeo de ácido de secado, agua de proceso (procedente del sistema de tratamiento de aguas), para

mantener constante la concentración del ácido (98.5 - 99%  $H_2SO_4$ ). El incremento de volumen en este tanque se envía al tanque de bombeo de ácido de absorción final.

La corriente gaseosa proveniente del economizador, luego - del cuarto lecho catalítico, se pone en contacto con ácido sulfúrico concentrado (98 - 99%  $H_2SO_4$ ) en la torre de absorción final, de donde se envía al filtro eliminador de nieblas, en donde se remueven las nieblas de ácido sulfúrico, a fin de evitar su emisión a la atmósfera, contaminando. La corriente que abandona el filtro es enviada a la atmósfera a través de la chimenea de gases de cola (65 - 85 °C y 0.015 - 0.025 atmósferas manométricas), con contenidos menores de 2 kg  $SO_2$  PTACP.

El ácido empleado en la torre de absorción final se bombea desde el tanque de bombeo de ácido de absorción final, de donde pasa al enfriador respectivo antes de entrar a la torre (60 - 85 °C). El ácido que sale de la torre (98.5 - 99%  $H_2SO_4$ ), concentrado por efecto del  $SO_3$  absorbido, se envía al tanque de bombeo respectivo.

El tanque de bombeo de ácido de absorción final recibe, además del efluente de la torre respectiva y del ácido enviado desde el tanque de bombeo de ácido de absorción intermedia, agua de proceso, a fin de mantener constante la concentración del ácido (98.2 - 98.7%  $H_2SO_4$ ). El incremento de volumen en este tanque se envía como producto al tanque de almacenamiento (50 - 60 °C).

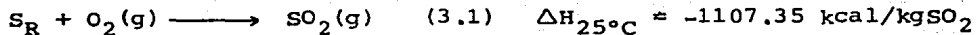
Los enfriadores de ácido de secado, de absorción intermedia y de absorción final emplean agua de enfriamiento proveniente de la torre de enfriamiento, a donde se retorna luego de pasar por los enfriadores respectivos.

### 3 PRINCIPIOS FISICO-QUIMICOS DEL PROCESO

#### 3.1 REACCIONES PRINCIPALES. PRINCIPIOS TERMODINAMICOS.

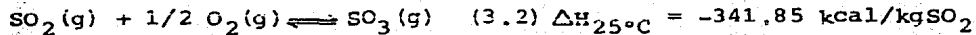
Las reacciones principales que se llevan a cabo durante el proceso de fabricación del ácido sulfúrico (4, 5, 7), por el método de contacto, son:

Combustión del azufre



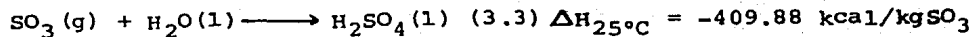
Esta reacción se lleva a cabo en el horno de combustión.

Oxidación del dióxido de azufre



Esta reacción se lleva a cabo en los lechos catalíticos de pentóxido de vanadio del convertidor.

Absorción del trióxido de azufre



Esta reacción se lleva a cabo en las torres de absorción.



### 3.1.1 Combustión del azufre

La reacción de oxidación del azufre se representa por la ecuación (3.1); sin embargo, ésta sólo tiene lugar en forma preponderante, a temperaturas superiores a 1800 °C debido a la formación de polímeros de azufre; esencialmente  $S_2(g)$ ,  $S_6(g)$  y  $S_8(g)$ . Las reacciones reales que preferentemente ocurren, dependiendo de la temperatura en el horno (4, 8, 9), se presentan en la tabla 3.

Ecuación	Rango de temp., °K	$\Delta H_{25^\circ C}$ , kcal/kgSO <sub>2</sub>
$S_8(g) + 8 O_2(g) \longrightarrow 8 SO_2(g)$ (3.4)	717 a 873	-9281.67
$S_6(g) + 6 O_2(g) \longrightarrow 6 SO_2(g)$ (3.5)	873 a 1073	-7077.74
$S_2(g) + 2 O_2(g) \longrightarrow 2 SO_2(g)$ (3.6)	1123 a 2073	-2698.91

Tabla 3 .- Reacciones de oxidación del azufre.

Fuente: Mechanisms of sulfur reactions 1962.

Las reacciones se propagan por radicales inestables y moléculas activas, tales como S, O y SO.

El comportamiento exotérmico de estas reacciones ocasiona un incremento en la temperatura de la corriente gaseosa, lo que provoca una disminución en el valor de la constante de equilibrio de la reacción, ya que a mayores temperaturas en el horno, menores valores de la constante de equilibrio.

La ecuación de la constante de equilibrio para estas reacciones es de la siguiente forma

$$K = e \left( - \frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta \alpha}{R} \ln T + \frac{\Delta \beta}{2R} T + \frac{\Delta \gamma}{2RT^2} + I \right) \quad (3.7)$$

en donde:

K es la constante de equilibrio para las reacciones (3.4), (3.5) y (3.6).

t es la temperatura, en °Kelvin

Los terminos restantes tienen los valores (11) presentados en la tabla 4.

Ecuación	$-\frac{\Delta H_0}{R} \cdot 10^{-4}$	$\frac{\Delta \alpha}{R}$	$\frac{\Delta \beta}{2R} \cdot 10^4$	$\frac{\Delta \gamma}{2R} \cdot 10^{-4}$	I
(3.4)	3.6896	-1.3000	5.2721	2.4750	7.0168
(3.5)	3.7708	-0.7515	5.3895	2.1437	2.4352
(3.6)	4.3083	-1.0870	5.3895	2.1437	-1.2730

Tabla 4 .- Valores para los terminos de la ecuación(3.7)

Fuente: El autor.

A partir de estos valores se genera la curva de  $K = f$  (temperatura) presentada en la figura 3, en donde se observa el efecto tan pronunciado que tiene la temperatura en la constante de equilibrio; sin embargo, este efecto no resulta significativo,

ya que inclusive a las máximas temperaturas comunes en los hornos, 1200 °C, la conversión al equilibrio resulta ser mayor de 99.9999%.

Cuando las pérdidas de calor por radiación en el horno son despreciables, la concentración del  $\text{SO}_2$  y la temperatura a la salida del horno, mantienen en una relación semejante a la presentada en la figura 3, de donde es posible conocer el contenido de  $\text{SO}_2$  en la corriente, conociendo la temperatura de salida. Esta temperatura es conocida como temperatura de llama adiabática.

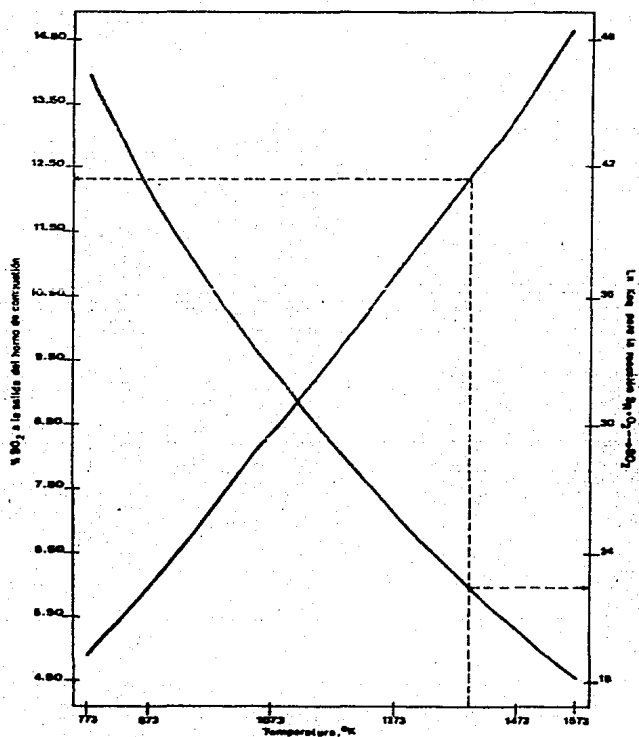


FIGURA 3. % de  $\text{SO}_2$  a la salida del horno como función de la temperatura de llama adiabática, a partir de  $\text{S}_0$  y  $\text{O}_2$  a 18 °C.  
El factor de la temperatura en la ecuación de equilibrio para la oxidación del azufre.  
Fuente: el autor.

Aunque la constante de equilibrio es independiente de la presión del sistema, en el caso de sistemas gaseosos con cambio de volumen, la variación de la presión tiene repercusión en la conversión al equilibrio.

En el caso de las reacciones (3.4), (3.5) y (3.6) el volumen disminuye, lo cual implica que la conversión al equilibrio se incrementa al aumentar la presión de operación del sistema, tal como se observa en la siguiente expresión obtenida para gases ideales.

$$\prod y_i^{\nu_i} = P^{-\nu} K \quad (3.7)$$

en donde:

$\prod y_i^{\nu_i}$  es el producto de las fracciones molares de cada componente involucrado en la reacción, elevado a su coeficiente estequiométrico.

$\nu$  es la sumatoria de los coeficientes estequiométricos de todos los componentes involucrados en la reacción, los de los productos son positivos y los de los reactivos son negativos.

$P$  es la presión del sistema, en atmósferas.

Al disminuir el valor de  $\nu$ , el término  $\prod y_i$  aumenta y viceversa; sin embargo, en la oxidación del azufre el incremento en la presión de trabajo no tiene efecto significativo en la conversión, comparado al trabajar a presión atmosférica.

Al igual que la combustión del azufre, la oxidación del  $\text{SO}_2$  genera calor, que en caso de no ser disipado (comportamiento adiabático) ocasiona un incremento de la temperatura de la corriente, esto ocasiona una disminución del valor de la constante de equilibrio, la cual sigue la función que se presenta a continuación y se grafica en la figura 4.

$$K' = e^{(-9.21 + 9.44 \cdot 10^{-4} t - 4.10 \cdot 10^{-1} \cdot \ln t + \frac{11697.34}{t} + \frac{23613.63}{t^2})} \quad (3.8)$$

en donde:

$K'$  es la constante de equilibrio para la reacción (3.2)

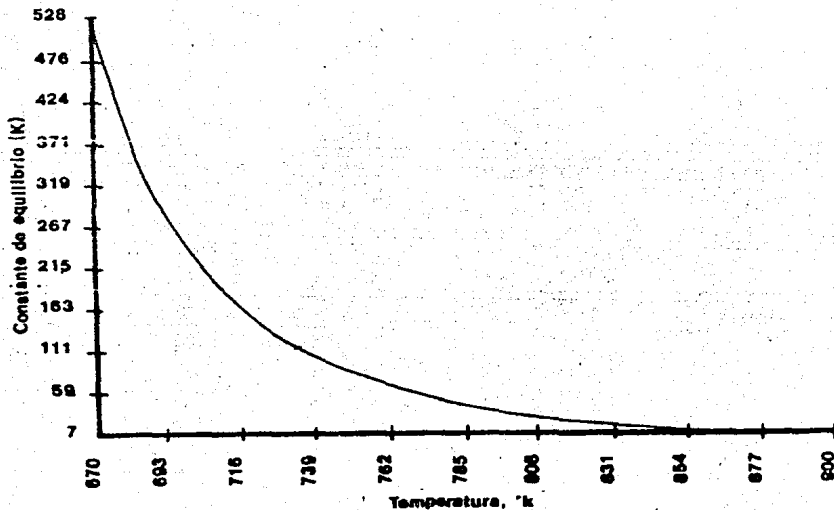


FIGURA 4.- Efecto de la temperatura en la constante de equilibrio para la oxidación del  $\text{SO}_2$   
Fuente: el autor

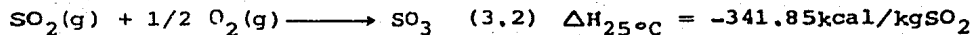
La velocidad global de reacción para las reacciones en cadena que tienen lugar durante la combustión del azufre se vuelve muy alta a temperaturas mayores de 400 °C, por lo que el tiempo requerido para llegar al equilibrio de la reacción es totalmente despreciable, comparado con el requerido para vaporizar el azufre y mezclarlo con el aire alimentado (4).

Durante la combustión del azufre en el horno se llega a producir SO<sub>3</sub>, inclusive en concentración del orden de 3 - 4%; la concentración del SO<sub>3</sub> en el horno puede reducirse hasta inclusive 0.02%, al incrementar la temperatura en el horno y disminuir el exceso de oxígeno (4).

### 3.1.2 Oxidación del dióxido de azufre

La etapa de mayor importancia en la producción del ácido sulfúrico es la oxidación del SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, ésta se lleva a cabo poniendo en contacto una mezcla de SO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> con la masa catalítica de pentóxido de vanadio; ésta última para acelerar la oxidación. Por la denominación de esta operación ha recibido este nombre todo el proceso.

La reacción de oxidación del SO<sub>2</sub> es un equilibrio reversible que se lleva a cabo en los lechos catalíticos del convertidor, aunque eventualmente puede realizarse en el horno de combustión de azufre. La reacción es exotérmica y presenta reducción de volumen. Se representa por la ecuación (3.2)



A diferencia de la combustión del azufre, durante la oxidación del  $\text{SO}_2$  la disminución en el valor de la constante de equilibrio si tiene efecto significativo.

Considerando que durante la oxidación del  $\text{SO}_2$  ( $P = 1 \text{ atm.}$ ,  $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) los gases siguen un comportamiento ideal, la constante de equilibrio para la reacción (3.2) se expresará:

$$K' = \frac{Y_{\text{SO}_3}}{Y_{\text{SO}_2} Y_{\text{O}_2}^{1/2}} P^{-1/2} \quad (3.9)$$

en donde:

$Y_{\text{SO}_3}$ ,  $Y_{\text{SO}_2}$ ,  $Y_{\text{O}_2}$  son las fracciones molares respectivas.

Si al final de la reacción, la composición de cada uno de los componentes se expresa en función de la cantidad de  $\text{SO}_2$  convertido, la ecuación (3.9) se convierte en:

$$K = \frac{X}{(C_1 - X)} \sqrt{\frac{C - 0.5 X}{C_2 - 0.5 X}} \quad (3.10)$$

en donde:

$X$  es la cantidad de  $\text{SO}_2$  convertido a  $\text{SO}_3$ , en moles

$C_1$  es la cantidad de  $\text{SO}_2$  antes de la reacción, en moles

$C_2$  es la cantidad de  $\text{O}_2$  antes de la reacción, en moles

$C$  es la suma de  $C_1$  y  $C_2$

La resolución de (3.10) para  $X/C_1$ , proporciona las curvas de equilibrio presentadas en la figura 5, en donde se observa que al disminuir la concentración de  $\text{SO}_2$  al inicio de la reac-

ción se obtienen mayores porcentajes de conversión al equilibrio. Este efecto es ocasionado por lo siguiente: al ocurrir la oxidación del  $\text{SO}_2$ , el calor de reacción generado se emplea en aumentar la temperatura de la corriente gaseosa; si el contenido de  $\text{SO}_2$  en la corriente es bajo, el calor generado es poco y la masa gaseosa a calentar incrementa muy poco su temperatura, con lo que valores bajos de temperatura final proporcionan valores altos de la constante de equilibrio - ecuación (3.8) -, lo que permite porcentajes de conversión mayores. Si el contenido de  $\text{SO}_2$  en la corriente es alto, ocurre exactamente lo contrario.

La cantidad de calor generado durante la reacción se obtiene de la siguiente expresión:

$$\Delta H_{t_2} = e \Delta H_{t_1}^{\circ} + \sum_{\text{prod}} n \int_{t_1}^{t_2} C_p dt + \sum_{\text{react}} n \int_{t_2}^{t_1} C_p dt \quad (3.11)$$

en donde:

$\Delta H_{t_2}$  es el calor total de la reacción, a la temperatura final, en calorías

$\Delta H_{t_1}^{\circ}$  es el calor estandar de reacción a la temperatura de referencia, en calorías

$C_p$  es la capacidad calorífica de productos y reactivos respectivamente, en cal/mol.  $^{\circ}$ kelvin

dt es el cambio de temperatura, en  $^{\circ}$ kelvin



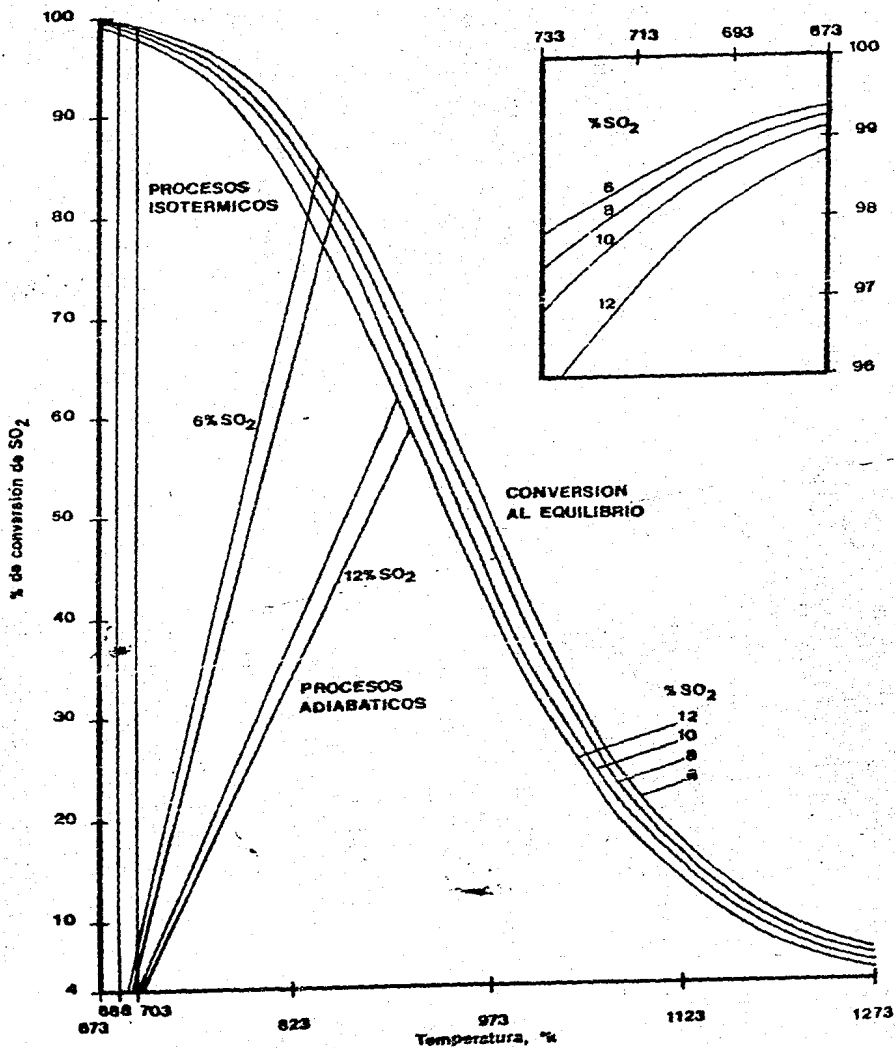


FIGURA 5.- Conversión teórica al equilibrio en función de la temperatura  
Fuente: El autor

$n$  es el número de moles

$e$  es la fracción de conversión

de tal forma que cuando el comportamiento seguido es el adiabático ( $H_{t_2} = 0$ ), las variables  $e$  y  $t$  siguen una función lineal, llamada línea de operación. En la figura 5 se observa que de acuerdo a estas líneas de operación, la concentración de  $SO_2$  al inicio fija la conversión máxima al equilibrio; la pendiente de las líneas de operación están en función del contenido de  $SO_2$  y temperatura inicial. Cuando el comportamiento seguido es el isotérmico ( $dt = 0$ ), la línea de operación es una recta de pendiente infinita.

A pesar del alto porcentaje de conversión que se obtiene cuando la reacción (3.2) sigue un comportamiento isotérmico, a nivel industrial se ha preferido mantener la reacción en forma adiabática, debido a la mayor facilidad de control de la operación ya que el comportamiento isotérmico no cumple, con una sola etapa de conversión, con el requerimiento de emisión de  $SO_2$  actual.

La característica de reducción de volumen ha llevado a pensar en llevar la reacción (3.2) a presión mayor a la atmosférica; sin embargo, desde el punto de vista de equilibrio esto no proporciona un incremento significativo en la conversión para una etapa, y desde el punto de vista de operación, se presentan severos problemas de corrosión al tratar de recuperar la energía de la corriente gaseosa que abandona la planta.

De acuerdo al principio de Le Chatelier, un incremento en la concentración del  $\text{SO}_2$  ó del  $\text{O}_2$  provoca un aumento en la conversión de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$ ; sin embargo, un análisis de la ecuación (3.2) permite observar que un incremento en la concentración de  $\text{O}_2$  es más significativo de lo que lo es un incremento en la concentración del  $\text{SO}_2$ , ya que sólo se necesitan 0.5 moles de  $\text{O}_2$  por cada mol de  $\text{SO}_2$ ; además, incrementar la relación  $\text{SO}_2/\text{O}_2$  provoca que se envíe a la atmósfera parte del azufre que se está quemando, incrementando el costo de producción y el nivel de contaminación.

Para una etapa de conversión adiabática, a condiciones fijas de  $\text{SO}_2$  y temperatura, la conversión máxima es de 70%, lo cual significa enviar a la atmósfera 140.11 kg de azufre PTACP, como  $\text{SO}_2$ . Ante la necesidad de disminuir la cantidad de azufre que se envía a la atmósfera al no ser absorbido el  $\text{SO}_2$  por el ácido, a las condiciones del proceso, así como de optimizar este último, se emplean varias etapas de conversión, para lo cual se enfría la corriente gaseosa antes de entrar a otra etapa de conversión. Este enfriamiento permite valores altos de la constante de equilibrio. La tendencia industrial ha sido tener un total de cuatro etapas de conversión, con lo que la conversión global se incrementa hasta 98%, a condiciones específicas de concentración de  $\text{SO}_2$  y temperatura de alimentación, y la emisión de azufre se disminuye hasta 6.67 kg de azufre PTACP, emitido como  $\text{SO}_2$ . En la figura 6 se observa el comportamiento que siguen los enfria-

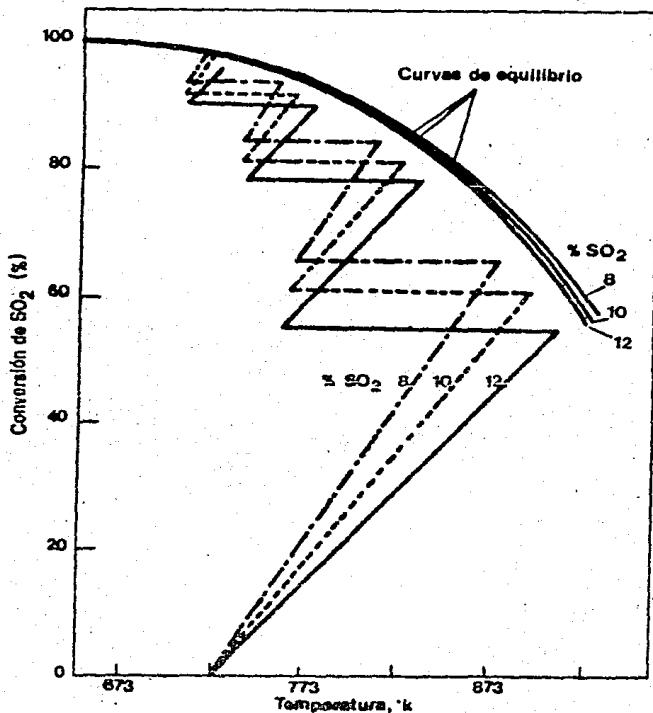


FIGURA 6.- Efecto de los enfriamientos de las corrientes salidas de lechos catalíticos  
Fuente: Problems and advances in the catalytic oxidation of sulphur dioxide

mientos y las diferentes etapas de conversión mencionados.

A pesar de que la inclusión de etapas de conversión adicionales reducen la emisión de  $\text{SO}_2$  a la atmósfera, las regulaciones actuales exigen disminuir aún más esta contaminación. La Agencia de Protección Ambiental, U.S.A., indica como máximo 1 kg de azufre PtACP, emitido como  $\text{SO}_2$  (12). Como puede analizarse en la figura 6, más de cuatro etapas de conversión no incrementan significativamente la conversión global; la solución que se

ha dado a este problema es simple y consiste en eliminar de la corriente gaseosa el producto de la reacción ( $\text{SO}_3$ ), para que de acuerdo al principio de la Ley de Acción de Masas, al eliminar el producto de la reacción, ésta se desplaza hacia la formación de productos a fin de reestablecer el equilibrio. Esto puede observarse en la ecuación de la constante de equilibrio expresada en términos de presiones parciales:

$$K' = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (3.12)$$

en donde:

$P_{\text{SO}_3}$ ,  $P_{\text{SO}_2}$ ,  $P_{\text{O}_2}$  son las presiones parciales respectivas, en atmósferas.

Al disminuir la presión parcial del  $\text{SO}_3$ , el producto  $P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}$  debe disminuir para mantener la igualdad.

La forma de eliminar el  $\text{SO}_3$  es absorbiéndolo en una corriente de ácido sulfúrico concentrado, de forma tal que la corriente gaseosa queda libre de  $\text{SO}_3$  y es enviada a una nueva etapa de conversión. Esta etapa de absorción intermedia ocasiona que un proceso de cuatro etapas de conversión, con absorción intermedia luego de la segunda etapa de conversión, proporcione una conversión global de 99.7%, con lo que la emisión de azufre PTACP es de 0.98 kg, emitido como  $\text{SO}_2$ . En la figura 7 se observa el efecto de la absorción intermedia en la conversión global.

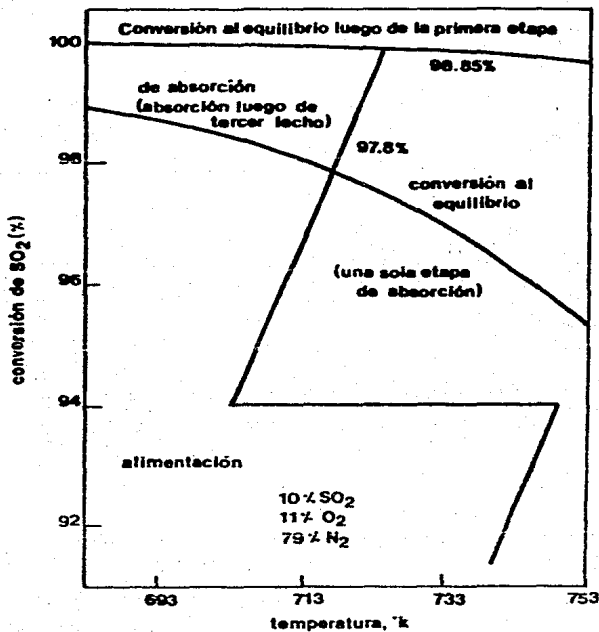


FIGURA 7.- Efecto de la absorción intermedia en la conversión final  
Fuente: Problems and advances in the catalytic oxidation of sulphur dioxide.

### 3.2 PRINCIPIOS CINÉTICOS

La velocidad de reacción para la oxidación del  $\text{SO}_2$  es lenta, por lo que es necesario el empleo de un catalizador para obtener velocidades de reacción adecuadas para un proceso industrial. Se han descubierto varias sustancias que aceleran la reacción; de ellos sólo se han aplicado comercialmente el platino y el pentóxido de vanadio combinado con sales de metales alcalinos, ambos soportados en diversos materiales. En términos

generales, un catalizador es una sustancia o compuesto que altera exclusivamente la velocidad de la reacción química. Se puede encontrar en fase sólida, líquida o gaseosa.

Las etapas que tienen lugar en una reacción gaseosa catalizada por un sólido, son las siguientes:

- Difusión de los reactivos, del seno de la fase gaseosa a la superficie exterior del catalizador.
- Difusión de los reactivos, de la superficie exterior del catalizador al interior del catalizador.
- Adsorción química de los reactivos en los centros activos del catalizador.
- Reacción química en los centros activos.
- Desorción de los productos de los centros activos
- Difusión de los productos a la superficie exterior del catalizador.
- Difusión de los productos al seno de la fase gaseosa.

La ventaja del empleo de un catalizador en una reacción química puede analizarse a continuación:

En una acción reversible del siguiente tipo:



la velocidad de reacción en el sentido de consumo es

$$r_A = k_1 C_A^a C_B^b \quad (3.14)$$

en donde:

$r_A$  es la velocidad de reacción, en moles de A/hr . 1

$C_A$ ,  $C_B$ ,  $C_R$  son las concentraciones respectivas, en moles/l  
 $k_1$  es la constante de velocidad de reacción en el  
 sentido de productos.

La constante de velocidad de reacción  $k_1$  se define como

$$k_1 = K_0 e^{-E/RT} \quad (3.15)$$

en donde:

$K_0$  es el factor de frecuencia, característica del sistema  
 $E$  es la energía de activación, en Cal/mol.

de forma tal que la constante de velocidad de reacción, y con  
 ella, la velocidad de reacción misma dependen de la energía de  
 activación.

Cuando la reacción se lleva a cabo sin catalizador, los  
 reactivos parten de un estado inicial de contenido energético  
 $E_0$  a un estado intermedio de contenido energético máximo  $E_1$ ,  
 para posteriormente llegar a un estado final de contenido ener-  
 gético mínimo  $E_2$ . Si la reacción es exotérmica,  $E_2$  es menor que  
 $E_0$ . Tanto  $E_0$  como  $E_2$  son positivos, de modo que la diferencia  
 $E_2 - E_0$  proporciona un valor negativo conocido como calor de  
 reacción. La diferencia de  $E_1 - E_0$  proporciona la energía de  
 activación de reacción.

Cuando se emplea catalizador ocurren las siguientes reac-



ciones: Primero, la reacción de adsorción, en seguida la de superficie y posteriormente la de desorción; cada una con su energía de activación y su calor de reacción. Si el paso controlante es la reacción en la superficie, entonces la energía de activación total para la reacción catalizada es la diferencia entre el valor máximo de energía en la etapa catalítica  $E_1'$  y la energía inicial de los reactivos  $E_0$ . Como se observa en la figura 8, la energía de activación para la reacción catalítica es menor que para la no catalítica. Por tanto, mientras más alto sea el valor de  $E$ ,  $k_1$  y la velocidad de reacción aumentan. En el caso particular de la reacción (3.2), la energía de activación de la reacción no catalizada es 94 kcal/mol y de la reacción catalizada es de 28 kcal/mol; por tanto, el proceso catalítico proporciona mayores velocidades de reacción, lo que redonda en ahorro de tiempo y energía durante la fabricación de ácido sulfúrico.

De los catalizadores comercialmente usados, el de platino tiene una temperatura de ignición menor (hasta 50 °C menos que la del pentóxido de vanadio); sin embargo, conforme aumenta la temperatura, la conversión tiende a ser igual en ambos catalizadores, como puede observarse en la figura 9. A nivel industrial se ha preferido el uso del catalizador de pentóxido de vanadio, ya que tiene mayor vida activa, mayor eficiencia de conversión promedio, es inmune al envenenamiento con pequeñas cantidades de arsénico y además tiene mayor resistencia física al manejo y es más económico y fácil de conseguir (4, 14).

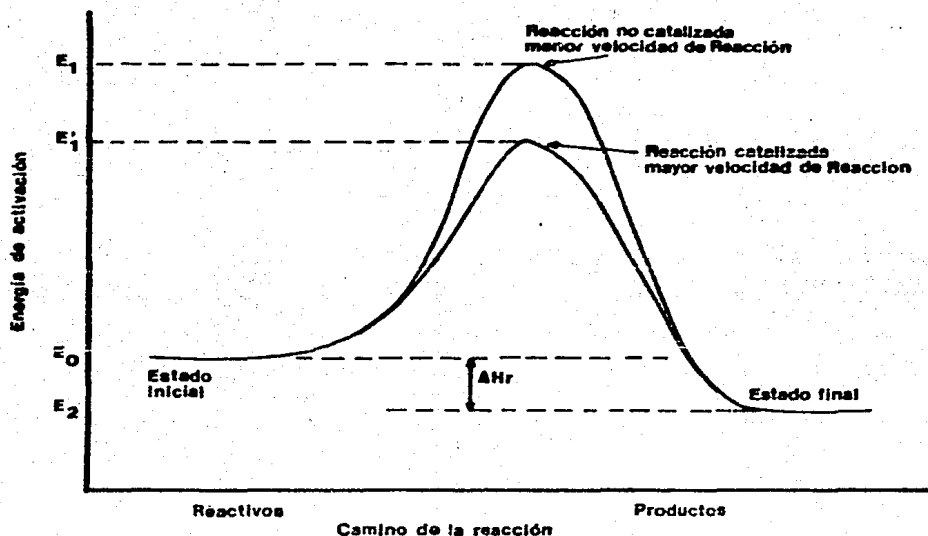


FIGURA 8 - Efecto del catalizador en la energía de activación requerida  
Fuente: Chemical Reaction Engineering

Existe una gran variedad de trabajos tendientes a encontrar mecanismos de reacción y expresiones cinéticas para la ecuación (3.2) (4,14, 15, 16, 17).

Respecto a los mecanismos de reacción se han propuesto el de formación de complejos, en donde el paso controlante es la adsorción de los reactivos (4), así como el de oxidación del  $SO_2$  en  $V_2O_5$  fundido en los poros del soporte, en donde el paso controlante es la reoxidación del vanadio de +IV a +V (4, 15).

Respecto a la ecuación cinética se destacan los trabajos de Calderbank y Eklund (4, 14, 16, 17), siendo los de este último los más aplicables al catalizador comercial de pentóxido

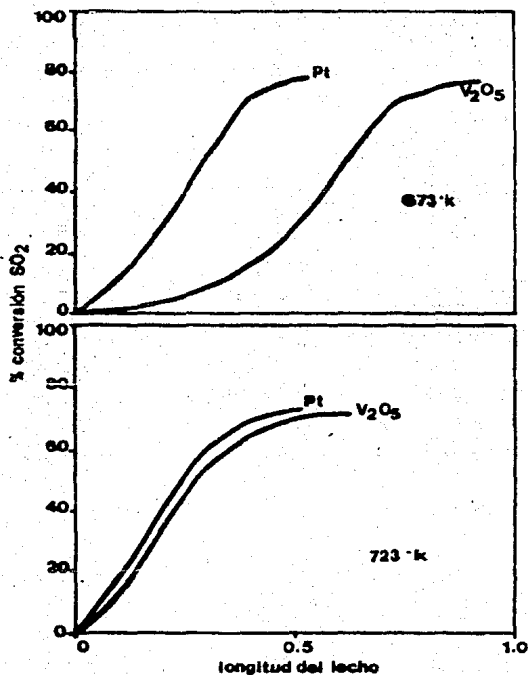


FIGURA 9.- Comparación del rendimiento del catalizador de platino y de  $V_2O_5$   
Fuente: Encyclopaedia of chemical technology

de vanadio.

La ecuación propuesta por Eklund es la siguiente (4):

$$r = k \sqrt{\frac{P_{SO_2}}{P_{SO_3}}} \left[ P_{O_2} - \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} K'} \right]^2 \quad (3.16)$$

en donde:

$r$  es la velocidad de reacción, en moles de  $SO_2/g$  catalizador  $\cdot$  seg

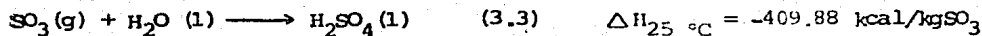
$k$  es la constante de velocidad de reacción, en moles  $\text{SO}_2/\text{g}$  catalizador  $\cdot \text{seg} \cdot \text{atm}$ .

Un análisis de las ecuaciones (3.15) y (3.16) permite indicar lo siguiente: el aumento de temperatura incrementa la velocidad de reacción, y si bien disminuye el valor de la constante de equilibrio, esto no tiene gran significancia en (3.16) a las condiciones de proceso, por otro lado un incremento en la presión de operación es inversamente proporcional a la velocidad de reacción, ya que tiende a desplazar la reacción (3.2) hacia los productos, con lo que las presiones parciales del  $\text{SO}_2$  y del  $\text{O}_2$  disminuyen en forma relativa, en tanto que la del  $\text{SO}_3$  aumenta.

En conclusión, el incremento de la temperatura, tal como ocurre en condiciones adiabáticas para reacciones exotérmicas, favorece a la velocidad de reacción, teniendo efecto contrario el incremento de presión.

### 3.1.3 Absorción del trióxido de azufre

La etapa final en el proceso de fabricación del ácido sulfúrico consiste en la absorción del  $\text{SO}_3$  producido; ésta se representa por la ecuación (3.3)



Amelin (4) encontró que la velocidad de absorción del  $\text{SO}_3$  dis-

minuye conforme decrece la concentración del ácido sulfúrico o aumenta la temperatura, debido a esto no se practica la absorción del  $\text{SO}_3$  directamente en agua, empleándose para tal fin ácido sulfúrico concentrado. La concentración de este último fija el valor óptimo de temperatura a emplear. En la práctica se ha venido empleando como medio de absorción ácido sulfúrico de 98.3 - 98.5%, ya que tiene una presión de vapor mínima (figura 10); fuera de este rango de concentración, la presión de vapor del ácido sulfúrico aumenta dando lugar al desprendimiento de vapor ácido. En condiciones adecuadas de operación, se absorbe más del 99.9% del  $\text{SO}_3$  presente en la corriente gaseosa (19).

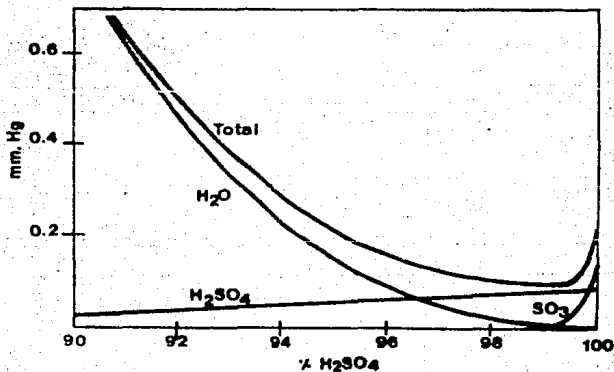


FIGURA 10.- Presión de vapor del ácido sulfúrico.

Fuente: Chemical Reaction as a Means of Separation Sulfur Removal.

#### 4 CONTROL QUIMICO DE MATERIAS PRIMAS

El establecimiento de un control químico adecuado de las materias primas así como de las medidas adecuadas para la eliminación o disminución de las impurezas presentes en ellas, permiten conocer con oportunidad el comportamiento del proceso, las causas de dicho comportamiento, así como las medidas a seguir para contrarrestar las desviaciones que éste presente.

Las materias primas empleadas en el proceso de fabricación del ácido sulfúrico son: azufre, oxígeno y agua. Aunque existen otras fuentes de azufre, la tendencia mundial es el empleo del azufre elemental.

El azufre es extraído de yacimientos de domos salinos, siendo un material de alta impureza; el oxígeno es tomado directamente del aire de la atmósfera; el agua es extraída de pozos, de donde se obtiene con diversos minerales.

##### 4.1 AGUA

Normalmente, el agua empleada en las unidades industriales se extrae de pozos, de donde luego de ser tratada se destina para diversos usos, ya sea en proceso, como medio de enfriamiento o para disposición sanitaria. El agua de proceso empleada en las plantas de ácido sulfúrico se somete a una desmineralización

antes de ser enviada al proceso, en donde se emplea para diluir el ácido sulfúrico formado en las torres de absorción, manteniendo la concentración del ácido en el valor de diseño.

El control químico del agua se detalla en el capítulo ocho.

#### 4.2 OXIGENO (AIRE)

El oxígeno se toma directamente del aire en donde su composición en base seca es constante, sin embargo, ocasionalmente existen contaminantes que deben ser retirados de éste, antes de que se introduzca al proceso. Estos contaminantes son: gases, polvo y humedad. Las condiciones requeridas a la entrada al horno de combustión se presentan en la tabla 5 (20, 21)

CONTAMINANTE	CONCENTRACION REQUERIDA
HUMEDAD	0.1 gH <sub>2</sub> O/M <sup>3</sup> N de aire seco, Máx.
GASES (HALOGENOS)	NO DETECTABLE
POLVO	NO DETECTABLE

Tabla 5 .- Condiciones del aire de entrada al horno de combustión.

##### 4.2.1 Gases

La presencia de gases en el aire se debe, principalmente, a emisiones ocasionadas por plantas aledañas, como el caso de

las emisiones de flúor procedente de plantas de superfosfato o de ácido fosfórico. Los halógenos, en presencia de humedad ocasionan problemas de corrosión, además afectan temporalmente la actividad catalítica y en el caso del flúor, daña la base silicea del catalizador.

El lavado del aire antes de entrar a proceso, con una disolución apropiada, eliminará los gases; sin embargo, es conveniente detectar y atacar las causas de las emisiones en las fuentes originales.

#### 4.2.2 Polvo

La presencia de polvo en el aire, que en exceso daña al turbo soplador, se evita totalmente por acción de un filtro colocado antes de la succión del turbo soplador. En algunas plantas de alta eficiencia energética, se ha colocado la torre de secado de ácido entre el filtro y la succión del turbo soplador, con lo que cualquier partícula que no se detiene en el filtro de aire, se arrastra en el flujo de ácido.

#### 4.2.3 humedad

La humedad presente en el aire se absorbe en el ácido sulfúrico alimentado a la torre de secado; el ácido se diluye, el aire se seca y se envía a proceso. Un secado deficiente permite la formación de ácido desde el horno y los lechos catalíticos, lo que representa un riesgo potencial de corrosión, y éste se



presenta cuando la temperatura dentro del proceso disminuye hasta la temperatura de rocío del ácido, condensándose éste y creando puntos de corrosión.

Aunque la presencia del agua y ácido formado no afectan al catalizador durante la operación normal, si le ocasionan ablandamientos y rupturas cuando éste sufre enfriamientos, incrementándose su pulverización y por ende las caídas de presión en los lechos catalíticos.

Como conclusiones al control químico del aire, portador del oxígeno requerido para la combustión del azufre, se puede establecer lo siguiente: la presencia de gases (halógenos) afectan en forma mínima al proceso y es de considerarse que su aparición sea eventual; en el caso del polvo, la utilización del filtro de aire elimina completamente cualquier problema debido a este contaminante, y finalmente la humedad del aire no representará ningún problema cuando la concentración y la temperatura del ácido de secado sean las adecuadas. Cuando se tengan alteraciones en estos dos parámetros de operación (secado deficiente), deberá evitarse en lo posible detener la operación de la planta, ya que la humedad no eliminada fomentará la corrosión de líneas y equipos.

#### 4.3 AZUFRE

Existen diversas fuentes de azufre disponibles para ser

utilizadas en la producción de ácido sulfúrico, entre ellas se pueden mencionar las siguientes: azufre elemental, piritas, ácido sulfhídrico, yeso y los desperdicios sólidos de la producción de azufre. Es importante mencionar que aproximadamente el 62% de las plantas de producción de ácido sulfúrico en el mundo emplean azufre elemental como materia prima. A nivel nacional, esta tendencia es mayor.

Dentro de las fuentes de azufre elemental, se tienen las de domos salinos y las de depósitos volcánicos. El azufre de los domos salinos, extraído por el proceso Frasch, es uno de los materiales más puros conocidos en la industria, y México tiene grandes yacimientos de este tipo en el estado de Veracruz. Normalmente la concentración del azufre debe ser de 99.0% mínimo. En la tabla 6 (22), se muestran valores típicos de las impurezas en el azufre, y se incluyen los valores requeridos para el grado C de la norma de especificación de calidad para el azufre de Fertilizantes Mexicanos, S.A. (23).

El contenido de azufre debe verificarse en cada embarque que llegue a la planta, ya que aceptar un embarque con una concentración menor a la estipulada, además de reducir la producción también reduce los ciclos operativos de los sistemas de eliminación de impurezas.

Cabe mencionar que en una planta de ácido sulfúrico que tenga un funcionamiento normal, una disminución del 0.1% en la calidad del azufre, repercutirá en una carga adicional de apro-

FUENTE DE PRODUCCION DEL AZUFRE	IMPUREZAS EN AZUFRE (a), ppm							
	CENIZAS	CARBON ORGANICO	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	As	Se	te
Recuperado de petróleo o gas natural, proceso Claus.	50	100	100	0	0	0.25	2	2
Depósitos volcánicos	2000	200	10	50	0	600	400	40
Domos salinos, azufre claro, proceso Frasch	50	600	10	0	10	0.25	2	2
Domos salinos, azufre oscuro, proceso Frasch	50	5000	100	0	10	0.25	2	2
Fertimex (c)	1000	8000	(b)	100	(b)	1	(d)	(d)

(a) límite superior normal  
(b) valor no especificado  
(c) valores de la norma de calidad (ref. 23), max.  
(d) exento

Tabla 6 .- Contenidos de impurezas en el azufre.

Fuente: Chemistry and Physics, 1965 y Azufre - Especificaciones de calidad, Fertilizantes Mexicanos, 1983.

ximadamente 20% de impurezas al proceso.

El azufre del que se hablará a continuación es del tipo claro obtenido por el proceso Frasch y que cumple con el grado C indicado en la referencia (23).

#### 4.3.1. Impurezas en el azufre

Las impurezas en el azufre se clasifican en dos tipos: disueltas y de superficie. Las primeras son aquellas asociadas al azufre desde el yacimiento de extracción, las segundas las adquiere durante su manipulación y transporte, por lo que la disposición de áreas limpias y secas para almacenar el azufre, cuando éste se maneje en forma sólida, disminuirán o evitarán las dificultades de operación ocasionadas por este tipo de impurezas.

**Impurezas disueltas.**- Se encuentran asociadas al azufre desde el yacimiento mismo. Normalmente se encuentran disueltas, como en el caso de las sales inorgánicas (por ejemplo, NaCl y  $As_2S_3$ ), metales en estado elemental ( $\delta$ e y  $\tau$ e), hidrocarburos del petróleo y gases absorbidos ( $H_2S$ , producto de la reacción de hidrocarburos).

Es conveniente indicar que el arsénico, selenio y telurio, se encuentran predominantemente en el azufre de depósitos volcánicos y se consideran mínimos o ausentes en el azufre de domos salinos.

**Impurezas de superficie.**- Se acumulan o producen en el azufre según sea el tipo y el tiempo de almacenamiento empleados. Las impurezas de este tipo son: la humedad (como  $H_2O$ ), la acidez (como  $H_2SO_4$ ) y las cenizas.

Este tipo de impurezas se acumulan o producen principalmente en el azufre sólido, tanto durante su transporte, normal-

mente en góndolas de ferrocarril, o durante su almacenamiento a cielo abierto, en donde se encuentra expuesto a lluvias, heladas y tolvánicas. Es normal esperar concentraciones mínimas o nulas de estas impurezas en azufre transportado en forma líquida, ya que se evita la contaminación por transporte y almacenamiento.

#### 4.3.1.1 Humedad

La humedad, impureza de superficie, es adquirida por el azufre debido a la exposición de éste a la humedad del medio ambiente, pudiéndose incrementar por lluvias, heladas o nevadas cuando se almacena a cielo abierto. Normalmente el valor de la humedad (23) debe ser menor de 0.1%  $H_2O$ , lo cual debe verificarse al recibir cada nuevo embarque de azufre.

Durante el proceso, el agua se elimina en la fosa de fusión, por lo que no tiene repercusiones posteriores; sin embargo, se genera espuma por su evaporación y la cantidad de ésta es proporcional al contenido de agua en el azufre, afectando el nivel real del azufre en la fosa de fusión. El empleo de un sistema de agitación en las fosas (en conjunto con los dispositivos de calentamiento) ayuda a romper la espuma formada, mejora los coeficientes de transferencia de calor y evita la cristalización del azufre en la superficie de la fosa.

Cuando se transporta azufre en forma sólida, se presentan diversos mecanismos de oxidación, produciéndose  $SO_2$  y  $SO_3$ , que

al estar en presencia de agua dan lugar a la formación de los ácidos sulfuroso y sulfúrico respectivamente, con lo que se presentan efectos corrosivos en la fosa de fusión. Estos efectos corrosivos se agravan al efectuar continuos cambios de nivel en la fosa. Los ácidos formados son viables de ser neutralizados.

La presencia del agua también afecta la velocidad de fusión así como el consumo de energía de la planta, ya que parte de la energía dispuesta para fundir el azufre debe ser empleada en la evaporación del agua, incrementándose el consumo de energía, como se muestra en la figura 11, y disminuyendo la velocidad de fusión al disponer de menor cantidad de energía para la fusión de azufre por unidad de tiempo.

Aún cuando la presencia del agua en el azufre es normal cuando éste se transporta en forma sólida, el exceso de agua se notará durante la operación de la planta por la presencia de tres condiciones: incremento en el nivel rutinario de espuma, disminución de la velocidad de fusión y aumento en el consumo energético para la fusión a la temperatura deseada.

#### 4.3.1.2 Acidez (como % $H_2SO_4$ )

La acidez, impureza de superficie, es adquirida por el azufre debido a la oxidación atmosférica y/o bacterial de éste; en ambos casos es necesaria la presencia de agua para la formación de ácido sulfuroso y/o sulfúrico según sea el caso.

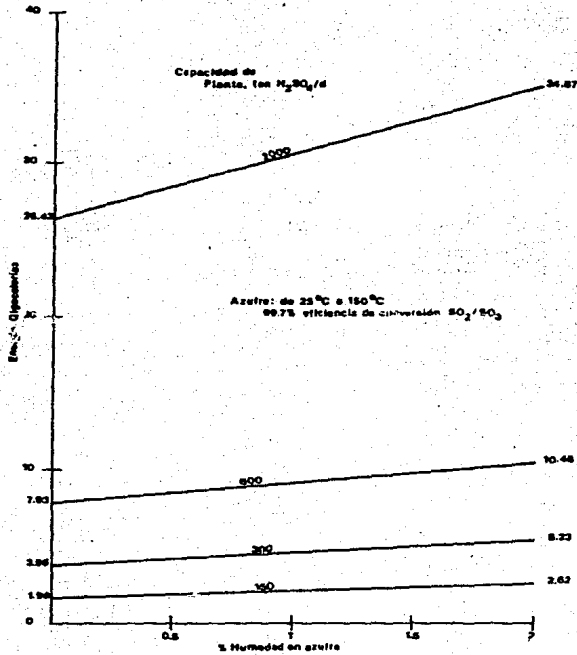


FIGURA 11.- Energía requerida en la fusión del azufre en función de la humedad contenida  
Fuente: el autor.

De acuerdo a las dos fuentes de oxidación consideradas, la acidez está en función de la forma y el tiempo de almacenamiento, por lo que debe encontrarse ausente o en concentración mínima cuando el azufre se transporta en fase líquida; sin embargo, puede existir una fuente adicional de acidez, presentándose desde la planta de obtención de azufre, en donde ocasionalmente se adiciona ácido sulfúrico al azufre a fin de efectuar

una reducción de los hidrocarburos presentes.

Normalmente el valor de acidez (23) debe ser menor de 0.01%  $H_2SO_4$ , lo cual debe verificarse en la recepción de cada embarque que arribe a la planta; sin embargo, considerando que la acidez se puede incrementar por almacenamiento y eliminar por tratamiento químico, es conveniente verificar periódicamente el contenido de acidez en el azufre sólido almacenado. La frecuencia de esta segunda determinación dependerá de las condiciones de humedad ambiental de la zona donde se almacene y de las condiciones atmosféricas cuando se almacene a cielo abierto.

Durante el proceso, el ácido formado se elimina en la fosa de fusión, en donde se arrastra aproximadamente el 30% durante la evaporación del agua, (24, 25). Parte del ácido restante se absorbe en la ceniza presente en la fosa, siendo eliminado durante la etapa de filtración.

La presencia del ácido provoca corrosión en la zona de fusión y filtración, aún y cuando éste se elimine por los dos mecanismos ya mencionados. Ante esta situación se ha regularizado el uso de agentes neutralizantes a fin de disminuir la corrosión, y aunque no se ha establecido un criterio específico sobre el tipo de neutralizante a emplear, comúnmente se ha preferido el uso de cal.

La utilización de los agentes neutralizantes ha acarreado una carga adicional a considerar en el diseño de los sistemas



de separación de impurezas, y si bien la cantidad de sulfato de calcio esperado de acuerdo a la pureza del azufre es baja, se ha llegado a determinar variaciones de 25 veces el contenido esperado de ácido, con lo cual, a fin de inhibir la corrosión de los equipos es necesario incrementar la carga de impurezas al sistema de filtración, reduciendo drásticamente los tiempos de operación de este sistema; en donde a fin de mantener constante la caída de presión límite del filtro, antes de descargar la torta formada, es necesario sacrificar la velocidad de filtración.

En la figura 12 se muestra la cantidad teórica estequiométrica de  $\text{CaSO}_4$  producido al neutralizar la acidez.

#### 4.3.1.3 Cenizas

Las cenizas, impurezas de superficie, son adquiridas durante el transporte y almacenamiento del azufre. Se componen principalmente de tierra, basura, polvo y en general de impurezas inorgánicas. En términos generales, cuando se transporta en forma líquida se encuentra exento o con cantidades muy bajas de cenizas.

Normalmente, el valor máximo de las cenizas (23) debe ser menor de 0.1%, lo cual debe verificarse al recibir cada embarque de azufre; sin embargo, como este tipo de impureza es muy fácil de obtener cuando el azufre se almacena a cielo abierto, es conveniente verificar el contenido de cenizas cada que un filtro

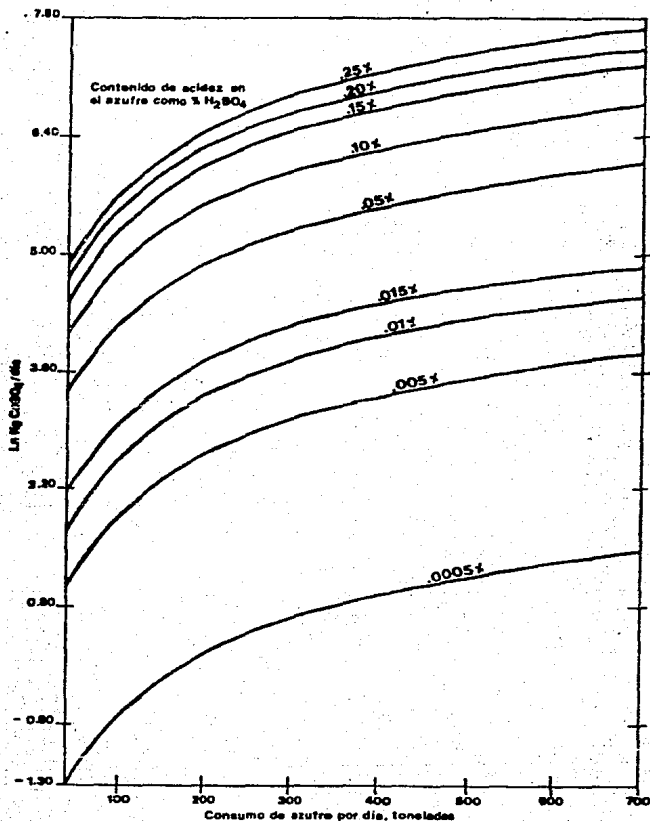


FIGURA 12.  $CaSO_4$  Producido al neutralizar la acidez del azufre, empleando  $Ca$ .  
Fuente: El autor.

inicie su operación, a fin de poder establecer las mejores condiciones de filtración.

Durante el proceso, las cenizas presentan diversas complicaciones que siempre culminan con el paro de la planta.

El primer punto de eliminación de cenizas es, eventualmente, la fosa de fusión de azufre; sin embargo como el tiempo de sedimentación es función del tiempo de residencia y además la

sedimentación de las cenizas puede disminuir la eficiencia de la transferencia de calor en la fosa, se prefiere separar las cenizas en el filtro de azufre.

Cuando el contenido de cenizas se mantiene dentro de los niveles de diseño del filtro, la mayor parte de éstas se retienen en este punto, aunque parte puede pasar por el filtro sin ser detenidas, ya que se puede preferir, sobre todo al inicio de operación del filtro, sacrificar la calidad del filtrado por la velocidad de filtración (filtración a velocidad constante). Cuando se presenta un incremento en el contenido de cenizas, el sistema de filtración reduce su período de operación, ya que la caída de presión del equipo llega en menor tiempo de operación al límite donde resulta económicamente favorable trabajar. Cuando se presenta esta situación, durante la operación a velocidad constante, una mayor cantidad de cenizas no son retenidas en el filtro de azufre.

Las cenizas no retenidas en el filtro pasan por el quemador y por la caldera de recuperación de calor, en donde pueden provocar una disminución en la transferencia de calor por obstrucción del área de transferencia. Este problema es relativamente fácil de controlar, variando el flujo de gas por la desviación con el que generalmente están provistas estas calderas. Es recomendable en cada paro de la planta, limpiar la caldera de recuperación de calor.

Aunque algunas plantas de ácido sulfúrico cuentan con fil-

tro de gases calientes a fin de retener las cenizas, al incrementarse la caída de presión en estos equipos al límite, normalmente se prefiere desviar la corriente gaseosa a fin de no detener la operación de la planta.

Las cenizas que pasan por el filtro de gases calientes (cuando se tiene) son finalmente depositadas en el primer lecho catalítico, y tienen 2 efectos nocivos producidos por taponamiento.

El primero, es la reducción del área activa con la consecuente reducción de la actividad catalítica; sin embargo, este efecto suele considerarse con antelación al colocar catalizador adicional al requerido en el primer lecho. Cuando se trata del primer lecho, no se considera conveniente incrementar la temperatura de operación para nivelar una disminución en la actividad catalítica.

El segundo efecto, generalmente el más importante, es el aumento en la caída de presión a través del lecho, el cual conlleva un incremento en gasto de energía para mantener el flujo constante. Normalmente los incrementos en la caída de presión se soportan hasta un valor establecido, en donde ya no resulta económico mantener la operación. Para corregir este segundo efecto, es necesario detener la operación y cribar el catalizador a fin de eliminar todo el polvo y cenizas acumulados. Es obvio indicar que cuando se maneje azufre con altos contenidos de cenizas, los paros por altas caídas de presión serán más frecuentes, disminuyendo la productividad de la planta por in-

crementos en los gastos de manejo de cribado del catalizador, de precalentamiento de la planta, de reposición del catalizador pulverizado y por la menor producción de ácido sulfúrico por unidad de tiempo.

#### 4.3.1.4 Selenio, Telurio y Arsénico

Estas impurezas de tipo disuelto se encuentran presentes, las dos primeras en forma elemental y la tercera como sulfuro, predominantemente en el azufre extraído de depósitos volcánicos; normalmente sus valores máximos en el azufre extraído de los yacimientos de domos salinos son mínimos para el selenio y el telurio y de 0.0001% para el arsénico (como  $\text{As}_2\text{O}_3$ ); de los dos primeros se considera exento. Aunque los contenidos son mínimos, es conveniente que se verifiquen cada vez que se reciban embarques de nuevos yacimientos.

El selenio es susceptible de ser removido parcialmente por destilación, sin embargo debido a su mínima concentración, el azufre de los domos salinos nunca tiene este tipo de purificación.

No se ha encontrado que el selenio afecte alguna operación dentro del proceso (4, 26), e inclusive se considera prácticamente inofensivo para el catalizador de pentóxido de vanadio. Se deposita en el ácido sulfúrico como impureza.

Para el telurio no se ha reportado una forma práctica de remoción (4, 26), aunque debido a su mínima concentración en el azufre de los domos salinos, este tipo de purificación no se

realizaría. Al igual que en el caso del selenio, no se ha determinado que afecte durante el proceso o al catalizador de pentóxido de vanadio; también se deposita en el ácido como impureza.

El arsénico es susceptible de ser removido parcialmente por extracción con sulfuro de calcio; sin embargo, para el azufre de los domos salinos esto no se realiza.

Durante el proceso, el arsénico afecta al catalizador de pentóxido de vanadio, ya que le reduce la actividad y daña su base silícea (4, 20, 27).

La reducción de la actividad del catalizador, por envenenamiento, dura en tanto se alimente arsénico al proceso; por lo que, si la alimentación de arsénico es constante, la reducción de la actividad también lo será, y esto puede compensarse incrementando la temperatura de operación del catalizador.

En tanto que la reducción de actividad catalítica por envenenamiento es reversible, el daño a la base silícea del catalizador no lo es, provocándose pulverización del catalizador y en consecuencia reducción de la actividad catalítica y aumento de la caída de presión a través de los lechos. La reducción de la actividad catalítica es consecuencia del taponamiento de los poros del catalizador por el polvo formado. Este efecto se contrarresta incrementando la temperatura de operación del catalizador, o disminuyendo la velocidad de flujo de los gases a fin de incrementar el tiempo de residencia en el catalizador y com-

pensar la pérdida de actividad catalítica. Esta segunda alternativa fija una disminución en la producción de ácido sulfúrico.

Aunque la presencia del arsénico es nociva para el catalizador, en forma práctica sus efectos se desprecian debido a su mínima concentración (22, 23). El arsénico que sale del catalizador se deposita en el ácido sulfúrico como impureza.

#### 4.3.1.5 Halógenos (Cloruros y Fluoruros)

Cuando el cloro y el flúor se presentan en el azufre de domos salinos, lo hacen en forma de sales disueltas. Los valores reportados para estos contaminantes son de 10 ppm para el cloro (0,001% Cl) (22) en tanto que de fluor se considera exento. Ya que la concentración de flúor es mínima, esta debe verificarse normalmente cuando se reciban embarques de azufre de nuevos yacimientos, en tanto que la determinación de cloro debe verificarse al recibir cada embarque, debido a su mayor concentración.

Debido a su nivel de concentración, no se ha establecido gran interés por eliminar estas impurezas del azufre.

En términos generales ambos guardan el mismo comportamiento a través del proceso; no tienen efectos corrosivos en ausencia de humedad, aunque los cloruros tienden a reducir la cantidad de vanadio en la primera cama del catalizador, por formación de compuestos volátiles; luego del catalizador se depositan en el ácido sulfúrico como impurezas.

En presencia de agua ambos contaminantes tienen carácter corrosivo, por lo que es conveniente evitar el paro frecuente de la planta así como la formación de puntos fríos en las líneas del proceso, a fin de evitar la condensación de los hidruros de halógeno correspondientes.

El efecto de los halógenos sobre el catalizador se presenta luego de largas exposiciones a las temperaturas de operación del lecho catalítico o por altas concentraciones de cualquiera de los halógenos; ambos afectan fomentan la formación de compuestos volátiles de vanadio (4, 27) con lo que se tiene una disminución de la cantidad de vanadio en el catalizador, reduciendo el tiempo de vida útil del mismo y acortando el período entre paros de la planta.

Debido a la baja concentración de los halógenos, estos efectos no tienen gran significancia, sin embargo si se presentan incrementos en sus concentraciones, en especial del cloro, es conveniente que durante los paros de operación de la planta, se consideren las pérdidas de vanadio, a fin de adicionar una sobrecarga de catalizador que compense las pérdidas que se tengan. Se considera que el compuesto formado durante la pérdida del vanadio es el oxitricloruro de vanadio ( $\text{VOCl}_3$ ), con lo que teóricamente un kilogramo de cloro consumiría 479 gramos de vanadio.

#### 4.3.1.6 Hidrocarburos (% C) y ácido sulfhídrico

Los hidrocarburos, impureza disuelta, esta asociada al azu



fre desde los yacimientos de los domos salinos, ya que estos siempre se encuentran asociados a depósitos de petróleo. Se componen principalmente de alcanos, alquenos e hidrocarburos cíclicos saturados e insaturados.

Normalmente, el valor máximo de los hidrocarburos debe ser menor de 0.8% C (23), verificandose esta condición al recibir cada embarque de azufre.

Es posible disminuir el contenido de hidrocarburos antes de introducir el azufre al proceso; esto se logra por medio de agentes adsorbentes, por destilación o por adición de ácido sulfúrico al azufre fundido. Este último se usa con cierta frecuencia en las plantas de extracción de azufre cuando la cantidad de hidrocarburos es demasiado alta. Los productos de la reacción son dióxido de azufre, dióxido de carbono y vapor de agua, los cuales se eliminan durante la fusión del azufre.

Durante el proceso, los hidrocarburos sufren diversos cambios que llegan a tener importantes repercusiones en el proceso (4, 29). Al tener azufre fundido, especialmente a temperaturas mayores de 140 °C, donde la viscosidad y por ende el consumo de energía requerido para bombear el azufre se encuentran cerca de un mínimo, los hidrocarburos comienzan a reaccionar con el azufre, formando complejos con relaciones S/C mayores de 5; estos complejos, que reciben el nombre genérico de "Carsul inmaduro", conservan muchas de las propiedades del azufre limpio y son solubles en éste. El subproducto común de estas reaccio-

nes es el ácido sulfhídrico, el cual se desprende a la atmósfera o es quemado en el horno, donde produce dióxido de azufre y agua.

Cabe indicar que el oscurecimiento del azufre, tradicionalmente asignado a altos contenidos de hidrocarburos, también se obtiene por la formación de grupos cromóforos complejos,  $CS_x$ , que se presentan en partículas muy pequeñas de naturaleza coloidal que permanecen en equilibrio en la masa fundida, esto debido a largos tiempos de almacenamiento de azufre líquido (28).

El Carsul inmaduro no afecta el funcionamiento de la fosa de fusión e inclusive se puede eliminar parcialmente, si se mantiene el azufre fundido por largo tiempo a temperaturas mayores de 140 °C, ya que bajo estas condiciones la reacción S/C disminuye a valores entre 5 y 1, con lo que el Carsul, ahora "semimaduro", se vuelve parcialmente insoluble, pudiéndose eliminar por sedimentación y/o filtración.

La eliminación parcial de los hidrocarburos por este procedimiento, generalmente trae consigo disminución de la productividad de la zona de fusión y filtración por los largos tiempos de maduración, el incremento en el gasto de energía y la disminución de los tiempos de operación de los filtros ante el incremento en la carga de impurezas insolubles. Considerando los factores anteriores y que además la eliminación de los hidrocarburos no es total, no se considera práctico seguir este procedimiento. Cuando se maneja Carsul "semimaduro", se tiene

el riesgo de sufrir taponaduras en los quemadores de azufre. La maduración total del Carsul se obtiene normalmente a temperaturas mayores de 240 °C, en donde la relación S/C es prácticamente 1.

La temperatura a la cual el Carsul es totalmente insoluble se obtiene en el quemador de azufre, en donde al quemarse produce COS, CS<sub>2</sub> y vapor de agua. El vapor de agua promueve la corrosión, el COS y CS<sub>2</sub> se consideran gases inertes que no tienen efectos durante el proceso.

Como conclusión al control químico del azufre se puede establecer lo siguiente: las cenizas afectan la filtración del azufre fundido, y aunque se puede fijar un nivel máximo permisible (0.1%), resultará más económico incrementar el costo de la filtración del azufre, que parar la planta por falta de azufre dentro de especificación para este parámetro. Una solución viable a este problema, es castigar el precio del azufre cuando no cumpla con la concentración preestablecida. La determinación de cenizas en cada embarque deberá ser constante. Tanto la humedad como la acidez incrementan el consumo de energía y la corrosión. El nivel máximo permisible para estos parámetros (0.1% y 0.01% respectivamente) resultará inoperante cuando el azufre se almacene a cielo abierto, aunque marcará la pauta en la utilización de un agente neutralizante. Las determinaciones de cenizas, humedad y acidez se deberán realizar en cada embarque. Por lo que toca a los cloruros y a los fluoruros, a

pesar de tener efectos nocivos en el proceso, sus bajas concentraciones (0.001% y tendiente a cero, respectivamente) los hacen inofensivos, siendo este el mismo caso del As, Te y Se (0.0001% el primero y exentos los 2 restantes).

La determinación de los fluoruros As, Te y Se es recomendable que se realice en cada nuevo yacimiento de azufre, en tanto que en el caso de los cloruros, aunque se recomienda en cada embarque, si los resultados anteriores son constantes y bajos, puede espaciarse a una muestra compuesta de varios embarques.

## 5 CONTROL QUIMICO DEL CATALIZADOR DE PENTOXIDO DE VANADIO

El catalizador de pentóxido de vanadio es de vital importancia durante el proceso, de él depende la eficacia y eficiencia de conversión de  $SO_2$  a  $SO_3$ , reacción medular del proceso.

El control químico y físico del catalizador se debe iniciar antes de su colocación en el convertidor y continuarse durante cada cribado del mismo, a fin de decidir modificaciones a las condiciones de proceso para mantener una eficiencia y eficacia aceptables durante su vida útil, o su reemplazo cuando sea el caso.

Los componentes del catalizador son pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ), silicatos de sodio y potasio, potasa, celite o arcilla y aglutinantes; los tres primeros son componentes esenciales para las características catalíticas, en tanto los restantes tienen por objeto dotar al catalizador de propiedades mecánicas específicas. Algunos catalizadores incluyen azufre o compuestos sulfatados, a fin de preparar (activar) al catalizador para su uso.

### 5.1 PENTOXIDO DE VANADIO

El  $V_2O_5$  es uno de los constituyentes esenciales en el catalizador, encontrándose en concentraciones desde 2 hasta 11%

$V_2O_5$  (4); en catalizadores nuevos el contenido de  $V_2O_5$  deberá ser de 7.5% mínimo (36); el catalizador en uso deberá cambiarse cuando el %  $V_2O_5$  sea menor de 5.5%. La verificación del contenido de  $V_2O_5$  deberá realizarse en cada embarque de catalizador nuevo o durante paros de planta, en muestras extraídas de los lechos catalíticos en uso. Durante el proceso, la disminución del contenido de  $V_2O_5$  es difícil de determinarse, ya que la actividad catalítica y por ende, la conversión, permanecen constantes en un rango amplio de  $V_2O_5$  (4). El método analítico se basa en la reducción del V (VI) a V (V), y su reoxidación a V (VI).

La disminución de  $V_2O_5$  en un catalizador en uso se presenta por vaporización debido a altas temperaturas en los lechos catalíticos. El contenido de  $V_2O_5$  está en relación directa con la vida útil del catalizador, por lo que un aumento de  $V_2O_5$  en el contenido del catalizador solo alargará su vida útil, sin incrementar la actividad catalítica.

## 5.2 SILICATOS DE SODIO Y POTASA

La parte importante de estos compuestos radica en el metal alcalino que contienen, el cual incrementa la actividad catalítica del catalizador. Esta actividad se incrementa en forma notable cuando se utiliza rubidio o cesio; sin embargo, su disponibilidad y costo los hacen imprácticos.

El incremento de actividad catalítica ocasionado por el metal alcalino se basa en su facilidad para formar sulfatos y piro-sulfatos, los cuales al fundirse disuelven los óxidos de vanadio. Las relaciones molares usuales de  $K_2O/V_2O_5$  varían de 2/1 a 4/1 (4, 30,31), habiéndose encontrado que un aumento en la relación conlleva un aumento en la actividad catalítica.

La vaporización de los metales alcalinos por altas temperaturas en el proceso, especialmente del potasio, ocasiona la disminución de la actividad catalítica y por ende la necesidad de variar las condiciones de operación o efectuar el cambio del catalizador, a fin de seguir obteniendo conversiones favorables.

### 5.3 GRADO DE CONVERSION O ACTIVIDAD CATALITICA.

El grado de conversión o actividad catalítica del pentóxido de vanadio es la capacidad que tiene éste para convertir el  $SO_2$  a  $SO_3$ , a las condiciones del proceso.

La disminución de la actividad catalítica se debe a la vaporización del elemento promotor ( $K_2O$ ); sin embargo, también puede suceder una disminución "aparente" de la actividad catalítica ocasionada por disminución del área de catalizador expuesta al contacto con la corriente gaseosa. Esta disminución "aparente" de la actividad catalítica ocurre por acumulación de polvo y/o cenizas sobre los lechos catalíticos, aunque también puede suceder por canalizaciones en los lechos ocasionadas

por desmoronamiento de los cilindros del catalizador por humedad o cambios bruscos de presión, debidos a cambios bruscos de temperatura. Estas causas pueden ser corregidas cribando el catalizador; sin embargo, existe otra causa de disminución "aparente", ésta es la deficiencia de los sistemas de enfriamiento de la corriente gaseosa, entre lechos, lo que ocasiona que la temperatura de entrada a un lecho catalítico sea mayor a la esperada.

La actividad catalítica es un parámetro importante en la caracterización del catalizador, ya que al disminuir su valor ocasiona menor eficiencia de conversión y por consecuencia mayor cantidad de azufre, como  $\text{SO}_2$ , enviado a la atmósfera, aumentando el nivel de contaminación de la planta.

El valor mínimo de la actividad catalítica depende de la eficiencia de conversión global deseada; ya que como se observa en la figura 13, en tanto que una actividad catalítica de 100% produce una conversión global de 99.85%, lo cual significa enviar a la atmósfera 0.49 kg de azufre PtACP, como  $\text{SO}_2$ ; una actividad catalítica de 60% produce una conversión global de 99.29%, enviándose a la atmósfera 2.34 kg de azufre PtACP, como  $\text{SO}_2$ . Para catalizador nuevo, el grado de conversión mínimo es de 98% (36), en tanto que para uno en uso es de 77%; valores menores que este último indican que el catalizador debe ser reemplazado.

El grado de conversión o actividad catalítica debe determinarse en cada nuevo embarque de catalizador que se reciba o



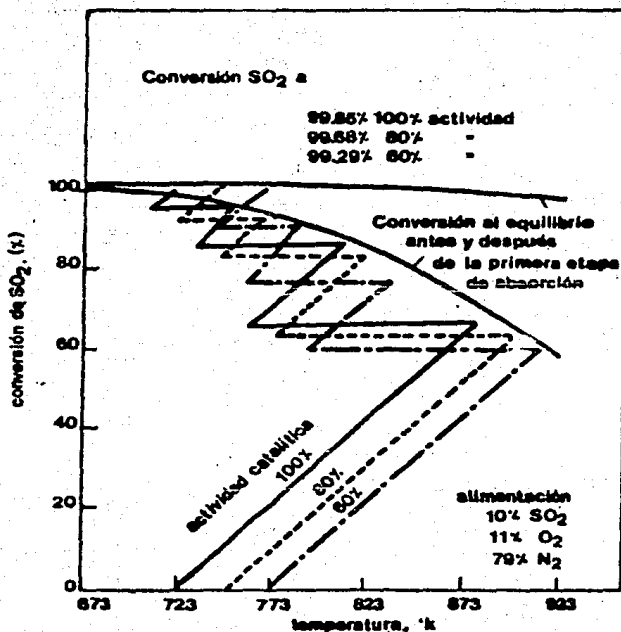


FIGURA 13.- Efecto de la actividad catalítica en la conversión.

Fuente: Problems and advances in the catalytic oxidation of sulphur dioxide.

durante paros de planta, en muestras extraídas de los lechos catalíticos, a fin de conocer si es necesario el cambio del catalizador. Durante el proceso, la reducción de la actividad catalítica se observa al disminuir la conversión del  $\text{SO}_2$ , o al disminuir las temperaturas de salida de los lechos catalíticos.

La actividad del catalizador colocado en el primer lecho se estima durante la operación normal, con bastante exactitud, a partir del registro periódico de los datos de temperatura del gas a la salida del lecho, siempre y cuando se conozcan y perman

nezcan constantes las siguientes variables: Temperatura de entrada al lecho, concentración del  $\text{SO}_2$  en el gas, la carga del catalizador (en litros por tonelada de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a producir) y la velocidad de la corriente gaseosa; un incremento menor del esperado es el indicador de la disminución en la actividad catalítica. La baja de la actividad catalítica en el segundo lecho se indica, al igual que en el primero, por un incremento de temperatura menor al esperado. Se entiende que los valores de concentración de  $\text{SO}_2$  y  $\text{O}_2$ , velocidad del gas, carga del catalizador y temperatura de entrada al lecho deberán ser los mismos que cuando se observó la temperatura de referencia.

La actividad catalítica de los lechos tercero y cuarto, no puede ser estimada por este método ya que el incremento de temperatura en estos lechos es muy pequeño, pero si las temperaturas en el primero y segundo son normales y la conversión global disminuye, la actividad de alguno de los dos lechos ha disminuido.

Adicionalmente a los registros de temperatura, el establecer un registro de caídas de presión en cada uno de los lechos, ayuda a establecer, esencialmente en el caso de los dos primeros lechos, si la disminución de actividad es "aparente" o por vaporización de los componentes del catalizador. Cuando los registros de temperatura y presión en los dos primeros lechos sea normal, y la conversión global haya disminuido, los registros de caída de presión en el tercero y cuarto lecho ayudan a establecer cual de los dos lechos esta fallando.

La disminución de la actividad catalítica puede compensar-

se parcialmente incrementando la temperatura de entrada al lecho, tal como se observa en la figura 13; sin embargo esto significa mayor consumo de energía para ser utilizada en la corriente de proceso, en vez de en la producción de vapor.

#### 5.4 DUREZA POR COMPRESION

La prueba de dureza por compresión (32) sirve para evaluar la capacidad del catalizador para resistir las condiciones de operación. Un catalizador con baja dureza a la compresión será fracturado fácilmente, ocasionando el taponamiento al flujo del gas e incrementando la caída de presión, lo cual obliga a aumentar la frecuencia de los paros; sin embargo, debe considerarse que aún un catalizador con adecuado valor, de 12 a 14 kg, puede disminuir su dureza por diferentes causas como son alteraciones bruscas en las temperaturas de los lechos catalíticos, incremento en la concentración del  $SO_2$  en la corriente gaseosa o presencia de humedad en el catalizador. Un catalizador con valores menores de 8 kg debe ser descartado (35, 36).

La prueba de dureza por compresión debe realizarse en cada nuevo embarque de catalizador, empleando el dispositivo de stokes, cuyo principio es aplicar progresivamente peso sobre la perleta, hasta que esta se rompa. En planta, se puede estimar, junto con las pérdidas por abrasión, por las pérdidas encontradas al cribar el catalizador y que después del período

de operación normal es del orden de 5 a 10%. Estas pérdidas deben reemplazarse con nuevo catalizador, lo cual ayuda a la conversión global.

#### 5.5 PERDIDAS POR ABRASION O DESGASTE

Los factores que provocan la abrasión del catalizador son la carga y descarga de éste del convertidor, el manejo durante el cribado y éste mismo, y exposición del catalizador a corrientes gaseosas con temperaturas superiores a las de operación. Cuando el catalizador se sujeta a fenómenos de abrasión - erosión, se promueve la formación de polvo, que por taponamiento reduce el área de contacto del gas e incrementa la caída de presión. Por estas razones y para evitar los paros de operación frecuentes para cribar el catalizador, es conveniente que éste tenga bajo valor de pérdidas por abrasión.

El valor de éste parámetro debe encontrarse como máximo entre 2 y 3.5% (36), a fin de evitar paros frecuentes de operación para cribar el catalizador. Es conveniente indicar que normalmente el catalizador más activo es blando y pequeño, por lo que generalmente se usa en los lechos tres y cuatro, en donde la variación de las condiciones de operación no es drástica.

## 5.6 TAMAÑO Y FORMA

La forma y el tamaño del catalizador tiene gran importancia pues tiene relación directa con la caída de presión y con la actividad catalítica. Las formas comerciales del catalizador son cilindros, comunmente llamados perletas o pellets, pastillas, granulos, esferas y anillos, siendo la más usual las perletas. Las dimensiones de perletas varían entre 4 y 8 mm de diámetro por 5 a 25 mm de longitud.

La forma y el tamaño influyen en la operación del proceso, ya que un tamaño menor logra una mayor conversión pero a costa de una mayor caída de presión (30), lo que ocasiona un aumento de consumo de energía (aproximadamente 30% del consumo de energía de una planta de ácido sulfúrico se gasta en la caída de presión en los lechos catalíticos), así como mayor frecuencia en los paros de operación.

Comparativamente, un catalizador de 5.6 mm de diámetro produce 30% más de caída de presión que uno de 8 mm, como se puede observar en la figura 14.

Aunque aún no se encuentra muy difundido el uso de formas diferentes de catalizador, éstas parecen tener gran importancia en lo referente a la caída de presión; en la figura 15 se pueden apreciar la diferencia en la caída de presión para una misma velocidad de gas, tanto para cilindros como para anillos.

La forma del catalizador también influye en la capacidad

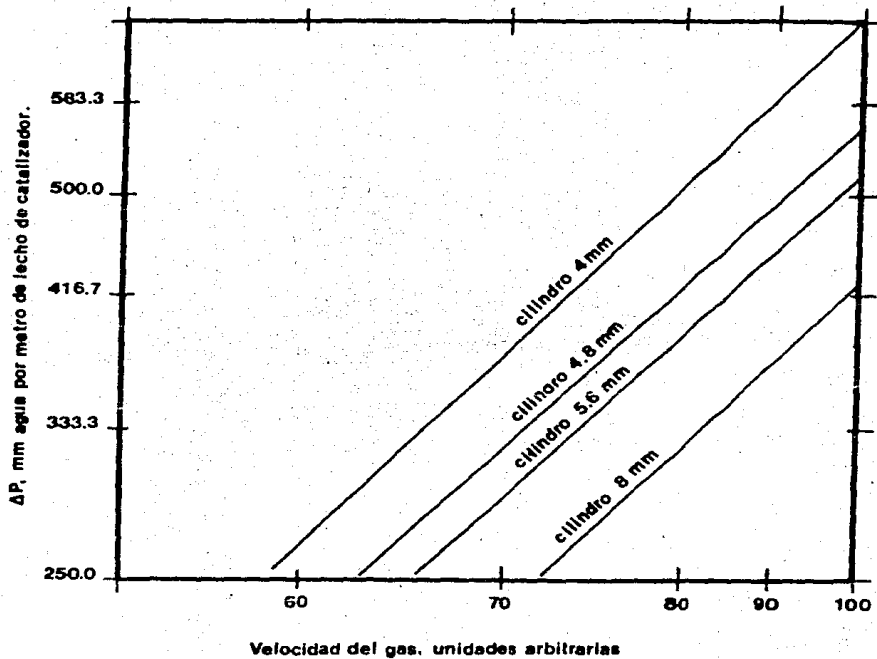


FIGURA 14 . - Efecto del tamaño de perlas de  $V_2O_5$  en la caída de presión a través de un lecho empacado.

Fuente: Fertilizer Acids

para "almacenar" polvo en los lechos; esta capacidad se define como la masa de polvo, en  $kg/cm^3$  de área seccional, que puede ser acumulada antes que la caída de presión exceda cierto valor límite. En la figura 16 se muestra la caída de presión en un lecho catalítico como una función de la cantidad de polvo ( $kg/m^2$  de lecho), el cual se asume que se encuentra uniformemente distribuido sobre una penetración de  $H$  cm. Las curvas muestran que para  $H = 5$  cm, la capacidad de "almacenar" polvo

es 60% superior para anillos que para cilindros y 80% cuando se coloca una capa de anillos sobre una capa de cilindros.

El tamaño y forma del catalizador deben verificarse en cada nuevo embarque que se reciba, y sus especificaciones deberán estar de acuerdo con las establecidas por la planta.

## 5.7 POROSIDAD

La porosidad del catalizador es de gran importancia, ya que

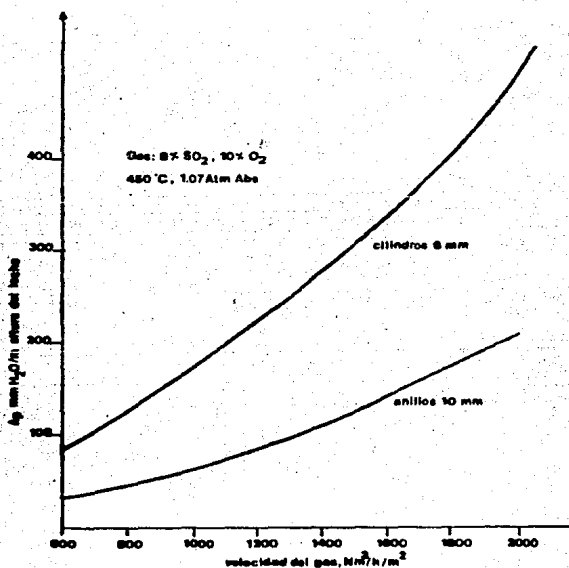


FIGURA 15.- Caída de presión en lechos de cilindros y de anillos.  
Fuente: IBC Chemicals LTD

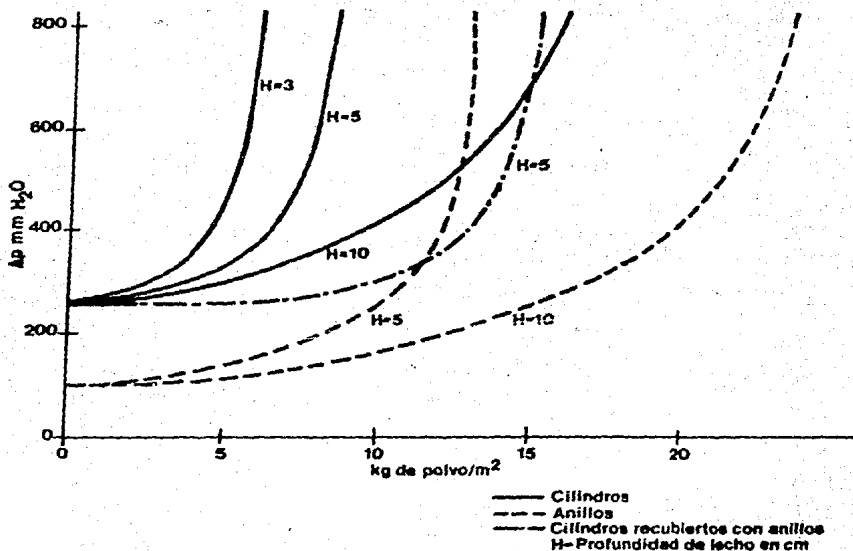


FIGURA 16.- Efecto de la cantidad de polvo y la forma del catalizador en la caída de presión  
Fuente: Fertilizer Acids

es en los poros en donde se lleva a cabo la oxidación del  $\text{SO}_2$ , además de que tienen influencia directa en el área de contacto del catalizador.

Normalmente se debe tener 45 a 50% (36) de porosidad, ya que valores menores disminuyen la conversión, requiriéndose el cambio del catalizador; valores mayores implican el riesgo de que aumenten las pérdidas de catalizador debido a la pulverización por compresión, abrasión y erosión a las que se encuentra sometido el catalizador, aumentando la frecuen-



cia de paro así como de reposición. La porosidad debe verificarse en cada nuevo embarque de catalizador. La determinación analítica se realiza midiendo el volumen real de una cantidad determinada de catalizador, en relación con el volumen obtenido por desplazamiento del aire que se encuentra en los poros del catalizador, por medio de un líquido.

#### 5.8 HUMEDAD

La presencia de humedad en el catalizador provoca su reblandecimiento, con el consecuente desmoronamiento y por tanto altas pérdidas de catalizador. Es conveniente que durante el manejo del catalizador se tomen precauciones para evitar que éste absorba humedad del ambiente, ya que el ciclo de humectación - secado debilita su estructura.

El contenido de humedad en un catalizador nuevo debe ser cero o trazas (36), verificandose esta condición en cada embarque de catalizador.

#### 5.9 DENSIDAD APARENTE

La densidad aparente se emplea en el cálculo del volumen del catalizador en los lechos del convertidor; junto con la porosidad indican el grado de compactación de cada pieza de catalizador. Normalmente los valores que cumplen los catalizadores se encuentran entre 0.55 y 1.70 kg/litro (36).

La verificación de la densidad aparente en cada embarque de catalizador corroborará que se cumplan con las cargas fijadas para cada lecho.

5.10 ENVEJECIMIENTO ACELERADO

La evaluación del envejecimiento acelerado se realiza para conocer la resistencia a la abrasión o al desgaste que tiene el catalizador, motivado exclusivamente por las condiciones que se presentan dentro del convertidor. El porcentaje que debe cumplir un catalizador nuevo es de 1.9 máximo (36) y aunque el tiempo de vida efectiva de un catalizador depende de varios factores, la sustitución de un catalizador deberá considerarse después de 5 años para el primer lecho, de 7 para el segundo y de 10 para el tercero y cuarto. Los anteriores son tiempos de sustitución normales, aunque en algunos casos esta justificada una sustitución prematura.

5.11 CONTENIDO DE POLVO ENVASADO

Con el objeto de no adquirir un producto muy desgastado que requiera ser cribado antes de efectuar su carga al convertidor, es necesario evaluar el contenido de polvos y finos en el catalizador.

Normalmente se especifica un máximo de 0.4% (36) para este

parámetro. El incumplimiento de este requisito y no efectuar un cribado previo, modificará el grado de conversión esperado y provocará el pronto paro de la planta por el rápido incremento en la caída de presión.

Como conclusiones al control químico del catalizador se establece lo siguiente: los parámetros críticos a evaluar para decidir la sustitución de un catalizador en uso son el contenido de  $V_2O_5$  y el grado de conversión, ambas características químicas. Las pérdidas de catalizador por cribado, cuyos valores normales se encuentran entre 5 y 10%, permiten establecer la resistencia del catalizador ante las condiciones operativas; cuando se obtengan valores mayores de pérdidas por cribado, habiéndose determinado que el catalizador nuevo pasó todas las pruebas, se deberán revisar y vigilar las condiciones de operación.

Para el catalizador nuevo, además del contenido de  $V_2O_5$  y el grado de conversión, son parámetros críticos los siguientes; humedad, envejecimiento acelerado, porosidad, densidad aparente y tamaño y forma. Los 3 últimos son parámetros cuyos valores serán intrínsecos del diseño de la planta y que una vez seleccionados no podrán variarse. La humedad afecta enormemente las características de resistencia física del catalizador y conjuntamente con la prueba de envejecimiento acelerado mostrarán el viable comportamiento físico del catalizador durante la operación.

Los valores de dureza por compresión y pérdidas por abrasión pueden ser aceptados aunque no se cumplan, siempre y cuando el catalizador cumpla con la prueba de envejecimiento acelerado. El valor de contenido de polvo envasado es una situación de compromiso, del material que la planta de ácido no puede aprovechar pero puede ser reciclado para su aprovechamiento a la planta de fabricación del catalizador, con la consecuente restitución de catalizador para la planta de ácido.

En la tabla 7 se muestran los valores mínimos que debe cumplir el catalizador de pentóxido de vanadio.

PARAMETRO	CATALIZADOR	
	NUEVO	USADO (a)
Contenido de $V_2O_5$ , mínimo %	7.5	5.5
Grado de conversión, mínimo %	98	77
Dureza por compresión, mínima, kg.	8	(b, c)
Pérdidas por abrasión, máxima %	3.5	(b, c)
Tamaño y forma	(d)	(b, d)
Porosidad, %	45-50	(b)
Humedad, %	trazas	(b)
Densidad aparente, kg/l	0.55-1.70	(b)
Envejecimiento acelerado, máximo, %	1.9	(b)
Contenido de polvo envasado, máximo, %	0.4	(b)

- (a) catalizador en uso en el momento de paro de planta  
 (b) estas pruebas no se evalúan en catalizador usado  
 (c) la pérdida de catalizador durante el cribado es un buen indicador de esta prueba  
 (d) de acuerdo al diseño de la planta

Tabla 7 .- Condiciones requeridas para el catalizador de pentóxido de vanadio.

Fuente: Catalizador de pentóxido de vanadio - Especificaciones de calidad. Fertilizantes Mexicanos, 1983.

Durante el control químico del proceso es necesario establecer el o los parámetros químicos que deben ser monitoreados y cuyos resultados representan en forma fidedigna la situación operativa del proceso; en algunas situaciones, ésta puede ser obtenida en forma sencilla y con mayor rapidez con el monitoreo de parámetros físicos.

#### 6.1 AZUFRE FUNDIDO. CENIZAS

Cada vez que se pone en operación algún filtro de azufre, las cenizas presentes en el azufre pasan por el filtro mientras la precapa del filtro no tenga el espesor adecuado. En caso de mandar el azufre a combustión con alto contenido de cenizas, éstas se depositarán en el primer lecho catalítico, reduciendo el área activa del catalizador y aumentando su caída de presión.

Cada que inicie la operación algún filtro de azufre deberá determinarse el contenido de cenizas en el filtrado; cuando éste sea adecuado, entonces se podrá enviar el azufre a los tanques de almacenamiento. Los valores normales de cenizas en el azufre filtrado, durante operación, son de 20 a 25 partes por millón.

## 6.2 COMBUSTION DEL AZUFRE. CONTENIDO DE $\text{SO}_2$

La corriente que sale del horno de combustión se encuentra compuesta esencialmente de  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{SO}_2$ ; la concentración de éste último indica la situación que guarda la combustión del azufre. En forma estricta, para poder hablar de una buena o mala combustión debe conocerse la concentración del  $\text{SO}_2$  a la salida del horno; sin embargo, características específicas de esta reacción han propiciado que este control se derive hacia una variable física la temperatura.

Por cuestiones termodinámicas ya explicadas, la concentración del  $\text{SO}_2$  en la corriente gaseosa está íntimamente ligada con la temperatura de la corriente, de tal forma que a cada concentración de  $\text{SO}_2$  corresponde una única temperatura. Por esta razón se requiere que al inicio de operación se elabore, ya sea en forma teórica, empleando las condiciones de operación reales, o en forma práctica, una gráfica que muestre a la temperatura como función de la concentración del  $\text{SO}_2$ ; la figura obtenida deberá ser muy semejante a la figura 3. Una vez obtenida esta figura, el registro continuo de la temperatura a la salida del horno indicará la concentración del  $\text{SO}_2$  producto de la combustión del azufre. Este registro continuo debe acompañarse con observaciones periódicas de la flama en el horno, a través de mirillas dispuestas en éste para dicho fin.

Una vez que se ha llegado a la temperatura requerida a

la salida del horno (concentración deseada de  $\text{SO}_2$ ), deberá tenerse cuidado de las posibles variaciones, ya que éstas afectarán el desarrollo posterior del proceso.

Una disminución en la concentración del  $\text{SO}_2$  (menor temperatura de salida de la corriente gaseosa) provoca que la cantidad de calor a intercambiar en la caldera de recuperación de calor sea menor, afectando con esto al sistema de generación de vapor. Cuando se presente esta situación, se deberá verificar inmediatamente la temperatura de la corriente gaseosa que entra al convertidor, a fin de que ésta no disminuya por debajo de la temperatura de ignición del catalizador.

si la disminución de la concentración del  $\text{SO}_2$  es pequeña, basta con disminuir el flujo que pasa por la caldera de recuperación de calor, y/o aumentar el flujo de aire secundario. La primera acción es para disminuir la cantidad de material de proceso que intercambia calor y la segunda es para aumentar la concentración del  $\text{SO}_2$  en el horno, generandose mayor cantidad de calor. Luego de estas acciones debe verificarse, a través de las mirillas del horno, el correcto funcionamiento de los quemadores y si alguno se encuentra roto o taponado, deberá ser cambiado; si el funcionamiento de los atomizadores es correcto, la causa probable de la disminución de la concentración del  $\text{SO}_2$  será la disminución del flujo de aire secundario, por lo que se envía mayor cantidad de aire al horno y por consecuencia disminuye la concentración del  $\text{SO}_2$  formado.

Si la disminución de la concentración del  $\text{SO}_2$  es mayor, se debe disminuir el flujo del aire que entra al turbosoplador y verificar el funcionamiento de las bombas de azufre dispuestas en el tanque intermedio de azufre, además de verificar las causas enumeradas en el párrafo anterior. Si la baja temperatura persiste y llega a disminuir por abajo de la temperatura de ignición, se deberá detener el suministro de azufre, continuando con el flujo de aire en tanto se repara la falla; si la reparación es tardada, se deberá parar el flujo de aire.

Cuando la concentración del  $\text{SO}_2$  aumenta sobre el valor esperado, se puede disponer de mayor cantidad de calor; sin embargo, esto disminuye el porcentaje de conversión en los lechos catalíticos. Las causas probables del aumento de concentración del  $\text{SO}_2$  son: mayor cantidad de aire secundario; reducción del flujo total de aire al proceso; mayor cantidad de azufre enviado al proceso. Las temperaturas normales durante operación, a la salida del horno, se encuentran entre 1010 y 1020°C (de 10.5 a 11.0% de  $\text{SO}_2$ )

### 6.3 OXIDACION DEL DIOXIDO DE AZUFRE. CONTENIDO DE $\text{SO}_2$

La corriente que sale del sistema de combustión de azufre se diluye y enfría con el aire secundario, enviándose al convertidor para la oxidación del  $\text{SO}_2$ . El parámetro químico de control es el  $\text{SO}_2$ , por ser un compuesto contaminante que no se ab-



sorbe en el ácido a las condiciones de proceso.

En forma estricta, se debe analizar el contenido de  $\text{SO}_2$  a la entrada y a la salida de cada lecho, para calcular la conversión y conocer el funcionamiento de cada lecho; sin embargo se acostumbra llevar un control más sencillo y a la vez significativo. Este consiste en verificar el contenido del  $\text{SO}_2$  a la entrada al primer lecho y a la salida del cuarto y calcular la conversión global; el control del convertidor se completa con los registros de temperatura de entrada y salida de cada lecho, así como de caída de presión a través de estos. Una concentración alta de  $\text{SO}_2$  a la salida del cuarto lecho, mayor de 0.02%, es señal de alarma. Las condiciones anormales de temperaturas y de caídas de presión ayudan a percibir y ubicar cualquier situación anómala en el convertidor. En operación normal se debe determinar el contenido de  $\text{SO}_2$  en el gas alimentado al convertidor y en el de salida del mismo por lo menos una vez por turno. Los registros de temperaturas y presiones deben realizarse con igual frecuencia; en condiciones anormales de operación la frecuencia de análisis y registro debe aumentarse.

Cuando la temperatura y concentración del  $\text{SO}_2$  en la entrada a los lechos catalíticos son las adecuadas, la temperatura de salida de los lechos puede ser:

Alta.- El porcentaje de conversión es mayor de lo esperado. La causa probable es la baja velocidad de la corriente gaseosa, lo que provoca un mayor tiempo de resistencia en la masa cata-

lítica y por ende una mayor conversión (no se puede rebasar la conversión al equilibrio). Esta situación es nociva en el caso del primer lecho, ya que se generan daños irreversibles al catalizador por alta temperatura.

Adecuada.- El porcentaje de conversión es el adecuado. La operación es correcta.

Baja.- El porcentaje de conversión es menor de lo esperado. Las causas probables son las que se enumeran a continuación. Alta velocidad de la corriente gaseosa, lo que provoca un menor tiempo de residencia en la masa catalítica y por ende una menor conversión. Disminución de la actividad catalítica que bien puede ser provocada por deterioro del catalizador o por disminución del área activa del catalizador por taponamiento con polvo o cenizas, especialmente en el primer lecho, o por desmoronamiento del propio catalizador, en cualquiera de los cuatro lechos. Cuando la disminución de la actividad catalítica se debe a la disminución del área activa, la disminución de la temperatura de salida se encuentra acompañada de un incremento en la caída de presión del lecho en cuestión. El bajo porcentaje de conversión en los primeros lechos ocasiona una carga adicional a los lechos subsecuentes, por eso cuando el bajo porcentaje de conversión es en el último lecho, se incrementa el nivel de contaminación ambiental, al enviar el  $SO_2$  a la atmósfera.

Adicionalmente a la condición de alimentación adecuada al convertidor pueden presentarse las condiciones incluidas en la

tabla 8, en donde los términos mayor y menor son relativos con respecto al valor adecuado o esperado de la variable; cuando la velocidad del gas y la actividad catalítica permanecen constantes.

CONDICION DE ENTRADA AL LECHO		CONDICION ESPERADA A LA SALIDA DEL LECHO	
TEMPERATURA	CONCENTRACION DEL SO <sub>2</sub>	TEMPERATURA A CONVERSION ESPECIFICA	CONVERSION A TEMPERATURA ESPECIFICA
Mayor	Adecuada	Mayor	Menor
Menor	Adecuada	Menor	Mayor
Adecuada	Mayor	Mayor	Menor
Adecuada	Menor	Menor	Mayor
Mayor	Mayor	Mayor	Menor
Mayor	Menor	Menor	Mayor
Menor	Mayor	Mayor	Menor
Menor	Menor	Menor	Mayor

Tabla 8 .- Condiciones posibles de operación en un convertidor de pentóxido de vanadio.

Fuente: El autor.

Como referencia, en la tabla 9 se muestran valores típicos de temperaturas en lechos catalíticos de pentóxido de vanadio.

LECHO	TEMPERATURA DE ENTRADA, °C	TEMPERATURA DE SALIDA, °C
1	430	600 (a)
2	440	510
3	430	465
4	425	427

(a) Temperaturas mayores a 620 °C ocasionan daños irreversibles al catalizador.

Tabla 9 .- Condiciones típicas de temperatura en un convertidor de pentóxido de vanadio.

Fuente: Datos de operación de planta de ácido sulfúrico.

### 6.3.1. Eficiencia de conversión de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>

El cálculo de la eficiencia de conversión de SO<sub>2</sub> permite detectar fallas en la operación de la planta y su pronta corrección. Cada planta tiene una eficiencia de conversión mínima de diseño, una eficiencia menor indica que no está operando correctamente y que no se está cumpliendo con el objetivo básico de éste tipo de plantas, consistente en abatir las emisiones de SO<sub>2</sub> a la atmósfera. En la tabla 10 se muestran los valores de la emisión de SO<sub>2</sub> en función de la eficiencia de conversión; así como las cantidades diarias emitidas, de SO<sub>2</sub>, para una planta que produzca 1000 toneladas de ácido por día.

% CONVERSION DE SO <sub>2</sub>	EMISION DE SO <sub>2</sub>	
	KG PTACP	KG/DIA (a)
98.0	13.33	13330.33
98.5	9.95	9947.00
99.0	6.60	6597.84
99.2	5.27	5267.63
99.4	3.94	3942.77
99.5	3.28	3282.34
99.6	2.62	2623.24
99.7	1.97	1965.46
99.8	1.31	1308.99
99.9	0.65	653.84

(a) Para una producción de 1000 toneladas de ácido sulfúrico 100%.

Tabla 10 .- Emisión de SO<sub>2</sub> en función de la conversión.

Fuente: El autor.

Cuando la eficiencia de conversi3n disminuye deben revisarse los registros de temperatura y caida de presi3n de cada uno de los lechos cataliticos, a fin de detectar especificamente cual es el lecho que est3 fallando. Si alguna temperatura de entrada al lecho es mayor de la requerida, la falla deber3 ubicarse en el sistema de enfriamiento respectivo.

La relaci3n del SO<sub>2</sub> convertido/SO<sub>2</sub> alimentado proporciona la eficiencia de conversi3n. Analizando con respecto a SO<sub>2</sub> los gases de entrada y salida del convertidor, la eficiencia expresada como por ciento se calcula con la expresi3n siguiente:

$$\% \text{ Conversi3n} = \frac{(\%SO_2) \text{ entrada} - (\%SO_2) \text{ salida}}{(\%SO_2) \text{ entrada} - 0.015 [(\%SO_2) \text{ entrada} (\%SO_2) \text{ salida}]} \cdot 100$$

(6.1)

De igual manera, el porcentaje de conversi3n puede obtenerse con el nomograma presentado en la figura 17. Es indispensable que entre las dos determinaciones de SO<sub>2</sub> pase el menor tiempo posible, efectuandose primero la del gas alimentado al convertidor.

6.4 SISTEMA DE ACIDO SULFURICO. SECADO DE AIRE Y CONCENTRACION DE ACIDO

Tanto en el secado de aire que entra a proceso, como en la absorci3n de SO<sub>3</sub> formado en el convertidor se emplea acido sul-

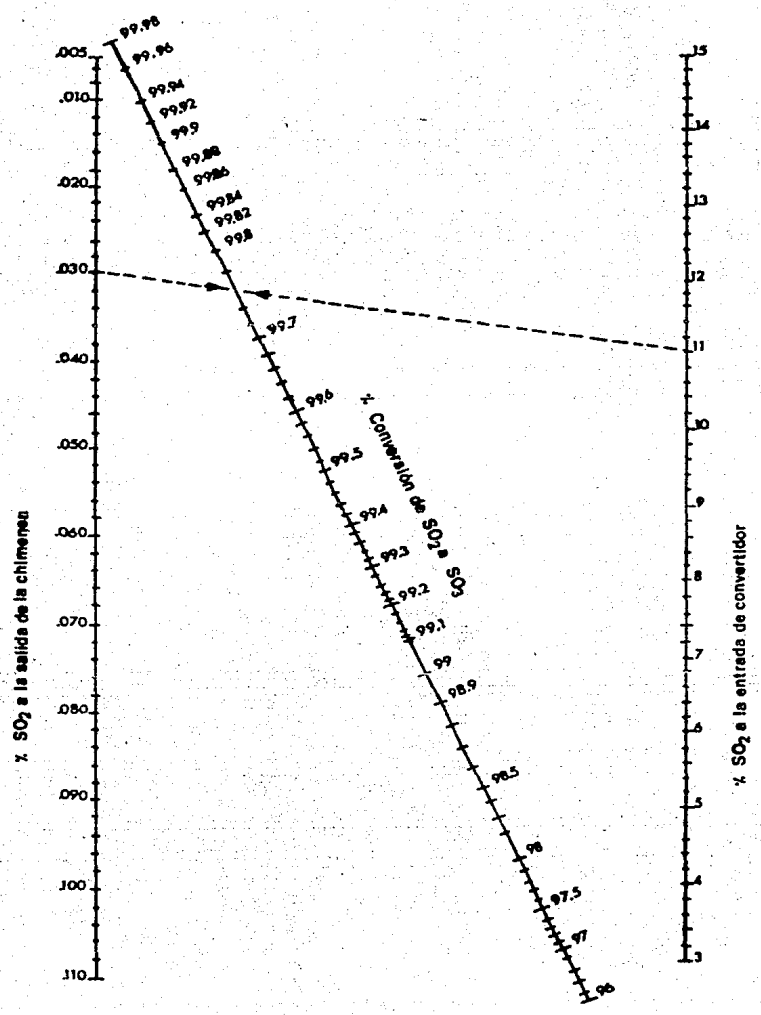


FIGURA 17.- Monograma para el cálculo de la eficiencia de conversión  
Fuente: El autor

fúrico concentrado; en la primera operación el ácido es diluido, en la segunda es concentrado.

Aunque en ambas operaciones la temperatura es importante, la concentración del ácido juega un papel importante a fin de evitar condiciones corrosivas en el proceso, o contaminación del medio ambiente.

La concentración del ácido empleado para secado y absorción se encuentra en el rango de 98.3 - 98.5%, esto debido a que en este rango se tiene la mínima presión de vapor del ácido, además de que se disminuyen los niveles de corrosión. Cuando la concentración varia, la presión de vapor aumenta, desprendiendo(50) vapores de ácido; en el caso de los sistemas de secado y absorción intermedia, estos vapores tienen contacto con las masas catalíticas y con varios equipos. En el catalizador puede causar reblandecimiento y desmoronamiento con los resultados ya explicados anteriormente y en el contacto con los equipos se tienen efectos corrosivos cuando por alguna razón estos vapores alcanzan su temperatura de rocío. En el caso del sistema de absorción final, estos vapores de ácido salen a la atmósfera como niebla ácida, con la consecuente contaminación.

La formación de la niebla ácida tiene lugar por la reacción del  $\text{SO}_3$  con agua; siendo muy difícil su absorción en ácido sulfúrico. Las fuentes de agua pueden ser las siguientes: perforaciones en los equipos de transferencia de calor que emplean agua como medio de enfriamiento, combustión de hidrocarburos presen-

tes en el azufre o secado deficiente del aire que entra al proceso; este secado deficiente se debe a concentraciones del ácido de secado fuera de la concentración especificada y/o a altas temperaturas.

Debido a la importancia de la concentración del ácido, es necesario determinar la concentración de los ácidos que salen de los tanques de bombeo, cuando menos una vez por turno. En caso de que se tengan celdas de conductividad para tener una indicación constante de la concentración del ácido, se debe verificar su funcionamiento cuando menos una vez por turno. Si la concentración baja del nivel establecido, deberá disminuirse el flujo del agua de proceso al tanque de bombeo respectivo; en caso contrario deberá aumentarse el flujo de agua.

Además de la importancia de la concentración del ácido, se tiene a la temperatura del ácido; cuando esta aumenta del valor establecido para la absorción, las operaciones de absorción y de secado se vuelven ineficientes.

Cuando se tenga niebla ácida en la salida de la chimenea, deberán verificarse las concentraciones de los ácidos de secado y absorción así como sus temperaturas, las cuales deberán ser indicadas constantemente, también el contenido de hidrocarburos en el azufre; cuando estos parámetros se encuentran en los ámbitos normalmente esperados, es probable que alguno de los equipos de intercambio de calor o de enfriamiento con agua, incluido en el sistema de conversión, tenga alguna perforación.



La niebla ácida se caracteriza por la emisión de una "pluma" blanca en la chimenea de la planta.

#### 6.5 CORROSION. CONTENIDO DE HIERRO

Durante diversas etapas del proceso, éste puede verse sometido a diferentes condiciones corrosivas, debidas principalmente a fallas en la operación.

Las fuentes de corrosión son esencialmente la presencia de agua, conjuntamente con enfriamientos del proceso en la zona de gases, y la variación de la concentración y/o temperatura del ácido en los sistemas de absorción, secado y enfriamiento. La bibliografía ilustra profusamente los diferentes metales y aleaciones empleadas en los equipos de plantas de ácido sulfúrico (37, 38, 39), así como la variación de la velocidad de corrosión con respecto a la temperatura y concentración de ácido en la corriente.

La corrosión ocasionada por la formación de puntos corrosivos en la zona de gases suele atacar la tubería de gases calientes y los equipos de enfriamiento; en estos últimos, la mayor presión del lado del agua o vapor, según sea el caso, hará que se tenga fuga de la línea de servicio a la línea de proceso.

En los sistemas de secado y absorción, la corrosión se detecta por la presencia de hierro -metal presente en los equipos de proceso empleados en la planta (37, 38, 39)- por lo

que es necesario determinar el contenido de hierro en las corrientes de ácido que entren y salgan de los equipos involucrados en estos sistemas, a fin de realizar un balance de la cantidad de hierro solubilizado y por ende del ataque al equipo. En condiciones normales de operación esta determinación deberá realizarse una vez por semana; en condiciones anormales, ésta deberá realizarse una vez por día.

En los sistemas de enfriamiento de ácido, la corrosión se detecta por disminución del pH del agua de enfriamiento. Al igual que en los sistemas de secado y absorción, deberá realizarse un balance de hierro en los equipos involucrados, asumiendo la misma periodicidad.

7

CONTROL QUIMICO DE PRODUCTO Y EFLUENTES

El proceso de producción del ácido sulfúrico tiene prácticamente tres salidas de materiales continuas, descontando la humedad en el azufre desalojado en las fosas de fusión de azufre, de las cuales dos son corrientes de desecho y la tercera es la del producto; adicionalmente existe una salida discontinua, la cual se presenta durante el cribado del catalizador del convertidor y se puede considerar de desecho. Las consideraciones generales de control químico para estas corrientes se presentan a continuación.

## 7.1 PRODUCTO: ACIDO SULFURICO

El control químico del ácido sulfúrico se empieza a ejercer desde el control químico del azufre y del agua de proceso, de tal manera que salvo el control de su concentración, los contaminantes presentes en el ácido; excepto los productos volátiles del catalizador y de corrosión en equipos y tuberías, se encuentran sujetos a la calidad del azufre y del agua de proceso. Normalmente el ácido sulfúrico obtenido por el proceso de contacto, a partir de azufre, es aplicable a la industria de los fertilizantes, sin mayor trámite que el control de su concentración; sin embargo, dependiendo del tipo de industria que requiera

el ácido, será la calidad específica deseada, en cuyo caso deberá decidirse, mediante cuestiones técnicas y económicas, si los parámetros críticos se eliminan del azufre o del ácido. Una vez que se defina si es menester verificar el contenido de algún contaminante específico además de la concentración del ácido, el control deberá efectuarse una vez al día.

Es conveniente indicar que cualquier contaminante que se encuentra en azufre y pase totalmente al ácido, su concentración se verá disminuida de éste por un factor de 0.33; es decir un contaminante 0.1 % en azufre será 0.03% en ácido sulfúrico. Para impurezas en agua este factor es 0.18, por lo que un contaminante 0.1% en agua será 0.018% en ácido sulfúrico.

A modo de ilustración sobre especificaciones de calidad para ácido sulfúrico; en el apéndice se presentan las características de calidad que debe cumplir el ácido sulfúrico, según la norma de calidad de una empresa productora de fertilizantes (41). En esta norma de calidad se indican dos tipos de ácido; el tipo 1, con tres grados de calidad; reactivo analítico; A; técnico; B y electrolito, C. El tipo 2 con un solo grado de calidad; comercial.

El ácido elaborado por el proceso DC - DA es del tipo 1-B.

## 7.2 EFLUENTES

### 7.2.1 Desechos de filtración

Los desechos de filtración que se obtienen en una planta

de ácido sulfúrico provienen de dos equipos, filtro de azufre y filtro de gases calientes; en tanto los desechos del segundo se componen exclusivamente de cenizas, en los del primero, la torta que se obtiene en la filtración incluye, además de cenizas, compuestos de calcio y azufre. En términos generales, ambos desechos deben ser enviados a sitios adecuados para desechos sólidos no peligrosos, según lo indiquen las autoridades del lugar donde se encuentre ubicada la planta. Sin embargo, es conveniente indicar que los residuos provenientes del filtro de azufre pueden tener carácter ácido o básico, según que la acidez del azufre haya sido o no neutralizada.

Es importante establecer que la torta obtenida durante la filtración contiene un alto porcentaje de azufre (aproximadamente 60%), por lo que puede ser conveniente, dependiendo de la capacidad de la planta de ácido, estudiar su recuperación.

### 7.2.2 Polvos de catalizador

Durante el cribado del catalizador de los lechos del convertidor se generan finos, los cuales deben ser enviados al fabricante del catalizador para recuperar el elemento activo ( $V_2O_5$ ). En el caso del catalizador del primer lecho, el contenido de cenizas diluye el porcentaje de  $V_2O_5$  en el material que pasa la criba respectiva, por lo que es conveniente determinar, en este caso, el contenido de  $V_2O_5$  a fin de establecer la conveniencia de recuperar el  $V_2O_5$  en los finos de este lecho.

### 7.2.3 Gases a la atmósfera

La corriente gaseosa que sale de la torre de absorción final presenta los siguientes componentes:  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$ , todos en fase gaseosa; los tres últimos son considerados contaminantes.

En condiciones de operación normal el contenido de  $SO_2$  en la corriente gaseosa se encuentra dentro de los límites tolerables y ya debe haber sido determinado durante el control de proceso y cálculo de la conversión global; por lo tanto no representa problema de contaminación, en el mismo caso se encuentra el  $SO_3$ . El  $H_2SO_4$  debe ser separado antes de que la corriente sea enviada a la atmósfera, esto se logra mediante el filtro eliminador de nieblas ácidas. La determinación de niebla ácida deberá realizarse a petición del jefe de la planta.

En caso de alta emisión de  $SO_2$ , detectable por su peculiar olor, y/o  $SO_3$ , detectable por la "pluma" blanca en la chimenea, la solución deberá ubicarse en la operación de la planta.

Deben tenerse muy presentes los límites de emisión de  $SO_2$  y de niebla ácida ( $H_2SO_4 + SO_3$ ), 0.20% y 0.008% (12) respectivamente, ya que cuando estos valores sean continuamente rebasados deberán buscarse alternativas para la solución de estas condiciones anómalas.

En el caso de las nieblas ácidas, deberá buscarse un eliminador de nieblas más eficiente o inclusive deberá colocarse un precipitador electrostático, ya que la irrigación con álcalis no se ha encontrado satisfactoria (19).

En el caso del  $\text{SO}_2$  existen diversos sistemas de control, los cuales básicamente caen dentro de los siguientes rubros: conversión y absorción adicionales; absorción con disoluciones alcalis específicas ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); o adsorción con mallas moleculares o carbón activado.

En el caso de la necesidad de un sistema adicional de control, éste se encuentra en función de los niveles de emisión que deban alcanzarse, así como de su costo.

## CONTROL QUIMICO DEL SISTEMA DE TRATAMIENTO DE AGUAS

El sistema de tratamiento de aguas es una planta alterna a la de ácido sulfúrico y representa a través de su correcto funcionamiento, la disponibilidad del agua, en calidades y cantidades adecuadas, tanto en el enfriamiento de corrientes de proceso como en la generación de vapor y en la dilución de ácido sulfúrico.

El diseño de un sistema de tratamiento de aguas está íntimamente ligado a la calidad del agua disponible, así como a las condiciones de diseño de operación del proceso y a las preferencias del diseñador.

Para ilustrar el control químico del sistema de tratamiento de aguas se presenta en el apéndice el diagrama de bloques y el balance de materiales respectivo, para una planta de  $H_2SO_4$  98.5% con una producción de 1000 t/d  $H_2SO_4$  100%. La calidad del agua empleada corresponde a una fuente del estado de Michoacán.

El sistema de tratamiento se clasifica en tres partes: recepción, desmineralización y enfriamiento.

### 8.1 RECEPCION DE AGUA

El agua cruda que se utiliza en la planta de tratamiento, puede ser almacenada en cisternas o enviada directamente a pretratamiento.



Entre las principales impurezas del agua se encuentran el calcio, magnesio, sódico, bicarbonatos, sulfatos, cloruros, sílice, turbiedad, color, materia orgánica, poblaciones microbiológicas, dióxido de carbono libre, grasas y aceites.

Los parámetros de control en el agua cruda son el calcio, magnesio, alcalinidad, pH, conductividad, sílice, turbiedad y color, debiéndose determinar cuando menos una vez al mes, garantizándose en esta forma la continuidad en la calidad del agua. Cuando no exista esta continuidad, la periodicidad del análisis deberá reducirse a fin de realizar los ajustes necesarios en la planta de tratamiento.

Durante el pretratamiento se abaten la turbiedad y el color (100 y 15 UTJ, respectivamente) y se controlan los microorganismos. La turbiedad, ocasionada por los sólidos suspendidos, y los microorganismos ocasionan depósitos en tuberías y equipos de proceso, además de ocluir las vías de paso en los sistemas de intercambio iónico; en tanto que el color, ocasionado por la materia orgánica presente, es el causante de espuma, proliferación de microorganismos y disminución de eficiencia en los sistemas de intercambio iónico por recubrimiento de las perletas de resina.

El pretratamiento consta de dos cloraciones con una etapa de coagulación y floculación intercalada; luego de la segunda cloración se encuentra una etapa de filtración.

Durante la cloración I se agrega cloro gaseoso al agua,

obteniéndose en disolución el ácido hipocloroso, el ión hipoclorito y el ácido clorhídrico, siendo el primero el que proporciona las propiedades oxidantes y desinfectantes del cloro (el hipoclorito también tiene estas propiedades, sin embargo son marcadamente inferiores). La zona de predominio del ácido hipocloroso se encuentra a pH's menores de 7.5. La suma de ácido hipocloroso e ión hipoclorito se denomina cloro libre residual (CLR).

Durante la cloración I se reduce el color del agua por destrucción de la materia orgánica; el parámetro de control a la salida de esta cloración es el CLR, cuyo valor debe ser de 1 ppm y debe analizarse una vez por día.

En la coagulación y floculación se elimina la turbiedad ocasionada por sólidos suspendidos, para lo cual se agrega  $Al_2(SO_4)_3$ , el cual tiene propiedades coagulantes y no altera el pH del agua (45); como agente floculante se agrega un polímero sintético de alto peso molecular. Los parámetros de control luego de la coagulación y floculación son el color y la turbiedad, cuyos valores deben ser de 5 y 10 UTJ, respectivamente. La frecuencia de análisis es de una vez por turno para ambos parámetros.

En la cloración II se elimina el color generado por la adición del floculante y se deja un pequeño exceso para controlar el crecimiento de microorganismos, sin embargo éste no debe ser muy alto debido a que daña al filtro de carbón activado

que se encuentra posteriormente. El parámetro de control es el CLR, cuyo valor debe ser de 1 ppm y su frecuencia de análisis de una vez por día.

Las adiciones de cloro, coagulante y floculante se realizan en base a pruebas de laboratorio o de recomendaciones de proveedores.

La etapa final del pretratamiento es la filtración en filtros de arena en donde se elimina la turbiedad, cuyo valor debe ser cero. Los parámetros de control a la salida del filtro son la turbiedad y el color (también debe ser cero) y la frecuencia de análisis es de una vez por turno.

El agua que sale del pretratamiento se divide en dos corrientes, mandándose una a la sección de desmineralización y la otra a la sección de enfriamiento.

## 8.2 SECCION DE DESMINERALIZACION

El agua que se recibe en la sección de desmineralización (45% del flujo original), recibe un tratamiento externo y uno interno. Durante el tratamiento externo, se retira 13% del flujo del agua enviándose 10.6% a dilución de ácido sulfúrico y 2.4% a la sección de enfriamiento, el resto continúa y se destina a la generación de vapor.

La finalidad del tratamiento externo es eliminar los cationes y aniones, a fin de contar, en el caso de agua de dilu-

ción de ácido, con una materia prima libre de contaminantes, y en el caso de generación de vapor, de evitar la corrosión, la formación de incrustaciones y posibles sobrecalentamientos por éstas últimas, lo cual desembocaría en rupturas de equipos y/o en deficientes transferencias de calor, afectando esto último en el desarrollo directo del proceso.

Las calidades requeridas del agua para dilución de ácido y para alimentación a calderas se presentan en las tablas 11 y 12 (en el rango de 31.7 - 42.2 kg/cm<sup>2</sup>), respectivamente.

PARAMETRO	LIMITE MAX, ppm
Dureza total	500
Fe	80
Cl	11

Tabla 11 .- Calidad esperada para el agua de dilución de ácido sulfúrico.

Fuente: El autor.

PRESION, kg/cm <sup>2</sup>	Fe, ppm	Cu, ppm	DUREZA TOTAL, ppm CaCO <sub>3</sub>	pH a 25 °C
0 - 21.1	0.10	0.05	0.30	7.5 - 10.0
21.2 - 31.6	0.05	0.025	0.30	7.5 - 10.0
31.7 - 42.2 (a)	0.03	0.02	0.20	7.5 - 10.0
42.3 - 52.7	0.025	0.02	0.20	7.5 - 10.0
52.8 - 63.3	0.02	0.015	0.10	7.5 - 10.0
63.4 - 70.3	0.02	0.015	0.05	8.5 - 9.5
70.4 - 105.5	0.01	0.01	no detectable	9.0 - 9.6

(a) El valor de sílice es de 0 - 0.1 ppm SiO<sub>2</sub>

Tabla 12 .- Límites sugeridos para el agua de alimentación a calderas.

Fuente: American Society of Mechanical Engineers.

El tratamiento externo cuenta con dos etapas de intercambio iónico, en la primera se aplica una filtración a través de carbón activado, para eliminar el CLR residual ya que oxida las resinas de intercambio iónico; y sigue un intercambio con resina de catión fuerte y otro con resina de anión débil; el objetivo básico es eliminar iones Ca y Mg, formadores de incrustaciones, e iones cloruro, causantes de corrosión.

Parte del flujo que sale de la resina de anión débil (2.4%) se envía a la sección de enfriamiento como agua de bajos cloruros.

La segunda etapa de intercambio comprende una desgasificación, un intercambio con resina de anión fuerte y un intercambio con lecho mixto (resinas de catión y anión fuertes). Antes de entrar al lecho mixto, 10.8% de flujo se envía como agua de dilución de ácido; el agua que sale del lecho mixto se envía a generación de vapor.

Los parámetros de control de las etapas anteriores son los siguientes:

- Filtración por carbón activado.- Los parámetros de control en esta etapa son el color, la turbiedad y el cloro libre residual; los valores esperados son cero para los dos primeros y 0.1 ppm de CLR. La frecuencia de determinación es de una vez cada hora.
- Intercambio iónico por catión fuerte.- Se emplean resinas ciclo hidrógeno y los parámetros de control a la salida de esta

etapa son dureza total (Ca y Mg), pH y acidez mineral libre. El valor de la dureza debe ser cero. Se recomienda que los dos últimos parámetros se determinen una vez por hora y el primero una vez cada dos horas.

- Intercambio iónico por anión débil.- Se emplean resinas ciclo hidróxido y los parámetros de control a la salida de esta etapa son los cloruros, sulfatos y conductividad. Los límites de control son de 2 y 10 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ ) máximo, para cloruros y sulfatos respectivamente, en tanto que la conductividad debe encontrarse entre 10 y 20  $\mu\text{s}/\text{cm}$ . Es conveniente que la determinación de estos parámetros se realice una vez cada hora.
- Desgasificación.- Elimina el  $\text{CO}_2$  que ocasiona problemas de precipitación e incrustaciones, ocasionados por la evaporación del agua. Reduce la carga de aniones que se alimenta a las resinas respectivas; el medio empleado es aire.
- Intercambio iónico por anión fuerte.- En esta etapa se emplean resinas ciclo hidróxido y se intercambian sílice y  $\text{CO}_2$ ; los parámetros de control son conductividad, sílice y  $\text{CO}_2$ , los dos primeros una vez cada dos horas y el tercero una vez cada cuatro horas. Los valores de sílice y  $\text{CO}_2$  deben ser 0.5 ppm máximo y cero respectivamente en tanto que la conductividad debe estar entre 1 y 2  $\mu\text{s}/\text{cm}$ .
- Intercambio iónico con lecho mixto.- Luego de esta etapa el contenido de sólidos disueltos debe ser cero; los parámetros de control son la conductividad y el sílice, ambos con una

frecuencia de determinación de una vez cada cuatro horas. El agua que sale de esta etapa es agua de alimentación a caldera y se somete a un tratamiento interno.

En el agua de alimentación a caldera, independientemente del tipo y extensión del tratamiento externo, puede haber contaminantes capaces de causar incrustaciones, corrosión y arrastres hacia el vapor. La continua evaporación del agua incrementa la concentración de estos contaminantes, con lo cual se acentua la posibilidad de que se presenten problemas. Los objetivos del tratamiento interno son evitar la formación de incrustaciones, reducir la corrosión y evitar el arrastre de agua de la caldera hacia el vapor. En la tabla 13 se presentan las recomendaciones para el agua de caldera.

PRESIÓN kg/cm <sup>2</sup>	SiO <sub>2</sub> , ppm	HIDROXIDOS, ppm CaCO <sub>3</sub>	SOLIDOS DISUELTOS TOTALES, ppm
10.5	100	300 - 400	4000
21.1	50	250 - 300	3500
42.2	30	150 - 200	3000
63.3	10	120 - 150	2000
84.4	5	100 - 120	500
105.5	3	80 - 100	250

Tabla 13.- Límites de control para agua de caldera.

Fuente: American Boiler Manufacturer Association.

La formación de incrustaciones, ocasionadas por la presencia de sodio, sílice o productos de corrosión, se puede controlar por reacción química (agentes quelantes) o por alteración de la acción de las impurezas (productos orgánicos de origen natural, polímeros y secuestrantes).

La corrosión, ocasionada esencialmente por el oxígeno disuelto, puede controlarse por medio de aereación con vapor y adición de productos químicos, entre los que se encuentran el sulfito de sodio o la hidrazina. Los productos de reacción de ésta última son gases, por lo que se prefiere su uso en calderas de media presión.

La corrosión también puede presentarse por ataque cáustico, ocasionado por alta presión y concentración de hidróxido en el agua de caldera, para lo cual se emplean programas de tratamiento, entre los que se pueden contar el de fosfato-pH coordinado, el control congruente y el tratamiento volátil. Otra fuente de corrosión se encuentra a la salida de la caldera, al condensarse el vapor y combinarse con el  $\text{CO}_2$ , formando ácido carbónico; el control de este tipo de corrosión se puede lograr por inhibidores neutralizantes o por aminas filmicas.

El arrastre de agua hacia el vapor y la espumación se presentan por contaminación de sólidos disueltos en el agua de caldera, ya que estos elevan la tensión superficial del agua, la cual al vaporizarse lo hace en forma violenta. Los sólidos arrastrados de esta manera se incrustan en las zonas calientes,



ocasionando sobrecalentamientos y deficientes transferencias de calor. La sílice ocasiona especiales problemas de arrastre ya que se comporta como gas a altas temperaturas y presiones, comportandose como sólido al disminuir éstas.

En forma general, la presencia de sólidos disueltos y las deficiencias de los tratamientos externo e interno en el agua de alimentación a caldera ocasiona que se tengan problemas de transferencia de calor por incrustaciones, y de operación, por arrastres y picaduras; ambos problemas tienen especial significancia en la producción del ácido. Transferencias de calor ineeficientes ocasionan alteraciones en las temperaturas de las corrientes gaseosas; lo que provoca que la conversión de  $SO_2$  a  $SO_3$  sufra alteraciones; los problemas de operación, además de incluir las incrustaciones en la turbina que ocasionan desbalances en ésta, comprenden las perforaciones de tubería por corrosión, ocasionando que la corriente de mayor presión, la de agua o vapor, según sea el lugar donde se localice, pase a la corriente de proceso, en donde al condensarse provocará fenómenos de corrosión en tuberías e inclusive reblandecimiento del catalizador.

### 8.3 SECCION DE ENFRIAMIENTO

El agua de reposición que se utiliza en esta sección proviene de 3 efluentes; 2% proviene de la sección de desmineraliza-

ción, 26% recibe un tratamiento de suavización y 72% es agua cruda proveniente de la filtración atmosférica. La resultante de estos 3 efluentes se envía a la torre de enfriamiento, en donde repone las pérdidas por evaporación arrastre y purga. Además del tratamiento externo también se aplica uno interno tendiente a preservar la operación.

El agua que se envía a suavizar se pone en contacto con una resina de catión de ciclo sodio, en donde intercambia iones sodio por calcio y magnesio, aprovechándose que el sodio forma compuestos muy solubles, con lo que se evita la formación de incrustaciones.

Los parámetros de control a la salida de la resina suavizadora son el calcio y la dureza total y deben verificarse cada dos horas a la salida del suavizador, siendo sus valores esperados menores de 5 ppm.

Debido a la evaporación constante del agua, las impurezas se van concentrando, por lo que es necesario purgar periódicamente el sistema. Para detectar la necesidad de purga, se determinan los ciclos de concentración a los cuales se encuentra trabajando la torre; el parámetro de control para determinar los ciclos de concentración es el sílice, aunque también pueden utilizarse los cloruros. La forma de determinar los ciclos es dividiendo la concentración del parámetro de control en el agua de recirculación entre la concentración del parámetro de control en el agua de enfriamiento. El valor seleccionado para

un sistema con una calidad de agua semejante a la que entra a la torre de enfriamiento de este sistema es de 4, y debe determinarse una vez por turno.

Durante el tratamiento interno los objetivos que se persiguen son evitar la presencia de corrosión, incrustamiento y ensuciamiento de líneas. Actualmente la corrosión se contrarresta por medio de películas protectoras a base de formulaciones de fosfonatos y zinc, aunque también se previene evitando altas concentraciones de cloruros. Los problemas de incrustaciones se están atacando con el uso de agentes antiincrustantes, los cuales actúan secuestrando los iones que forman incrustaciones (calcio y magnesio) o deformando el hábito cristalino de las incrustaciones. Normalmente, tanto los productos anticorrosivos como antiincrustantes son dosificados en base a recomendaciones de los proveedores.

El comportamiento corrosivo o incrustante del agua se puede determinar por el empleo de índices, como el de Langelier (47) o el de Ryznar (46), siendo este último el más representativo.

Los problemas de ensuciamiento suelen presentarse por productos de corrosión, por masas microbianas o por arenas introducidas por el viento en la torre de enfriamiento. El problema más común es por masas microbianas, y puede ser tratado por agentes biocidas (a base de cloro) o no oxidantes (sales de cobre, sales cuaternarias de amonio). Lo más frecuente es emplear condiciones de ambos tipos de biocidas, a fin de evitar que los

microorganismos desarrollen resistencia. De los biocidas oxidantes, el más común es el cloro y se adiciona en forma continua manteniendo residuales de cloro libre de 1 ppm, en tanto que los biocidas no oxidantes se aplican en forma de choques periódicos y es común que se empleen alternadamente dos biocidas no oxidantes.

En forma general se puede decir que los problemas de incrustaciones afectan la transferencia de calor; y en el caso del agua de enfriamiento, afectan directamente a la temperatura de los ácidos de absorción intermedia final, secado, y producto, con lo cual las absorciones son ineficientes por alta temperatura del ácido lo que ocasiona que aumente su presión de vapor y se emitan vapores ácidos.

Los problemas de corrosión ocasionan picaduras, detectadas por disminución del pH del agua que retorna directamente a la torre de enfriamiento, con la consecuente fuga de ácido y la disminución de la productividad cuando se requieran reparar las picaduras.

Los problemas de taponamiento de línea repercuten en los coeficientes de transferencia de calor ocasionando lo anteriormente comentado.

Como conclusión de este capítulo se tiene que los problemas tenidos en la planta de tratamiento de aguas repercuten incrementando las emisiones contaminantes de la planta de ácido sulfúrico, o disminuyendo su productividad.

## CONCLUSIONES

El conocimiento básico de un proceso de producción, sus condiciones de diseño y las características de las materias primas a emplear, proporcionan la factibilidad de establecer un plan de control, a fin de mantener al proceso dentro de las condiciones o estándares deseados.

La elaboración de trabajos del tipo del presente, además de establecer un plan de control de parámetros químicos que afectan la producción, funciona como material inductivo para personal de nuevo ingreso a planta, y completa junto con los manuales de operación y de mantenimiento, una trilogía de manuales que debe ser básica para el personal que labore en plantas de ácido sulfúrico.

Como conclusiones al presente trabajo se pueden indicar las siguientes:

- 1.- De acuerdo a la tendencia mundial de producción de ácido sulfúrico, los países de América Latina parecen estar destinados a convertirse en maquiladores de ácido sin que éste, que antaño era considerado un indicador del estado de industrialización de los países, ayude realmente a industrializarlos. En México esto parece no cumplirse, ya que gran porcentaje del ácido fabricado se encuentra destinado para consumo interno, principalmente en la elaboración de ferti-

lizantes.

2.- El proceso de producción de ácido sulfúrico, cualquiera que sea el tipo seleccionado, debe mantener su operación bajo las siguientes consignas:

- a) Máxima eficiencia de producción de ácido, esto es máxima cantidad de ácido producido por unidad másica de azufre introducido al proceso (teóricamente, 3.0588 kg  $H_2SO_4$  100% por 1 kg de azufre introducido al proceso).
- b) Mínima emisión de contaminantes al medio ambiente; los que mayores dificultades y molestias representan una vez que han salido de la planta son gases, como el dióxido y trióxido de azufre, y el ácido sulfúrico, emitido en forma de niebla; son un indicador fiel de la buena o mala operación de la planta.
- c) Máxima recuperación del calor generado; esto ocasiona la posibilidad de generar vapor para ser empleado como fluido motriz en la planta de ácido, e inclusive de convertir una planta de ácido sulfúrico en generadora neta de vapor, sin perder de vista que el objetivo principal de la planta es producir ácido.
- d) Mínimo de condiciones corrosivas en la planta; esto al igual que las emisiones de contaminantes gaseosos, es un indicador de las condiciones de operación, además de que repercute directamente en la vida útil de la planta.

3.- De los procesos que pueden utilizarse para la fabricación

de ácido sulfúrico, así como sus diversas alternativas, los de contacto y entre ellos los de absorción intermedia cumplen en gran medida con las dos primeras consignas indicadas en la conclusión anterior, cuando la operación es adecuada, esta buena operación redunda en el cumplimiento de la consigna d). La consigna c) depende en gran medida del diseño de la planta.

- 4.- La estabilidad y continuidad de la operación de una planta de ácido sulfúrico de doble contacto - doble absorción, depende en gran medida de la calidad de las materias primas, siendo el azufre la más importante de ellas.

Las impurezas del azufre que más alteran la continuidad de la operación son las que adquiere por una mala manipulación durante su traslado hasta la planta de ácido sulfúrico.

- 5.- El establecimiento de los parámetros químicos de control en una planta de ácido sulfúrico de doble contacto - doble absorción, a partir de azufre, no solucionará los problemas que representa un azufre de mala calidad, sin embargo, permite prever los problemas, dando pauta a seleccionar la solución adecuada.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Vollrath, H., Handbook of Applied Chemistry. Hemisphere Publishing Corporation. Mc. Graw Hill, 1983.
- 2.- World sulphur and Sulfuric Acid Statistics 1983., Statistical Supplement., The British Sulphur Corporation's Database, 1985.
- 3.- Garduño, A., Anzo, J.L., Montoya, F., Situación Actual y Perspectivas del Azufre a Nivel Mundial, ADIFAL, México D.F., 1985.
- 4.- Duecker, W. W., West, J.R., The Manufacture of Sulfuric Acid., American Chemical Society Monograph Series., Huntington, N. Y. 1959.
- 5.- Fertimex, Instrucciones de Servicio Preliminares para la planta de Acido Sulfúrico 82, QRO. Lurgi, 1982.
- 6.- Greek, B. F., Recovery Slows for Large-volume Acids., Chemical & Engin. News, Vol. 62, No. 24, Jun 1984.
- 7.- Process Technologies for Phosphate Fertilizers., No. 8. United Nations Industrial Development Organization, New York, 1978.
- 8.- Pryor, W. A., Mechanisms of Sulfur Reactions., Mc. Graw Hill Series in Advanced Chemistry., Mc. Graw Hill 1962.
- 9.- Sulphur, an Essential to Industry and Agriculture., Texas Gulf Sulphur Co., New York, 1942.



- 10.- Smith, J.M., Van Ness, H. C., Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics., 3<sup>th</sup> ed., Mc. Graw Hill Kogakusha, LTD, 1975.
- 11.- The Sulphur Data Book., Compiled by the Technical Staff., Freeport Sulphur Co., Mc. Graw Hill Co., Inc. 1954.
- 12.- Hernández, M. Contaminación Atmosférica durante la Fabricación de Acido Sulfúrico. Cuadernos de Difusión Técnica. Fertimex, 1980.
- 13.- Levenspiel, O., Chemical Reaction Engineering, 2<sup>sd</sup> ed. John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. 1972.
- 14.- Carreto, O. C., Estudio Preliminar Experimental de un Equipo Generador de Bióxido de Azufre para la Activación de un Catalizador a Base de  $V_2O_5$ . Tesis Profesional, 1974.
- 15.- Appl, M. & Neth, N., Problems and Advances in the Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide. Basf Aktiengesellschaft, Ludwingshafen/Rh., West Germany, 1981.
- 16.- Weychert, S. & Urbanek, A., Kinetic Equations for the Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide. International Chemical Engineering, Vol. 9, No. 3, Jul, 1969.
- 17.- Calderbank, P. H., Contact-process Converter Design, Chemical Engineering Progress, Vol. 49, No. 11, Nov, 1953.
- 18.- Kirk-Othmer. Encyclopedia of Chemical Technology. 2<sup>sd</sup> Ed. Interscience Publishers. Vol. 19, 1969 .
- 19.- Chemical Reaction as a Means of Separation Sulfur Removal. Marcel Dekke Inc., ed., 1977.

- 20.- C- 116-053 Sulfuric Acid Catalyst Operating Instructions., Technical Bulletin., Catalysts and Chemicals Inc. U.S.A.
- 21.- Lozano, C.G., Comunicación Personal. Dirección de Operación. Fertilizantes Mexicanos, S.A.
- 22.- Chemistry and Physics., Interscience Publishers., Ed. by Beat Meyer., 1965.
- 23.- Azufre - Especificaciones de Calidad. 2/010401/2 Manual de Procedimientos. Fertilizantes Mexicanos, S.A., 1983.
- 24.- Axelrad, B.A. & Nelson, L.A., High - Rate Sulfur Melter., Industrial and Engineering Chemistry., Vol. 42, No. 11, 1950.
- 25.- Donovan, J.R. & Barnett, B.J., Filtration of Molten Sulfur., Industrial and Engineering Chemistry., Vol. 51, No. 2, Feb. 1959.
- 26.- Bacon, R.F. & Fanelli, R., Purification of Sulfur., Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 34, No. 9, 1942.
- 27.- Correa, J.R., Comunicación Personal. Asistencia Técnica. Cat - Mex.
- 28.- Navarro, R.A., Comunicación Personal. Dirección de Planeación. Fertilizantes Mexicanos, S.A.
- 29.- Hyne, J.B., Don't Produce Carsul. Hydrocarbon Processing, Sep. 1982.
- 30.- Donovan, J.R., Smith, R.M. & Palermo, J.S., The Role of Catalyst Engineering in Sulfuric Acid Plant Operations. The British Sulfur Corporation Limited, 1977.

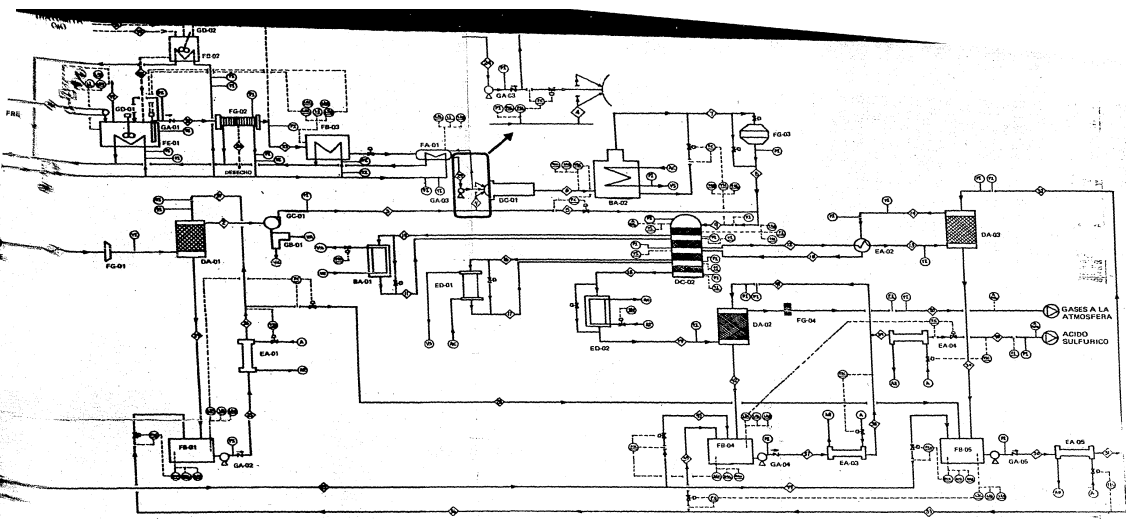
- 31.- Dixon, J.K. & Longfield, J.E., Oxidation of Ammonia, Ammonia and Methane, Carbon Monoxide and Sulfur Dioxide. American Cyanamid Company, Stamford Connecticut.
- 32.- Catalizador para Plantas de Acido Sulfúrico por el Procedimiento de Contacto. Industrias Químicas de México, S.A.
- 33.- Sulphuric Acid Plant Catalysts. Shaping up for the Future. ISC Chemicals LTD.
- 34.- Fertilizer Acids. The British Sulfur Corporation's. Third International Conference on Fertilizers, London, 1981.
- 35.- C-116-076 Product Bulletin. C-116 Sulfuric Acid Catalysts. Catalysts and Chemicals Inc. U.S.A.
- 36.- Catalizador de Pentóxido de Vanadio - Especificaciones de Calidad. 2/030501/1 Manual de Procedimientos. Fertilizantes Mexicanos, S.A. 1983.
- 37.- Mc. Dowell, D.W., Handling Mineral Acids., Chemical Engineering, Nov.11, 1974.
- 38.- Mc. Dowell, D.W., Sulfuric Acid Plants - Materials of Construction., Chemical Engineering Progress, Vol.71, No. 3, Mar. 1975.
- 39.- Fontana, M.S. & Greene, N.D., Corrosion Engineering. Second edition., Mc. Graw Hill International Book Company, 1984.
- 40.- Sagües, A.A. & Davis, B.M., Monitoring Corrosion through Metal Levels of Streams. Hydrocarbon Processing, Ene. 1982.
- 41.- Acido Sulfúrico - Especificaciones de Calidad. 2/020601/1

Manual de Procedimientos.Fertilizantes Mexicanos, S.A.  
1983.

- 42.- Fasullo, O.T., Sulfuric Acid, Use and Handling. Mc. Graw Hill Book Co. 1965.
- 43.- Riedel, R.W. & Warner, R.E., Alternatives in Sulfuric Acid Plant Design. Basado en trabajo presentado en el 69 th Annual Meeting of American Institute of Chemical Engineers., Chicago Illinois, U.S.A., 1976.
- 44.- Perry, R.H. & Chilton, C.H., Chemical Engineer's Handbook, 5 th edition. 1973.
- 45.- Powell, S.T., Water Conditioning for Industry, 1 st edition. Mc. Graw Hill Book Co. 1954.
- 46.- Sussman, S., Factor on water Use in Cooling Towers., Hydrocarbon Processing, Jul. 1975.
- 47.- Kunz, R.G., Yen, A.F. & Hess, T.C., Cooling - Water Calculations., Chemical Engineering, Ago. 1, 1977.
- 48.- Betz., Handbook of Industrial Water Conditioning. 6 th edition, Laboratories, Inc. Philadelphia 24, PA. 1962.
- 49.- Drew., Principles of Industrial Water Treatment. 2 sd edition., Drew Chemical Corporation, New Jersey, U.S.A. 1978.
- 50.- Mc. Coy, J.W., The Chemical Treatment of Cooling Water. Chemical Publishing Company, New York, U.S.A. 1974.
- 51.- Freedman, L., Boiler Treatment for High Purity Feed Water. Hydrocarbon Processing, Ene. 1983.
- 52.- Cowan, J.C. & Weintritt, D.J., Water - Formed Scale Deposits. Gulf Publishing Co. U.S.A. 1976.

- 53.- Spiegler, K.S., Salt - Water Purification. 2<sup>nd</sup> edition, Plenum Press. 1977.
- 54.- Applebaum, S.B., Desmineralization by Ion Exchange. Academic Press, New York, U.S.A. 1968.
- 55.- Kemmer, F.N. & Mc. Callion, J., The Nalco Water Handbook. Nalco Chemical Company, Mc. Graw Hill Book Company. 1979.

## A P E N D I C E



FG-01 Fosa de lodos

FG-02 Filtro de aire

GA-01 Bomba de muestra, fundido

GD-01 Agitador de base de lodos

FG-03 Tanque de bombas de ácido de acetilo

FG-04 Tanque de principio

EG-02 Agitador de tanque de principio

GA-02 Bomba de ácido de acetilo

FG-05 Filtro de acidez

FG-06 Tanque de almacenamiento de ácido borado

GC-01 Turbinas agitador

GC-02 Turbinas de almacenamiento

SA-01 Soleraconductor

GA-03 Esfuma de ácido de muestra

GA-04 Bomba de acidez a horno

FA-01 Tanque intermedio de acidez

DC-01 Motor de combustión

ED-01 Evaporador

ED-02 Economizador

SA-02 Calentador de recuperación

DC-02 Convertidor variable

FG-03 Filtro de gases sulfurosos

DA-02 Torre de ácido de absorción final

FB-04 Tanque de bombeo de ácido de absorción final

FG-04 Filtro distribuidor de acidez

EA-02 Intercambiador de calor

DA-04 Bomba de ácido de absorción final

EA-03 Enfriador de ácido de absorción final

DA-03 Torre de ácido de absorción intermedia

EA-04 Enfriador de principio

FB-05 Tanque de ácido de absorción intermedia

GA-05 Bomba de ácido de absorción intermedia

EA-05 Enfriador de ácido de absorción intermedia

EA-06

NOTAS:

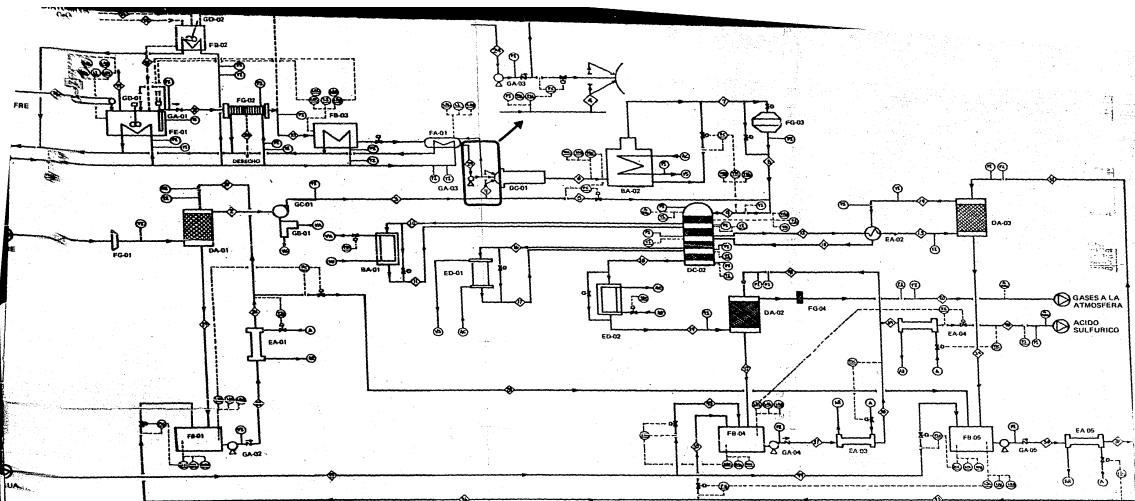
----- Línea auxiliar

----- Agua de enfriamiento

AA Bomba de agua de enfriamiento

AT Agua tratada

GC



FE-01 Fosa de flujos  
 FG-01 Filtro de aire  
 CA-01 Bomba de aspiración  
 GC-01 Agitador de fondo de tanque  
 FB-01 Tanque de tratamiento de ácido de succato  
 FE-02 Tanque de precipitación  
 GC-02 Agitador de tanque de precipitación  
 CA-02 Bomba de ácido de succato

FG-02 Filtro de aceite  
 FB-02 Tanque de almacenamiento de aceite fundido  
 GC-02 Turbinas agitadoras  
 FB-03 Tanque de almacenamiento  
 SA-01 Solenoides  
 EA-01 Enfriador de ácido de succato  
 CA-03 Bomba de ácido a horno

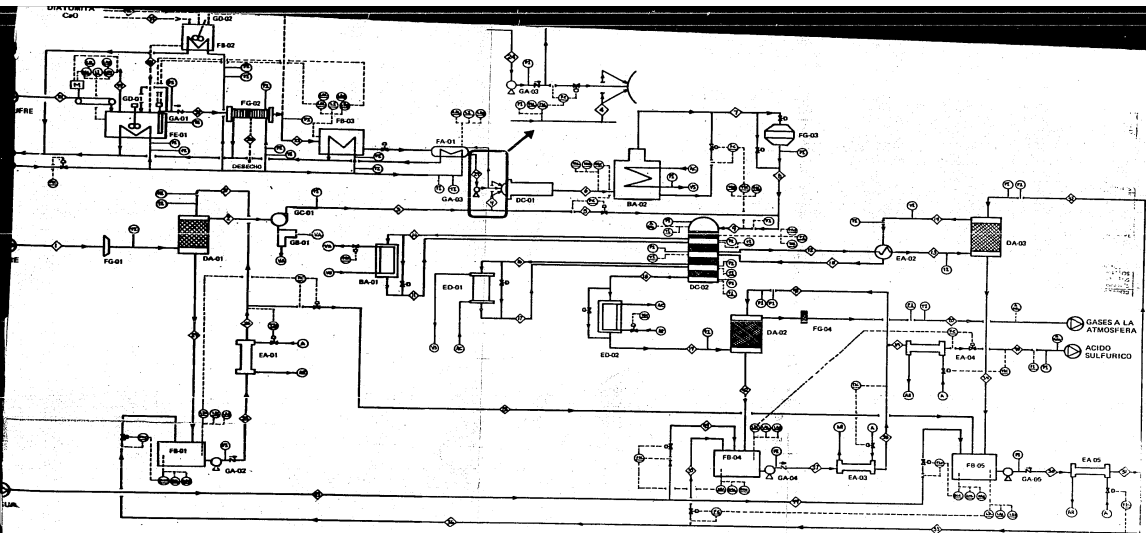
FA-01 Tanque intermedio de ácido  
 DC-01 Motor de combustión  
 ED-01 Espesador  
 ED-02 Espesador  
 CA-04 Calentador de recuperación  
 CC-02 Convertidor catalítico

FG-03 Filtro de gases sulfurosos  
 GA-02 Torre de ácido de absorción final  
 FB-04 Tanque de bombeo de ácido de absorción final  
 FE-03 Filtro abductor de ácido  
 FA-02 Intercambiador de calor  
 CA-04 Bomba de ácido de absorción final  
 EA-02 Enfriador de ácido de absorción final

GA-03 Torre de ácido de absorción intermedia  
 EA-04 Enfriador de precipitación  
 FB-05 Tanque de ácido de absorción intermedia  
 CA-05 Bomba de ácido de absorción intermedia  
 EA-05 Enfriador de ácido de absorción intermedia

NOTAS:  
 --- Línea normal  
 A Agua de enfriamiento  
 AB Retorno de agua de enfriamiento  
 AT Agua tratada  
 P Agua procesada





FE-01 Fina de hollón  
 FG-01 Filtro de aire  
 GA-01 Bomba de ácido fundido  
 GC-01 Agitador de fondo de hollón  
 FB-01 Tanque de bombeo de ácido de secado  
 FR-02 Tanque de reserva  
 GD-02 Agitador de tanque de reserva  
 GA-02 Bomba de ácido de secado

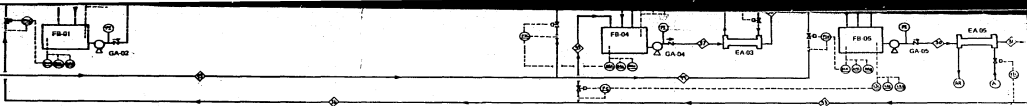
FG-02 Filtro de aceite  
 FB-03 Tanque de almacenamiento de ácido fundido  
 GC-01 Turbin soprador  
 ED-01 Turbin de excitamiento  
 DS-01 Solerulizador  
 EA-01 Extraher de ácido de secado  
 GA-03 Bomba de ácido a horno

FA-01 Tanque intermedio de ácido  
 DC-01 Horno de combustión  
 ED-01 Espesador  
 ED-02 Escondido  
 SA-02 Cámara de recuperación  
 DC-02 Convertidor catalítico

FG-03 Filtro de gases calientes  
 DA-02 Torre de ácido de absorción final  
 FB-04 Tanque de bombeo de ácido de absorción final  
 FC-04 Filtro eliminador de sólidos  
 EA-02 Intercambiador de calor  
 GA-04 Bomba de ácido de absorción final  
 EA-01 Controlador de ácido de absorción final

DA-03 Torre de ácido de absorción intermedia  
 EA-04 Enfriador de producto  
 FR-05 Tanque de ácido de absorción intermedia  
 GA-05 Bomba de ácido de absorción intermedia  
 EA-05 Enfriador de ácido de absorción intermedia

NOTAS:  
 - Línea sencilla  
 A Agua de enfriamiento  
 AS Retorno de agua de enfriamiento  
 AT Agua tratada  
 FC Agua condensada



FE-01 Foco de halógeno  
 FB-01 Filtro de aire  
 CA-01 Bomba de vacio horizontal  
 GD-01 Agitador de forma de balde  
 FE-01 Tanque de bombeo de ácido de succoso  
 FB-02 Tanque de proceso  
 GD-02 Agitador de tanque de proceso  
 CA-02 Bomba de ácido de succoso

FG-02 Filtro de azúcar  
 FB-03 Tanque de almacenamiento de azúcar fundida  
 GD-01 Tubo aspirador  
 GD-01 Tubo de almacenamiento  
 SD-01 Separador  
 EA-01 Estabilizador de ácido de succoso  
 GA-03 Bomba de vacio a horreo

FA-01 Tanque intermedio de azúcar  
 DC-01 Morsa de combustión  
 FE-01 Fertilizante  
 ED-01 Exsiccador  
 SA-02 Caldera de recuperación  
 DC-02 Convertidor catalítico

FG-03 Filtro de gases calientes  
 GA-02 Tanque de ácido de absorción final  
 FE-04 Tanque de bombeo de ácido de absorción final  
 FG-04 Filtro eliminador de sólidos  
 SA-02 Intercambiador de calor  
 GA-04 Bomba de ácido de absorción final  
 EA-02 Estabilizador de ácido de absorción final

DA-02 Torre de ácido de absorción intermedia  
 EA-04 Estabilizador de producto  
 FB-05 Tanque de ácido de absorción intermedia  
 GA-05 Bomba de ácido de absorción intermedia  
 EA-05 Estabilizador de ácido de absorción intermedia

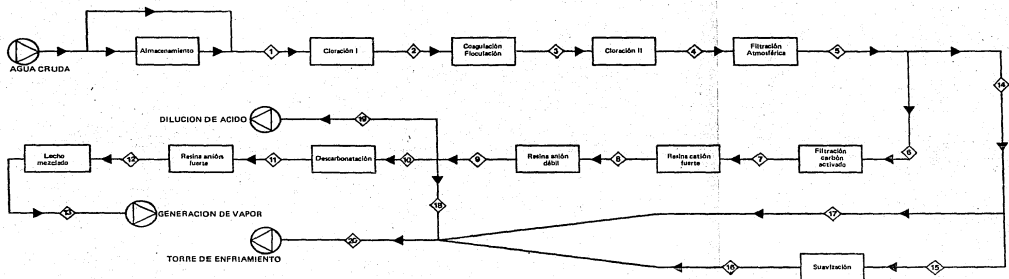
**NOTAS:**  
 --- Línea esencial  
 A Agua de enfriamiento  
 AT Sistema de agua de enfriamiento  
 AT Agua tratada  
 AC Agua condensada  
 C Condensado  
 VA Vapor de alta presión subenfriado  
 VE Vapor de baja presión  
 VS Vapor saturado  
 (s) El componente Anon. comprime termodin. Dyo 1/2 distancia.

COMPONENTE	ANSA						SO <sub>2</sub> GAS						SO <sub>2</sub> /SO <sub>3</sub> GAS						SO <sub>3</sub> GAS						GASES DE COLA ADIFRE						ADIFRE LIMPIO					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
Flujo de entrada	20.00	20.00	20.00	20.00	2.00	12.16	12.16	12.16	15.86	11.00	8.78	8.78	8.78	8.78	6.02	6.02	6.06	6.06	6.06	6.06	15.77	15.77	15.86													
Flujo de salida	20.00	20.00	20.00	20.00	2.00	12.16	12.16	12.16	15.86	11.00	8.78	8.78	8.78	8.78	6.02	6.02	6.06	6.06	6.06	6.06	15.77	15.77	15.86													
Flujo de proceso	11.20	11.20	11.20	11.20	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41	0.41														
Flujo de producto	132.32	132.32	132.32	111.21	18.87	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24														
Flujo de agua	3.20	1.47	0.48	0.24	0.24	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87	13.87														
Flujo de vapor	30	30	30	30	30	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0														
Flujo de calor	4211.26	4136.62	4047.3	4136.62	14443.34	14443.34	14226.32	13180	14263.41	37.16	84.72	1767.48	1767.48	41.67	41.67	1726.82	1726.26																			
Flujo de trabajo	179.17	171.04	3.23	176.58	226.01	226.01	216.15	1.88	271.32	0.87	1.25	26.82	26.82	6.89	6.89	26.29	26.48	6.06	6.06	6.06	2.25	2.25	6.66													
Flujo de energía	4288.82	4288.82	4288.82	4288.82	14443.34	14443.34	14226.32	13180	14263.41	37.16	84.72	1767.48	1767.48	41.67	41.67	1726.82	1726.26	6.06	6.06	6.06	2.25	2.25	6.66													
Flujo de materia	20.00	20.00	20.00	20.00	2.00	12.16	12.16	12.16	15.86	11.00	8.78	8.78	8.78	8.78	6.02	6.02	6.06	6.06	6.06	6.06	15.77	15.77	15.86													
Flujo de masa	20.00	20.00	20.00	20.00	2.00	12.16	12.16	12.16	15.86	11.00	8.78	8.78	8.78	8.78	6.02	6.02	6.06	6.06	6.06	6.06	15.77	15.77	15.86													
Flujo de volumen	30	30	30	30	30	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0														
Flujo de entropía	30	30	30	30	30	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0														

U. N. A. M.  
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
 QUIMICA  
 TESIS PROFESIONAL  
 DIAGRAMA DE FLUJO DE PROCESO  
 SIMPLIFICADO Y BALANCE DE MATERIALES  
 Y ENERGIA PARA UNA PLANTA DE ACIDO  
 SULFURICO 1000 T/D PROCESO D-C-D-A  
 GUILLERMO AGUILAR FIGUEROA 1987

Especificaciones para ácido sulfúrico.

CARACTERISTICA	TIPO I			TIPO II
	GRADO A	GRADO B	GRADO C	GRADO A
Acidez (como $H_2SO_4$ ), % mín	98.00	98.00	98.00	92.00
Residuo por calcinación, % máx	0.02	0.10	0.03	0.60
Sustancias reductoras (como $SO_2$ ), % máx	0.001	0.002	0.002	0.002
Materia orgánica (como ácido acético) % máx	-	-	0.008	-
Arsénico (como As), % máx	0.00005	0.01500	0.00010	0.00050
Hierro (como Fe), % máx	0.0040	0.0150	0.0050	0.0100
Metales pesados (como Pb), % máx	0.0001	0.0015	-	0.0015
Cloruros (como Cl), % máx	0.002	0.002	0.001	0.002
Nitratos (como $NO_3$ ), % máx	0.0002	0.0005	0.0005	0.0005
Radical amonio (como $NH_4$ ), % máx	0.001	-	0.001	-
Antimonio, % máx	-	-	0.0001	-
Manganeso, % máx	-	-	0.00002	-
Cobre, % máx	-	-	0.003	-
Zinc, % máx	-	-	0.004	-
Selenio, % máx	-	-	0.002	-
Platino, % máx	-	-	0.00001	-
Niquel, % máx	-	-	0.0001	-



COMPONENTE/CORRIENTE	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
Flujo, m <sup>3</sup> /h	128	128	138	128	128	128	57.4	57.4	57.4	57.4	49.9	49.9	49.9	70.6	18.7	18.7	51.9	1.4	6.1	72	
Ca <sup>2+</sup> , ppm CaCO <sub>3</sub>	165	165	165	165	165	165	165	165	0	0	0	0	0	0	155	165	5	155	0	0	113
Mg <sup>2+</sup> , ppm CaCO <sub>3</sub>	102.5	102.5	102.5	102.5	102.5	102.5	102.5	102.5	0	0	0	0	0	0	102.5	102.5	0	102.5	0	0	73.9
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , ppm CaCO <sub>3</sub>	218	218	212	212	218	218	218	218	0	0	3	3	3	0	218	218	470.5	218	3	3	278.4
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , ppm CaCO <sub>3</sub>	136	123.2	127.5	126.1	108.1	106.1	106.1	106.1	0	0	0	0	2.11	0.1	126.1	106.1	106.1	106.1	0	0	104
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ppm CaCO <sub>3</sub>	305.8	305.8	321.5	321.5	321.5	321.5	321.5	321.5	10	10	10	10	0	0	321.5	321.5	321.5	321.5	10	10	116.4
Cl <sup>-</sup> , ppm CaCO <sub>3</sub>	53.7	46.5	46.5	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8	2	2	2	1	0	47.8	47.8	47.8	47.8	47.8	2	2	47
SiO <sub>2</sub> , ppm SiO <sub>2</sub>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	0.5	0.05	25	25	25	25	25	25	25
pH, unidades	7.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8	8.9	8.9	8.8	7.6	7.6	6.8	6.8	7.5	6.8	8.9	8.9	8.9	6.9
Conductividad, US/cm	735	700.800	700.800	700.800	700.800	700.800	700.800	700.800	600.700	10.20	10.20	10.20	1.2	0.05-1	700.800	700.800	800.700	700.800	10.20	10.20	600.800
CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, ppm CaCO <sub>3</sub>	21	20.8	27.6	29	28	28	28	28	145	145	145	10	0	0	29	29	29	29	145	145	41.1
Color, UJTJ	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Turbiedad, UJTJ	100	100	10	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Cloro libre residual, ppm	0	1	0	1	1	1	0.1	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	1	0	0	1

111 Como Dta

U. N. A. M.  
 FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
 CUAUTITLAN  
 TESIS PROFESIONAL  
 DIAGRAMA DE BLOQUES Y BALANCE DE  
 MATERIA PARA UNA PLANTA  
 DE TRATAMIENTO DE AGUAS  
 GUILLERMO AGUILAR PICAZO 1987