

UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AMBIENTAL
VALPARAÍSO – CHILE



“ELABORACIÓN DE UN MODELO PARA PREDECIR LA OPERACIÓN DEL
CONVERTIDOR DE LA PLANTA DE ÁCIDO SULFÚRICO”

JAVIER ESTEBAN DEL SOLAR VENTO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

PROFESOR GUÍA
DANIEL RAMÍREZ LIVINGSTON
PROFESOR CORREFERENTE
RODRIGO GONZÁLEZ CORTÉS

21-12-2016

1. Resumen Ejecutivo

La presente memoria tiene como objeto de estudio la planta regeneradora de ácido sulfúrico (SAR) que abastece a la planta de alquilación dentro de ENAP Refinería Aconcagua en Concón, Chile. En concreto, a través de una optimización en la operación del convertidor D-1981 se busca reducir las emisiones de SO_2 a la atmosfera que actualmente oscilan alrededor de 360 ppm.

Utilizando la información recopilada de los archivos de diseño, así como las mediciones en línea y pruebas hechas en terreno, se generaron las curvas que describen el funcionamiento esperado y real de la planta. Es así como se pudo identificar que el principal aspecto a mejorar tiene relación con la temperatura de entrada a cada lecho del convertidor, sobre todo en el segundo paso.

El software Hysys no posee todas las herramientas para hacer una optimización pero sí una simulación, por lo que se optó por seguir la metodología del licenciante y proponer un procedimiento empírico para mejorar las condiciones de operación del proceso. Se ocupó la simulación para evaluar diferentes casos a modo ilustrativo, y así tener una idea de lo que se podría alcanzar una vez hecha la optimización, obteniendo en el caso más débil 225 ppm de emisiones y 147 en el caso más optimista.

Se analizaron otras alternativas que pueden ser llevadas a cabo una vez hecha la optimización. Fue descartada la operación de la unidad a una mayor presión porque es inviable técnicamente y

ue descartada la adición de catalizador al espacio remanente de cada lecho porque no presenta beneficios considerables. Por otra parte, al analizar el funcionamiento de la unidad operando con aire de dilución enriquecido con oxígeno se obtienen buenos resultados, por ejemplo añadir un 5% más de oxígeno disminuye las emisiones de SO_2 a 223 ppm, y un 10% más las reduce a 168 ppm.

Y por último, si se quiere aumentar la producción luego de haber hecho alguna mejora, se debe verificar que el dimensionamiento y diseño de los equipos sea adecuado, sobre todo para los intercambiadores de calor y el reactor (convertidor).

2. Índice

1.	Resumen Ejecutivo	2
2.	Índice	4
2.1.	Índice de Tablas	7
2.2.	Índice de Figuras.....	9
3.	Introducción y Objetivos	10
3.1.	Introducción General	10
3.2.	Objetivo General.....	11
3.3.	Objetivos Específicos	11
4.	Antecedentes de la Empresa.....	12
4.1.	Perfil de la Empresa.....	12
4.2.	Materia Prima.	13
4.3.	Descripción y Esquemas de la Producción.	14
4.4.	Productos Elaborados.	16
4.5.	Emisiones.....	17
5.	Antecedentes del Proceso	18
5.1.	Resumen de Alquiler.....	18
5.2.	Descripción la Planta SAR	19
5.2.1.	La Formación de Dióxido de Azufre	20
5.2.2.	Purificación, Enfriamiento y Secado de Gas	22
5.2.3.	Conversión de Dióxido de Azufre en Trióxido de Azufre	25
5.2.4.	Absorción de Trióxido de Azufre a Ácido Sulfúrico.....	27
5.2.5.	Catalizador.....	30
5.2.6.	Producto.....	31
5.2.7.	Efluentes y emsiones	31

5.3.	Diagrama de flujo del Proceso (PFD).....	32
6.	Bases.....	33
6.1.	Situación Actual.....	33
6.1.1.	Curva de Equilibrio y Rectas de Calentamiento.....	34
6.1.2.	Condición de Diseño.....	35
6.1.3.	Prueba PeGASyS.....	38
6.2.	Simulación en Hysys.....	42
6.2.1.	Zona de Conversión y Absorción.....	43
6.2.3.	Incorporación de Zonas de Descomposición y Limpieza de Gases.....	45
6.2.4.	Incorporación de Integración Energética.....	48
6.2.5.	Reactores PFR.....	51
7.	Propuestas.....	55
7.1.	Optimización de Operación.....	55
7.1.1.	Diagnóstico.....	55
7.1.2.	Solución.....	59
7.2.	Manejo de Catalizador.....	63
7.3.	Mayor Presión de Operación.....	66
7.4.	Inyección de Aire de Dilución Enriquecido con O ₂	67
8.	Conclusiones.....	70
9.	Bibliografía.....	72
10.	Anexos.....	73
10.1.	Listado de Equipos.....	73
10.2.	Stream Data Diseño.....	75
10.3.	Ecuación de Equilibrio.....	77
10.4.	Puntos Curva de Diseño.....	83

10.5.	PeGASyS.....	84
10.6.	Mecanismo del Catalizador.....	88
10.7.	Protocolo MECS para Optimizar la Operación.....	90

2.1. Índice de Tablas

TABLA 1: PROVEEDORES DE CRUDO SEGÚN ORIGEN	13
TABLA 2: PRODUCCIÓN ENAP	16
TABLA 3: DIMENSIONES CATALIZADOR XCS-120	30
TABLA 4: PARÁMETROS ECUACIÓN (21) CONDICIONES DISEÑO	35
TABLA 5: CONDICIONES CONVERTIDOR DISEÑO.....	37
TABLA 6: COMPARACIÓN DISEÑO VS PEGASYS	40
TABLA 7: FLUIDOS SIMULACIÓN HYSYS	42
TABLA 8: SIMULACIÓN HYSYS ZONA CONVERSIÓN Y ABSORCIÓN	44
TABLA 9: SIMULACIÓN HYSYS ZONA DESCOMPOSICIÓN Y LAVADO	46
TABLA 10: SIMULACIÓN HYSYS CON INTEGRACIÓN ENERGÉTICA	49
TABLA 11: RECURSOS UTILIZADOS INTEGRACIÓN ENERGÉTICA.....	49
TABLA 12: PARÁMETROS DE ARRHENIUS PARA REACTOR PFR EN HYSYS.....	51
TABLA 13: RESULTADOS SIMULACIONES CON PFR.....	52
TABLA 14: VALOR PROMEDIO DE CONDICIONES DE OPERACIÓN	55
TABLA 15: RECURSOS INTEGRACIÓN ENERGÉTICA	57
TABLA 16: EVALUACIÓN DE DIFERENTES ESCENARIOS DE OPERACIÓN	61
TABLA 17: AUMENTO DE CARGA DESPUÉS DE OPTIMIZACIÓN.....	62
TABLA 18: VOLUMEN DISPONIBLE CONVERTIDOR D-1981	63
TABLA 19: AIRE ENRIQUECIDO MANTENIENDO PROPORCIÓN 1,1 SO ₂ /O ₂	68
TABLA 20: FLUJO CONSTANTE DE AIRE ENRIQUECIDO AL 25,39% DE O ₂	69
TABLA 21: FLUJO TOTAL DE GASES CONSTANTE CON AIRE AL 25,39%	69
TABLA 22: LISTADO DE EQUIPOS SAR	73

TABLA 23: STREAM DATA DISEÑO	75
TABLA 24: ENERGÍA LIBRE DE GIBBS	81
TABLA 25: PUNTOS PARA CURVAS DEL EQUILIBRIO DEL DISEÑO	83
TABLA 26: ANALIZADORES Y CONVERSIÓN MUESTRA 1	85
TABLA 27: TEMPERATURAS MUESTRA 1	85
TABLA 28: FLUJOS MUESTRA 1	85
TABLA 29: ANALIZADORES Y CONVERSIÓN MUESTRA 2	86
TABLA 30: TEMPERATURAS MUESTRA 2	86
TABLA 31: FLUJOS MUESTRA 2	86
TABLA 32: ANALIZADORES DE PLANTA V/S PEGASYS.....	87
TABLA 33: PROPUESTA PEGASYS CASO 1	87
TABLA 34: PROPUESTA PEGASYS CASO 2	87

2.2. Índice de Figuras

FIGURA 1: ESQUEMA SIMPLIFICADO DE ENAP REFINERÍAS ACONCAGUA.....	15
FIGURA 2: FORMACIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE	21
FIGURA 3: PURIFICACIÓN, ENFRIAMIENTO Y SECADO DE GAS	24
FIGURA 4: CONVERSIÓN DE DIÓXIDO DE AZUFRE EN TRIÓXIDO DE AZUFRE	26
FIGURA 5: ABSORCIÓN DE TRIÓXIDO DE AZUFRE A ÁCIDO SULFÚRICO.....	29
FIGURA 6: CATALIZADOR DE ANILLO TIPO DAISY	30
FIGURA 7: DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO	32
FIGURA 8: GRÁFICA CONDICIONES DE DISEÑO	36
FIGURA 9: PEGASYS 6 DE MAYO.....	40
FIGURA 10: DISEÑO VS PEGASYS (REAL).....	41
FIGURA 11: ZOOM ÚLTIMO PASO	41
FIGURA 12: SIMULACIÓN HYSYS ZONA CONVERSIÓN Y ABSORCIÓN.....	44
FIGURA 13: SIMULACIÓN HYSYS ZONA DESCOMPOSICIÓN Y LAVADO	47
FIGURA 14: SIMULACIÓN CON INTEGRACIÓN ENERGÉTICA	50
FIGURA 15: SIMULACIÓN SOLO CON PFR.....	53
FIGURA 16: SIMULACIÓN COMPLETA CON PFR.....	54
FIGURA 17: COMPORTAMIENTO PASO 2.....	56
FIGURA 18: PERFIL DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PASO 1	64
FIGURA 19: PERFIL DE VELOCIDAD DE REACCIÓN PASO 4.....	64
FIGURA 20: COMPORTAMIENTO SAR CON AIRE ENRIQUECIDO	67
FIGURA 21: CONVERTIDOR D-1981	76
FIGURA 22: PUNTOS DE MUESTREO PEGASYS.....	84

3. Introducción y Objetivos

3.1. Introducción General

El Ácido sulfúrico (H_2SO_4) es uno de los compuestos químicos más usados a nivel mundial, sobre todo para la fabricación de fertilizantes, pinturas y solventes; y para la lixiviación y electrorrefinación del Cobre, por lo que la producción de ácido de un país es un buen indicador de su nivel de industrialización.

La planta regeneradora de ácido sulfúrico (SAR) de ENAP debe procesar el ácido gastado proveniente del complejo de Alquilación, y producir ácido concentrado para que sea ocupado como catalizador en la planta ya mencionada. La unidad, está diseñada para producir 50 MTPD y utiliza el método de contacto.

En primer lugar se descompone el ácido gastado en un horno, donde para suplir las pérdidas se agrega una corriente de ácido sulfhídrico (H_2S) producido en las plantas regeneradoras de amina (URAs) como *make up* de Azufre. La temperatura del horno se alcanza por la combustión de los hidrocarburos que vienen junto al ácido y la adición de fuel gas. También se inyecta aire precalentado para llevar a cabo la combustión y oxidación del azufre en SO_2 .

Posteriormente hay una etapa de lavado de gases donde se remueven las impurezas (cenizas) y compuestos no deseados como el SO_3 que se pueda haber formado en la combustión, y el agua. Esto último para evitar que se forme ácido en las líneas aguas abajo ya que dañaría los equipos. El aire de dilución que se necesita más adelante se añade en esta etapa ya que también contiene humedad.

Luego mediante una reacción catalizada se convierte el SO_2 en SO_3 en un convertidor de cuatro pasos con una configuración 3x1, es decir, después de los tres primeros pasos hay una torre absorbedora de SO_3 y después del cuarto paso hay otra, lo que

permite un mejor rendimiento. Esta etapa posee una integración energética que permite aprovechar la energía liberada por la oxidación en el convertidor.

Finalmente tanto en ambas torres absorbedoras como en la torre de secado que está en la zona de lavado de gases, se hace circular ácido sulfúrico en contracorriente con el gas de proceso para remover el SO_3 y agua (humedad) respectivamente. Esto, junto con añadir agua de servicio, permite ir concentrando y diluyendo el ácido para controlar la concentración de ácido que usa cada torre y que va a alquilación, que por diseño es 99,2%.

3.2. Objetivo General

Optimizar la conversión de ácido sulfúrico gastado a ácido sulfúrico fresco para lo cual este tema de memoria deberá entregar herramientas que permitan describir, y posteriormente maximizar la conversión de SO_2 a SO_3 . Con la consiguiente disminución en emisiones de dióxido de azufre (SO_2) y un eventual aumento de producción de la unidad de Regeneración de Ácido Sulfúrico (SAR).

3.3. Objetivos Específicos

- Determinar las curvas de equilibrio, para la reacción de oxidación de SO_2 a SO_3 en la producción de ácido sulfúrico.
- Describir la cinética, variables de procesos y otros factores, que afectan la conversión de SO_2 a SO_3 .
- Determinar, a partir del modelo generado, el contenido máximo de SO_2 que puede ser oxidado en el gas de alimentación al convertidor.
- Describir factores que afectan el máximo de SO_2 a procesar, como son composición del gas de alimentación, temperatura y presión de equilibrio.
- Indicar, a nivel conceptual, la implementación de controles avanzados para ajuste automático de variables.

4. Antecedentes de la Empresa

4.1. Perfil de la Empresa

La Empresa Nacional del Petróleo, ENAP, es una empresa líder en Chile, que opera de manera integrada en la producción, refinación y comercialización de hidrocarburos y sus derivados. Propiedad en un 100% del estado chileno, la compañía cumple un rol estratégico en el abastecimiento de combustibles. Gracias a la venta de gas natural licuado, que llega desde distintos mercados al terminal GNL de Quintero, su papel se ha vuelto clave en el respaldo de la matriz energética del país.

Sus operaciones en el extranjero incluyen la producción de crudo y gas en Ecuador, Egipto y Argentina, todas a través de alianzas con empresas líderes en el rubro petrolero.

En Chile, ENAP opera a través de tres líneas de negocio: Exploración y Producción (E&P), que se encarga de gestionar la búsqueda y producción de hidrocarburos. La Línea de Exploración y Producción, además, tiene a su cargo la licitación y suscripción de Contratos Especiales de Operación Petrolera, (CEOP), que permiten a firmas del rubro asociarse con ENAP para la exploración de bloques ubicados en la Región de Magallanes. De esta línea dependen, asimismo, las operaciones de la filial internacional, Sipetrol, que desarrolla todas las operaciones de ENAP en el exterior.

En tanto, la Línea de Refinación y Comercialización (R&C) opera las Refinerías Aconcagua, Bío Bío y Gregorio, donde se procesa el crudo para transformarlo en combustible.

La administración central de ENAP se realiza desde la Casa Matriz, ubicada en Santiago de Chile.

4.2.Materia Prima.

La materia prima corresponde al crudo proveniente de territorio nacional y de diferentes mercados internacionales. Siendo el crudo nacional solo el 1,5% de lo requerido por ENAP. El desglose se presenta a continuación (en miles de barriles por año).

Tabla 1: Proveedores de crudo según origen

País/Año	2014	2015	2016 (En. – Sep.)
Angola	3.800	1.000	0
Argentina	700	200	30
Brasil	25.600	36.600	26.000
Colombia	940	0	370
Ecuador	24.300	21.900	16.100
Perú	6.800	0	0
Reino Unido	2.000	0	0
Nacional	1.000	1.000	1.000
TOTAL	65.140	60.700	43.500

Fuente: Elaboración Propia

Esta materia prima posee propiedades físico-químicas variables dependiendo de su procedencia. La Refinería Aconcagua tiene capacidad instalada para procesar (destilar) 104.000 barriles día de petróleo crudo.

4.3.Descripción y Esquemas de la Producción.

La refinación es un conjunto de procesos físicos y químicos mediante los cuales se separan y luego se transforman los distintos componentes que conforman el petróleo crudo. Para desarrollar este proceso, la refinería ENAP Aconcagua cuenta con una serie de plantas que intervienen en él. Las unidades de esta refinería son:

- Topping (Fraccionamiento Primario)
- Topping de Vacío (Fraccionamiento al Vacío)
- Reformación Catalítica
- Tratamiento de Livianos
- Planta de Alquilación
- Planta de Acido
- Unidad productora de Diesel
- Unidad Recuperadora de Azufre
- Unidad de Isomerización
- Hidrocracking
- Cracking Catalítico
- Coquización Retardada (Coker)
- Planta de DIPE
- Hidrotratamiento de Nafta y Diesel

En la Figura 1 se presenta un diagrama de bloques de Enap Refinería Aconcagua.

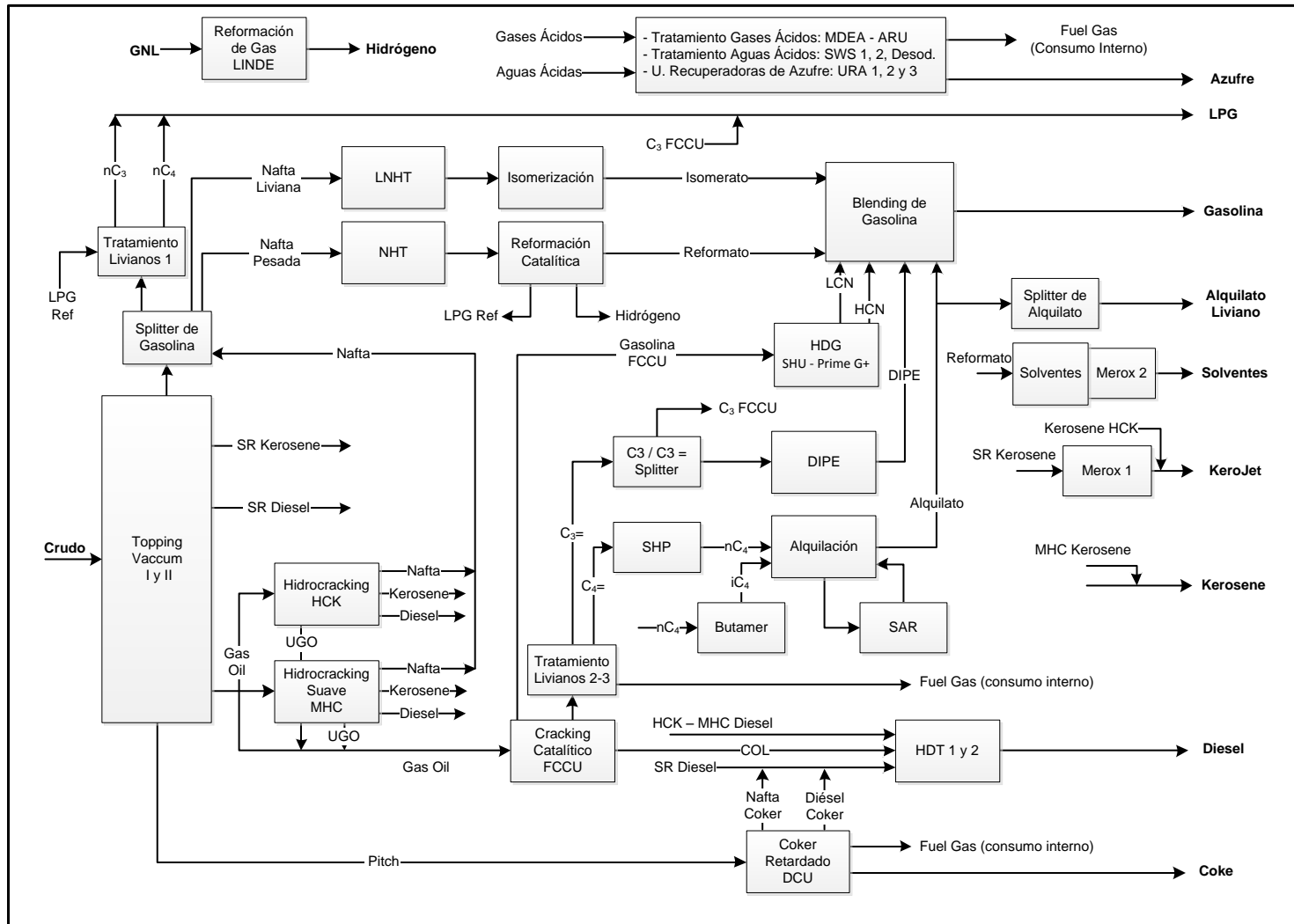


Figura 1: Esquema Simplificado de ENAP Refinerías Aconcagua

Fuente: Memoria de Titulo Xavier Pizarro

4.4.Productos Elaborados.

Dentro de los productos obtenidos desde los distintos procesos, se distinguen los informados a continuación.

- Gasolina
- Kerosene Doméstico y Kerosene de Aviación JET A1
- Diesel Ciudad y Diesel B
- Fuel Oil, Combustibles marítimos IFO 380 y IFO 180
- Solventes
- Asfaltos
- Productos químicos
- Coke

Como se puede apreciar en la Tabla 2 hay mayor producción de Gasolinas y Diesel, y esto se debe a que son los productos de mayor demanda y relevancia comercial para ENAP. Es por lo anterior que la planta está orientada a poder producir la mayor cantidad de dichos combustibles (en millón de m³ *durante el año 2015*).

Tabla 2: Producción ENAP

Productos	Volumen [Mm3/año]	Variación % 2014/2015
Gas Licuado	365	-8,5
Gasolina	4.376	7,4
Kerosene	927	1,3
Diesel	4.305	0,2
Fuel Oil	1.020	-11,2
Productos Industriales y otros	288	-1,7
Total	11.281	1,4

Fuente: Memoria Anual 2015

4.5.Emisiones

ENAP Refinería Aconcagua, dando cumplimiento al D.S. 138/2005 del MINSAL, debe declarar sus emisiones de contaminantes atmosféricos de manera anual para las fuentes ubicadas en las plantas de Concón, región de Valparaíso. La estimación de emisiones se realiza de acuerdo a los antecedentes operacionales proporcionados por ERA, utilizando en su mayoría los factores de emisión publicados por la *US EPA (Environmental Protection Agency)* en el AP-42 Fifth Edition, para contaminantes como Material Particulado (MP), NOX, SO2, CO, CO2, COVs, etc.

Desde el punto de vista de calidad del aire, actualmente se cuenta con una red de monitoreo de la calidad del mismo compuesta por 4 estaciones: Concón, Junta de Vecinos, Las Gaviotas y Colmo. Los datos medidos y entregados por la red corresponden a anhídrido sulfuroso o dióxido de azufre (SO₂), ozono (O₃), material particulado (MP10), polvo fino (MP2,5), dióxido de nitrógeno (NO₂), monóxido de carbono (CO), hidrocarburos totales (HCT), hidrocarburos no metánicos (HCNM); complementados con la información meteorológica de velocidad y dirección del viento, radiación solar, humedad relativa y temperatura ambiente, y el análisis químico del material particulado respirable. Esta información se recopila de manera continua y discreta según corresponda.

Por otro lado, según la Res. Ex N° 159/2003 “Complejo Industrial para Aumentar la Capacidad de la Refinería de Petróleo Concón S.A” y sus posteriores modificaciones, la refinería puede emitir un máximo de 6 [ton/día] de SO₂ de los cuales 0,00384 [ton/día] corresponden a la planta SAR, que es equivalente a las 331 partes por millón (ppm) diarias estipuladas por diseño.

5. Antecedentes del Proceso

5.1. Resumen de Alquilación

En términos de refinación petrolera, la alquilación es la reacción que combina olefinas livianas del tipo C3-C5 (butileno) con una isoparafina (isobutano) en la presencia de un fuerte catalizador ácido para formar Alquilato, hidrocarburos isómeros (isooctano) que destilan en el rango de la gasolinas y que, por su alto número de octanos, sirve para preparar gasolina de aviación. Pese a que la alquilación puede ocurrir a altas temperaturas sin catalizador, el único proceso de importancia comercial implica temperaturas bajas a moderadas, usando tanto ácido sulfúrico como fluorhídrico.

El catalizador de ácido sulfúrico es más efectivo a altas concentraciones (~97% p/p) y puede ser gastado hasta un 90% en peso, ya que bajo eso se ralentizan las reacciones de alquilación. Además, dichas reacciones necesitan grandes áreas de superficie entre las fases de hidrocarburos y ácido. Para lograr mejor desempeño la emulsión ácida debe ser continua, es decir que los hidrocarburos están dispersos en el ácido.

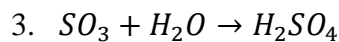
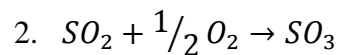
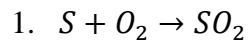
Se deben mantener concentraciones altas de ácido sulfúrico para poder minimizar la polimerización y producción de *red oil*. A concentraciones bajo 85% la actividad del catalizador disminuye considerablemente y se favorece la polimerización a niveles que impiden sostener la acidez. Esto se conoce como “*acid runaway*”.

5.2.Descripción la Planta SAR

El proceso de la planta regeneradora de ácido (SAR) se puede dividir en cuatro etapas:

- Formación de dióxido de azufre a través de la descomposición de ácido gastado y la combustión de gas de sulfuro de hidrógeno.
- Enfriamiento y purificación del gas de proceso de dióxido de azufre.
- Conversión de dióxido de azufre a trióxido de azufre.
- Absorción de trióxido de azufre en el ácido sulfúrico.

Donde las principales reacciones que ocurren son las siguientes:



La primera se lleva a cabo en el horno B-1981, la segunda en los lechos del convertidor D-1981 y la tercera sucede en las torres absorbedoras E-1984 y E-1985; y en la torre de secado E-1983.

Todas estas reacciones son altamente exotérmicas, por lo que pese a que lo ideal sería que el convertidor llevara a cabo la segunda reacción de manera isotérmica, esto no sucede ya que, la energía liberada es tal que en general estas plantas son diseñadas para que el convertidor funcione de manera adiabática junto con un complejo sistema de integración energética. Para la tercera reacción, y por las mismas razones, no se puede simplemente disolver el SO_3 en agua sino que en los equipos ya mencionados existe un sistema de flujos cruzados de ácido sulfúrico que permiten mantener el control de la concentración deseada, y además amortiguar el impacto térmico.

5.2.1. Formación de Dióxido de Azufre

El ácido gastado (1) se inyecta por boquilla de aspiración a la cámara de combustión (B-1981) donde el ácido se descompone térmicamente para formar dióxido de azufre, oxígeno y vapor de agua. Todo hidrocarburo presente en el ácido se quema para formar dióxido de carbono y vapor de agua, y suministra parte del calor necesario para la descomposición del ácido y la vaporización del agua en la corriente de ácido.

La combustión del sulfuro de hidrógeno (2) también aporta calor al sistema y produce gas de SO₂. La pequeña cantidad de hidrocarburo presente en el gas de sulfuro de hidrógeno tiene el mismo efecto sobre el sistema que el hidrocarburo en la corriente de ácido gastado. El calor adicional requerido para mantener la cámara de combustión a una temperatura de 1050°C es logrado mediante la quema de fuel gas (3).

Además, el aire requerido para la combustión (4) es calentado para reducir el volumen de gas que la planta debe manejar. Dicho aire es calentado mediante dos etapas del proceso de recuperación de calor (intercambiadores C-1984 y C-1985) hasta alcanzar 500°C. Ambos intercambiadores de calor recuperan calor del gas de proceso proveniente de los lechos del convertidor (5 y 6). Pre-calentando el aire de combustión se reduce la cantidad de fuel gas necesario para mantener la temperatura de salida de la cámara de combustión. La temperatura del gas de proceso (corrientes 5 y 6) se controla mediante un bypass en el lado del aire de cada intercambiador de calor.

Se recircula aire caliente a la entrada del ventilador de aire de proceso (J-1986) (7) para mantener una temperatura mínima para que la temperatura de la pared en el intercambiador de calor de aire frío se mantenga por sobre la temperatura de condensación del ácido en el gas de proceso. La temperatura del aire que va a la cámara de combustión se controla ajustando la válvula de venteo (8). La presión del aire, a la altura de ingreso a la cámara de combustión, es controlada al ajustar una válvula en el ducto de ingreso de aire fresco que va hacia el ventilador de aire de proceso.

5.2.2. Purificación, Enfriamiento y Secado de Gases

Después de enfriar los gases provenientes de la descomposición a 650 °C en el recuperador, los gases con SO₂ (1) pasan por el equipo de purificación denominado lavador primario (F-1981). Las partículas de ceniza y trazas de SO₃ son eliminadas mientras los gases provenientes de la descomposición son quencheados y enfriados; esto se logra mediante la saturación adiabática de gas en el lavador primario. En el lavador, los gases fluyen por un flujo ascendente de ácido débil recirculado (2) y se enfrían adiabáticamente por la evaporación de agua del ácido débil. El flujo de líquido en el lavador primario es suficiente para quenchar el gas entrante y remover algunas impurezas como hierro y cenizas.

Se logra un mayor enfriamiento de gas y condensación de agua en la torre de enfriamiento (E-1981) donde el gas caliente y húmedo (3) se pone en contacto con ácido débil y frío. En la torre de enfriamiento, se condensa suficiente agua de la corriente de gas SO₂ para poder lograr la concentración de producto de la planta. El condensado que se produce es ligeramente ácido y es regresado al circuito del lavador primario (4) para compensar el agua perdida por evaporación, y por la purga de ácido débil entre 2 a 6 % de H₂SO₄ que va al stripper del efluente (E-1982) para luego ser descargado al pozo de neutralización (F-1975)(5).

Se elimina el calor del proceso enfriando el ácido que circula por el intercambiador de placas (C-1982 A/B)(6) instalado en el circuito de recirculación de ácido, desde y hacia la torre de enfriamiento (E-1981). Se incluye un spare (previamente instalado) para permitir una operación continua, aun cuando la planta está en mantención.

La última etapa de limpieza de gas es realizada dentro del lavador final (F-1982)(7), el cual opera similarmente al lavador primario, pero con una mayor caída de presión para proveer una mayor eficiencia de limpieza. El lavador final elimina más impurezas del gas y neblina ácida.

Luego, el gas pasa por la unidad eliminadora de neblina (F-1983)(8) donde se recolecta el ácido y neblina de agua remanente. El eliminador contiene elementos de eliminación de neblina tipo HE de Monsanto.

Se debe agregar aire de dilución (9) al gas de proceso que ha sido purificado y enfriado, para asegurarse que exista suficiente oxígeno para la oxidación catalítica de SO_2 a SO_3 en el sistema de conversión (D-1981).

El gas de proceso diluido (10) pasa a través de la torre de secado en contracorriente a un flujo de H_2SO_4 al 95% (11) para remover el vapor de agua presente en el gas. Se circula suficiente ácido por la torre para que el vapor de agua extraída no reduzca la concentración del ácido de manera significativa (12). El calor de absorción del vapor de agua y la dilución de ácido fuerte resultan en un aumento en la temperatura del ácido recirculado. El ácido es bombeado por el intercambiador (C-1983)(13) de ácido de secado, para aumentar la eficiencia de secado del gas en la torre de secado. El aumento en el volumen dentro del sistema de ácido de secado debido a la absorción de agua, es enviado a la torre de absorción intermedia (E-1984) en control de nivel (14).

Finalmente, el gas de proceso seco y limpio procedente de la torre de secado, es enviado a través de la planta por el compresor principal (J-1985)(15).

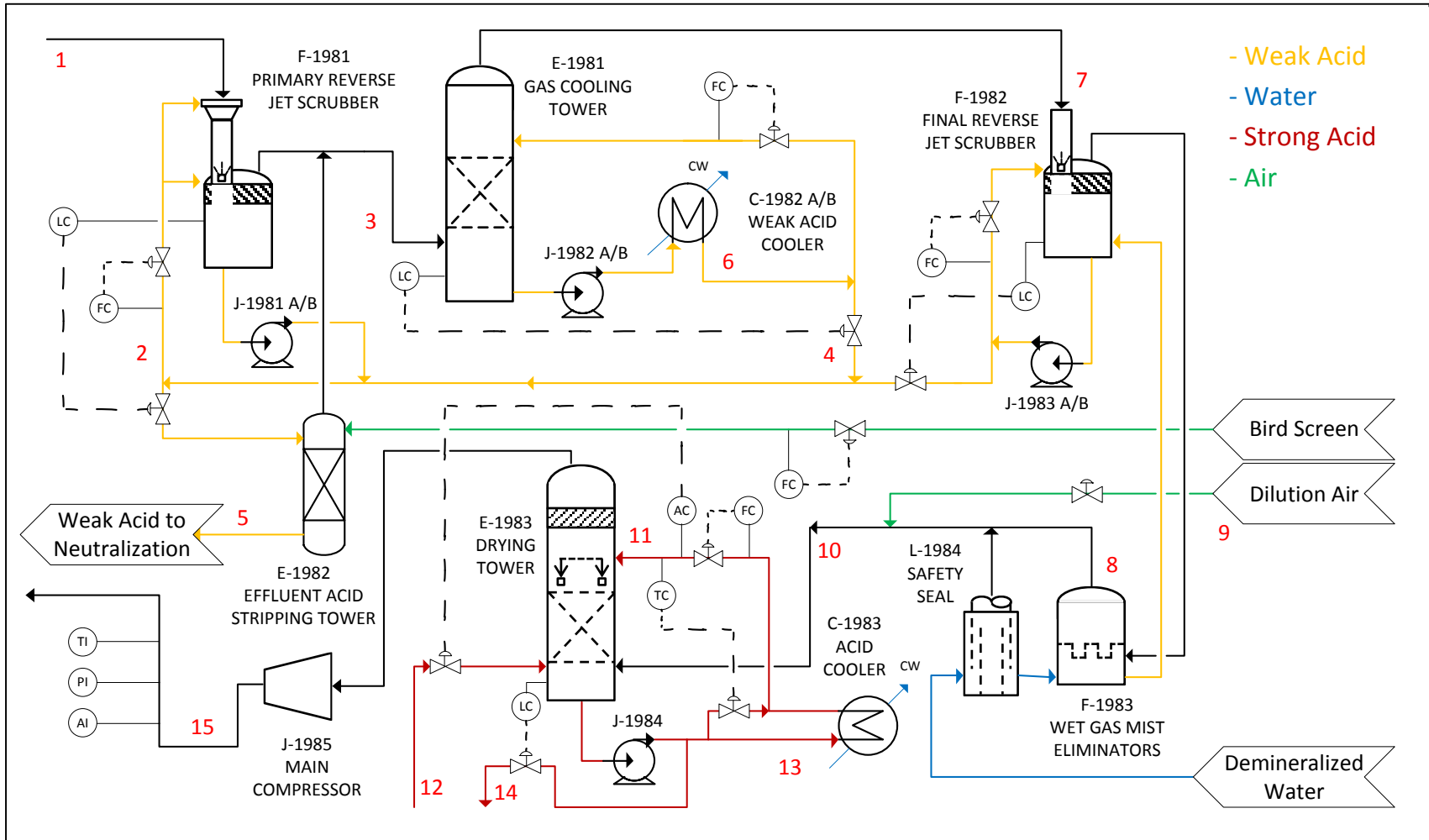


Figura 3: Purificación, Enfriamiento y Secado de Gas

Fuente: Elaboración Propia

5.2.3. Conversión de Dióxido de Azufre en Trióxido de Azufre

La conversión de SO_2 a SO_3 toma lugar en el convertidor D-1981 de cuatro pasos, en presencia de oxígeno y un catalizador de vanadio con cesio. Esta reacción consume oxígeno y produce calor. La reducción del oxígeno disponible y el aumento de temperatura del gas de proceso limitan la conversión.

La cantidad de catalizador compensa la reducción de oxígeno a medida que la conversión avanza. Cada una de las cuatro pasadas del convertidor contienen un catalizador XCs-120 (pentóxido de vanadio con cesio), con una dimensión grande de anillo para reducir la caída de presión y aumentar la capacidad de ensuciamiento, lo cual resulta en un mayor periodo de tiempo entre cada tamizado del catalizador. Para restablecer la capacidad de conversión luego de cada paso, se debe reducir la temperatura del gas de proceso entre cada lecho.

El gas SO_2 del compresor principal (J-1985) pasa por el lado anular del recuperador (C-1981) donde se calienta a la temperatura adecuada para su ingreso al convertidor (1). El gas parcialmente convertido que deja el primer paso del convertidor es enfriado en el lado de los tubos del intercambiador de calor de aire caliente (C-1985), y luego fluye hacia el segundo paso (2). Los gases del segundo paso son enfriados en el intercambiador de calor de intermedio caliente (C-1986)(3) para luego entrar al tercer paso. Los gases que dejan el tercer paso del convertidor son enfriados en el intercambiador de calor intermedio frío (C-1987) y fluyen hacia la torre de absorción intermedia (E-1984)(4).

El gas frío que sale de la torre de absorción intermedia contiene SO_2 que no ha reaccionado y fluye a través del lado frío de los intercambiadores de calor intermedios (C-1986, C-1987) antes de proceder al cuarto paso del convertidor (5).

El flujo de gas pasa desde el cuarto paso, a través del lado frío del intercambiador de calor de aire frío (C-1984) donde precaliente el aire que va al horno de descomposición. Luego, el gas procesado y enfriado ingresa a la torre de absorción final (E-1985)(6).

Con el objetivo de medir el aumento de temperatura a lo largo de cada paso, se colocan termocuplas al inicio y al final de cada lecho. Esto se hace porque el aumento de temperatura es directamente proporcional a la conversión alcanzada.

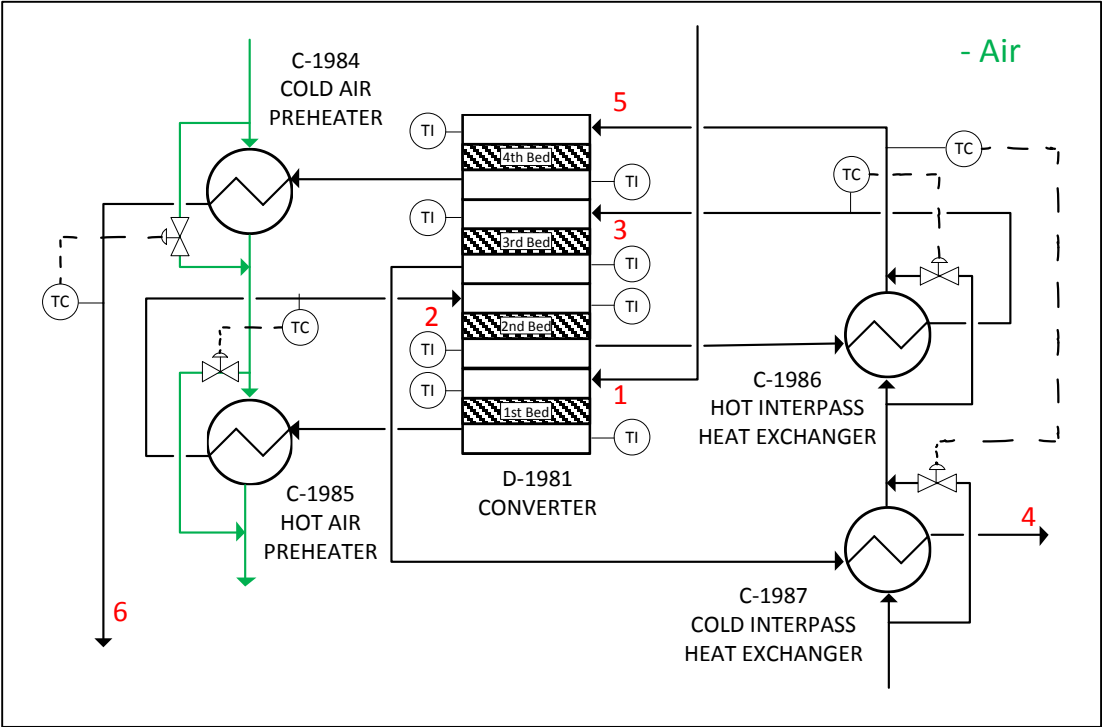


Figura 4: Conversión de Dióxido de Azufre en Trióxido de Azufre

Fuente: Elaboración Propia

5.2.4. Absorción de Trióxido de Azufre a Ácido Sulfúrico

El SO_3 que se produce en el convertidor (1 y 2), pese a estar lo suficientemente frío, no se debe combinar directamente con agua debido a lo altamente exotérmica que es la reacción, por eso deberá ser mezclado indirectamente mediante absorción en ácido sulfúrico concentrado ($\geq 98\%$).

Los sistemas de absorción y secado están interconectados (3 y 4) para permitir el control de la concentración del ácido. La intensidad y temperatura del ácido debe mantenerse dentro de ciertos límites para obtener el secado más eficiente posible del gas de proceso en la torre de secado (E-1983). De manera similar, para obtener la absorción más efectiva de SO_3 desde el gas producido, la intensidad y temperatura del ácido absorbedor debe mantenerse dentro de ciertos límites.

El ácido de 95% que circula en la torre de secado es diluido por el vapor de agua removido del gas SO_2 . El ácido que circula sobre la torre interpaso y la torre de absorción final (E-1985) es concentrado tras la absorción de gas SO_3 . Para contrarrestar estos cambios en concentración, se transfiere ácido absorbedor de 99.2% al sistema de secado del ácido (3) y ácido absorbedor de 95.0% al sistema de absorción intermedia de ácido (4). Los sistemas de ácido que se transfieren simultáneamente entre los circuitos de absorción y secado se conocen como corrientes de flujo cruzado.

En la torre de absorción final (E-1985), la concentración de ácido al 98.5%, es controlada mediante la adición de agua (5). El calor de absorción de SO_3 y la dilución resultan en un aumento en la temperatura del ácido recirculado. El ácido se bombea por el intercambiador (C-1990)(6), para aumentar la eficiencia de absorción en la torre de absorción final (E-1985)(FAT). El ácido que se produce en la torre final se envía a la torre de absorción intermedia (E-1984) (IPAT) en control de nivel (7).

La concentración ácida de la torre de absorción intermedia (E-1984) se controla en 99.2% mediante la adición de agua de dilución (8) y el flujo cruzado de ácido de secado al

95% (4). El calor de absorción y el calor de dilución resultan en un aumento de temperatura del ácido recirculado. El ácido se bombea a través del enfriador de ácido (C-1988)(9), para aumentar la eficiencia en la torre. La adición de agua, ácido de secado y la absorción de SO_3 aumentan el volumen del ácido fuerte dentro del sistema de ácido. Una porción del volumen de producto se envía a la torre de secado (E-1983)(3) (flujo cruzado) para subir la concentración del ácido de secado en circulación y el ácido restante se bombea a través del enfriador de producto (C-1989) tipo placa hacia la zona de almacenamiento (TK)(10). Los gases de proceso libres de SO_3 son recirculados al cuarto paso del convertidor (D-1981)(11).

El gas que deja la torre de absorción final es descargado hacia la atmósfera a través de la chimenea de la planta (L-1988)(12)

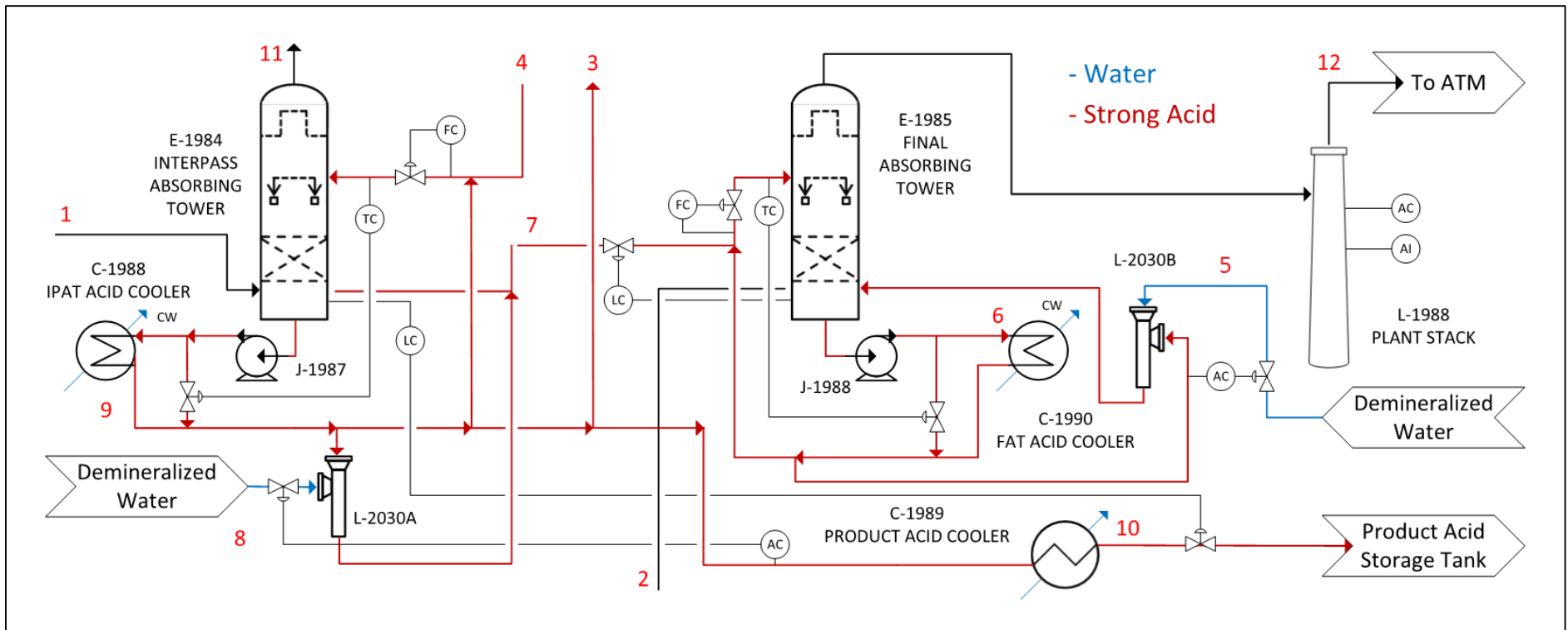


Figura 5: Absorción de Trióxido de Azufre a Ácido Sulfúrico

Fuente: Elaboración Propia

5.2.5. Catalizador

La Figura 6, muestra el catalizador XCs-120 de MECS Inc. utilizado para los cuatro pasos de la planta SAR. Se basa en sales fundidas de Pentóxido de Vanadio y Cesio. Su geometría con surcos permite una mayor área de transferencia y una menor caída de presión. Su rango óptimo de operación va de 390 a 410 [°C] y puede operar hasta los 650 [°C].

El convertidor D-1981 posee en el primer y segundo paso 2,2 [m³] de catalizador cada uno, en el tercero 2,6 [m³] y en el cuarto 3,6 [m³]. El catalizador debe ser depositado sobre camas de cuarzo que hacen de soporte.

Sus dimensiones se muestran en la Tabla 3. Para mayor información sobre el catalizador y sus mecanismos, revisar el anexo 10.6.



Figura 6: Catalizador de anillo tipo Daisy

MECS Inc.

Tabla 3: Dimensiones Catalizador XCs-120

Dimensión	Valor [mm]
Diámetro de Punta a Punta	12
Diámetro Interno	4
Largo	13

MECS Inc.

5.2.6. Producto

El producto, proveniente del proceso SAR, corresponde a 50 toneladas por día de ácido sulfúrico a una concentración de 99.2%.

5.2.7. Efluentes y emisiones

Los efluentes líquidos provenientes de la planta incluyen ácido débil del sistema de limpieza de gases y aguas de emergencia de la torre de lavado (flujo intermitente). Dichos efluentes se envían a las instalaciones de neutralización.

Dentro de los gases de salida de la planta SAR, el único contaminante presente es el SO_2 que por diseño corresponde a 331,3 ppm. Puede ocurrir en ciertas ocasiones, que cuando se forma óleum (SO_3 disuelto en ácido sulfúrico 100%) ocurren emisiones de SO_3 en forma de neblina ácida.

5.3. Diagrama de flujo del Proceso (PFD)

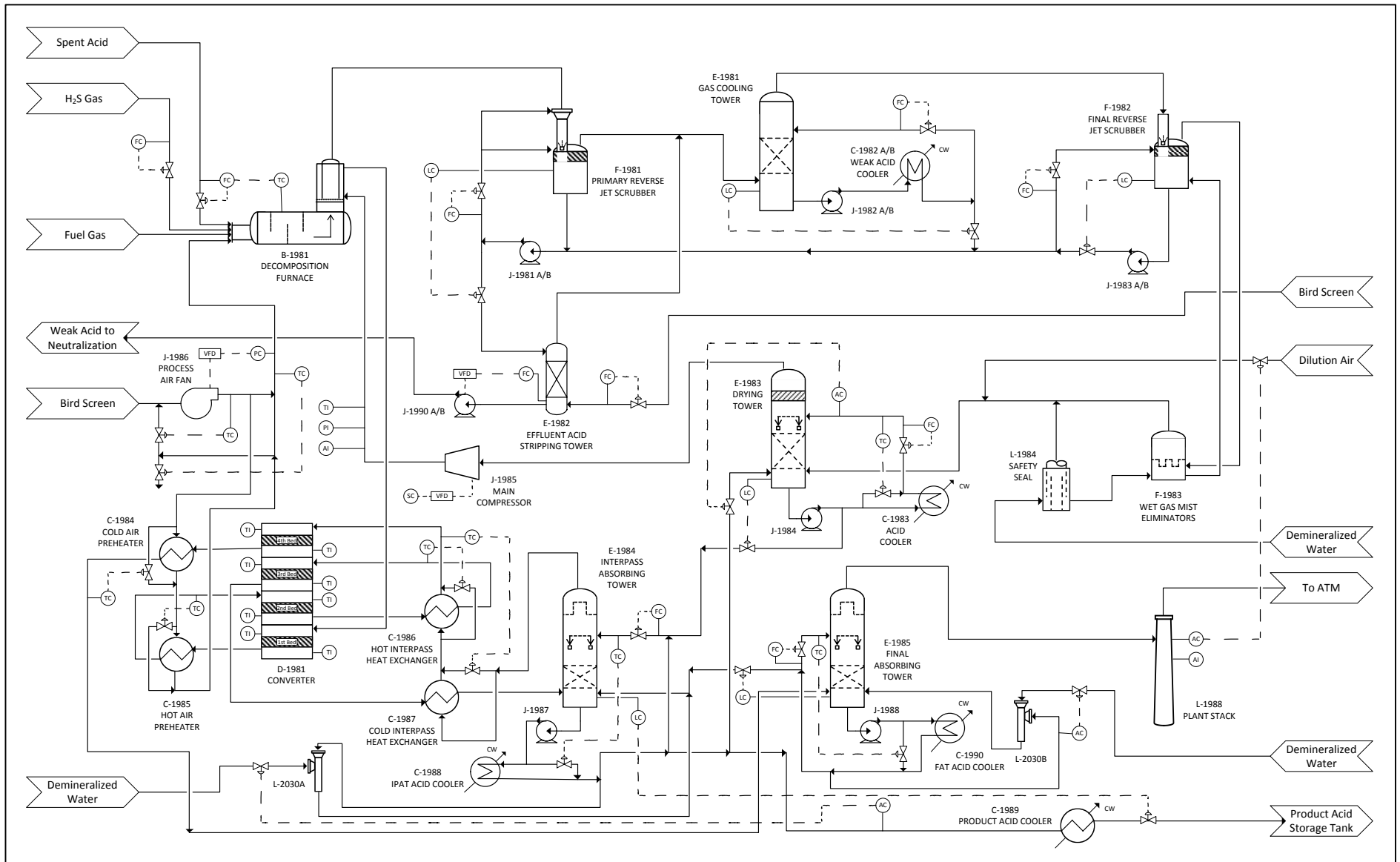


Figura 7: Diagrama de Flujo del Proceso

Fuente: Elaboración Propia

6. Bases

6.1.Situación Actual

Para analizar el funcionamiento del reactor D-1981, donde ocurre la oxidación catalizada del SO_2 a SO_3 , se ha hecho un levantamiento de información relativa a las condiciones del proceso como a la fenomenología del mismo. Para esto, se han utilizado tanto los software Excel, PI Procesbook y Hysys disponibles en la empresa.

En primera instancia, con los documentos del diseño de la planta se hizo el análisis correspondiente para ver cómo debería estar operando la unidad en el papel. Luego, con las mediciones y posterior informe realizado por la empresa HOLTEC, validado por el software PI que entrega información en línea de las variables de proceso, se pudo ver como es la operación real de la planta en un periodo de estudio determinado.

Finalmente, el contraste entre el diseño y la operación analizada permitirá identificar algunos de los factores con mayor impacto en el rendimiento de la planta, y que por lo tanto serán analizados.

6.1.1. Curva de Equilibrio y Rectas de Calentamiento

A partir del equilibrio químico y la ecuación de Arrhenius se obtiene la ecuación (21) o también llamada curva de equilibrio, que permite relacionar la conversión de SO₂ respecto a la temperatura y cuyo origen se explica con mayor detalle en el Anexo 10.3

$$T_e = \frac{-B}{A + R \cdot \ln \left[\frac{\Phi^E}{100 - \Phi^E} \cdot \left(\frac{100 - \frac{1}{2} \cdot e \cdot \frac{\Phi^E}{100}}{f - \frac{1}{2} \cdot e \cdot \frac{\Phi^E}{100}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot P_t^{-1/2} \right]} \quad (21)$$

Donde:

Φ^E = % en Eq. de SO₂ oxidado

e = % v/v (mol/mol) de SO₂ en alimentación

f = % v/v (mol/mol) de O₂ en alimentación

P_t = Presión Total

$A = 0,0938$

$B = -98,591$

La Figura 8 y la Figura 9, muestran respectivamente la curva de equilibrio y rectas de calentamiento para las condiciones de diseño y para la prueba PeGASyS hecha por HOLTEC.

6.1.2. Condición de Diseño

Dentro de la información entregada por la empresa MECS, Inc., el licenciante de la planta, respecto a los distintos escenarios en que se puede llevar a cabo la operación de la unidad (puesta en marcha, *shutdown*, alimentación solo con H₂S, etc), se ha tomado en consideración el caso para una producción de 50 toneladas métricas por día de ácido con presencia de ensuciamiento ya que, es lo que más se asemeja a la operación real. En el anexo 10.2 se muestra la información de diseño para las corrientes de entrada y salida de los distintos pasos del convertidor D-1981.

Considerando lo antes mencionado, se está en condiciones de generar las curvas que permitan modelar la relación conversión v/s temperatura en los distintos lechos del convertidor (Figura 8). Para ello es necesario definir los parámetros a utilizar en la ecuación 21 (Tabla 4).

Tabla 4: Parámetros Ecuación (21) Condiciones Diseño

	Equilibrio pasos 1-3	Equilibrio 4to paso
<i>e</i>	9,97	0,52
<i>f</i>	9,46	5,47
R	0,008314	0,008314
Presión [bar]	1,312	1,092
A	0,0938	0,0938
B	-98,591	-98,591

Fuente: Elaboración Propia

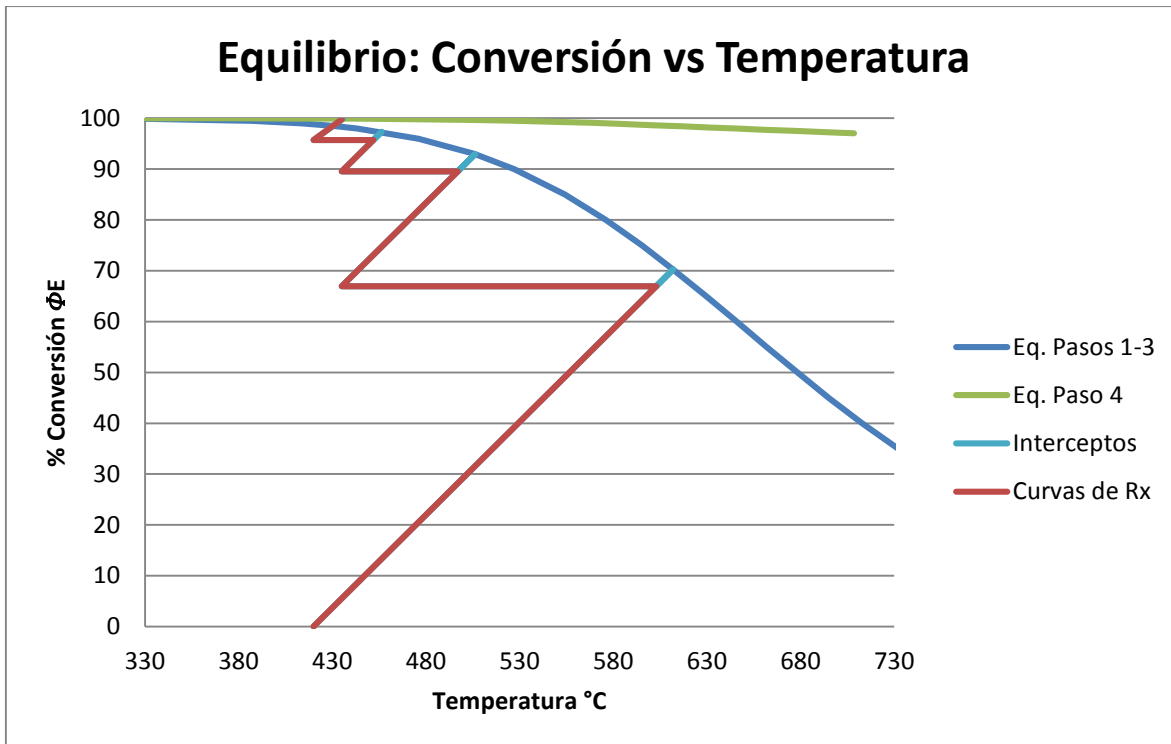


Figura 8: Gráfica Condiciones de Diseño

Fuente: Elaboración Propia

Los valores de temperatura y conversión para cada paso se presentan en la Tabla 5. La eficiencia en la conversión (% de actividad del catalizador), que se calcula contrastando la conversión real alcanzada por cada paso versus la conversión máxima que se puede alcanzar según el equilibrio, va disminuyendo en cada paso hasta llegar al cuarto donde vuelve a aumentar. Esto se debe a la IPAT (torre de absorción intermedia E-1984) absorbe el SO_3 y por ende desplaza el equilibrio favoreciendo la conversión.

Para obtener los interceptos entre ambas gráficas (equilibrio y calentamiento) se hizo una regresión lineal ($Y = a * X + b$) para cada zona de reacción de la curva de calentamiento. Luego mediante la herramienta Solver de Excel se buscó el intercepto entre dicha recta y su curva de equilibrio respectiva. Lo anterior se validó verificando que el balance de masa por componente fuera coherente. La información para generar el gráfico anterior se presenta en el Anexo 10.4

Tabla 5: Condiciones Convertidor Diseño

Etapa	T° in °C	T° out °C	% Conversión	T° Equi.	% Conv. Equi	% act. Catalizador
Paso 1	420	603	66,96	612,05	70,26	95,31
Paso 2	435	497	89,55	506,34	92,94	86,95
Paso 3	435	452	95,72	456,48	97,33	79,27
Paso 4	420	435	99,72	435,72	99,92	95,09

Fuente: Elaboración Propia

Para esta situación, las emisiones calculadas por el licenciante corresponden a 331,1 ppm de SO₂ que sale por la antorcha de la unidad

6.1.3. Prueba PeGASyS

MECS/Dupont cuenta con un servicio llamado PeGASyS (Portable Gas Analysis), que consiste en medir directamente en la planta, la concentración de entrada y salida de SO₂ en cada paso del convertidor.

Con PeGASyS es posible determinar la eficiencia de conversión en cada paso, además de la eficiencia global, optimizaciones en el manejo de temperaturas, obtención de la curva de equilibrio, caídas de presión en cada paso del convertidor, comparaciones con los analizadores en línea de la planta, entre otros. También es posible tomar muestras de gas en la entrada y salida de los intercambiadores de calor, principalmente para analizar diferencias en estos puntos y con esto obtener antecedentes de la existencia de tubos rotos.

Dicho análisis fue llevado a cabo el día 6 de mayo de 2016 mediante dos muestreos (a las 16:05 y 18:18 horas) en el convertidor D-1981 y el intercambiador C-1986, considerando un promedio de producción de ácido de 53 MTPD con un promedio en la corriente de alimentación de 9,5 y 9,2% de SO₂ y O₂ respectivamente.

El test además permitió contrastar con la información entregada por los analizadores en línea de SO₂ y O₂. Para el SO₂ en la alimentación y el O₂ en la salida, se corresponden los valores, sin embargo los datos del SO₂ (407 y 408 ppm) en el analizador a la salida estaban por sobre lo medido en terreno (300 y 290 respectivamente) como muestra la Tabla 32 del anexo 10.4.

Los resultados muestran que la conversión después de cada paso es de aproximadamente 64, 83, 93 y 99,73% respectivamente, y que los catalizadores presentan una eficiencia de 90% para los pasos 1 y 4, y 80% para los pasos 2 y 3. Estos últimos valores representan que tan cerca se está del punto de equilibrio para cada paso, y HOLTEC señala que se obtuvieron mediante un simulador donde se fueron modificando los valores de actividad hasta alcanzar la conversión medida en terreno. La temperatura de salida es calculada en base a la conversión obteniéndose valores similares a lo medido en línea.

Además se señala que para los pasos 1, 3 y 4 las temperaturas de entrada a cada lecho están dentro del rango de operación, pero que para los pasos 1 y 3 se podría aumentar para favorecer la conversión. Para el paso 2 la temperatura está por sobre el rango recomendado por lo que lo ideal es bajarla.

Respecto al intercambiador C_1986, se concluye que no presenta filtraciones significativas entre el lado de alta presión (rico en SO₂) y el de baja presión (pobre en SO₂).

Además se hacen las siguientes recomendaciones:

- Disponer de puntos donde tomar muestras a la salida de los pasos 1, 2 y 3 para ayudar a recopilar información.
- Inspeccionar y calibrar el analizador de SO₂ de los gases de salida.
- Durante la siguiente parada de planta, tomar muestras del catalizador de cada lecho y enviarlas a los laboratorios de MECS Inc. para evaluar su actividad.
- Determinar la temperatura de entrada que maximice el aumento de temperatura a lo largo de cada paso del convertidor.

En la Figura 9 se muestra la curva de equilibrio junto con las curvas de calentamiento generadas con la información de la prueba hecha a las 16:05, y en la Tabla 6 se muestra la comparación entre la situación de diseño y lo medido por PeGASyS

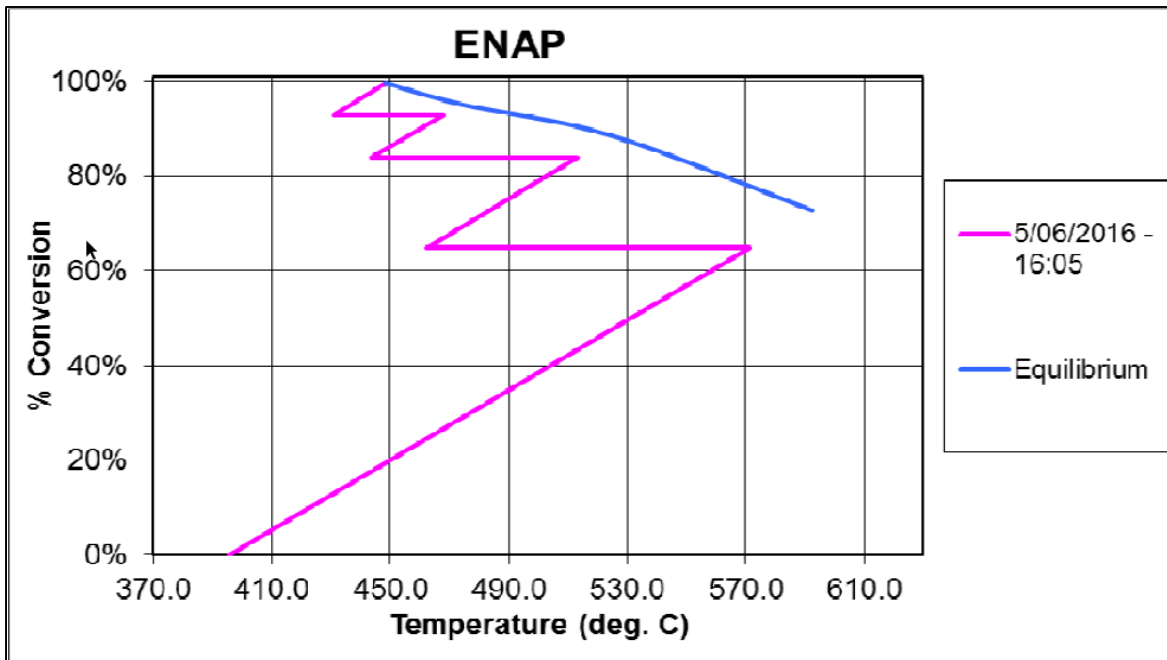


Figura 9: PeGASyS 6 de Mayo 16:05

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Tabla 6: Comparación Diseño vs Pegasys

	Diseño	PeGASyS
T° in Paso 1 [°C]	420	395
T° in Paso 2 [°C]	435	463
T° in Paso 3 [°C]	435	444
T° in Paso 4 [°C]	420	431
% Conv. Paso 1	66,96	64
% Conv. Paso 2	89,55	83
% Conv. Paso 3	95,72	93
% Conv. Paso 4	99,72	99,73
Emisiones SO ₂ ppm	331	295

Fuente: Elaboración Propia

Finalmente, en la Figura 10 se muestra la comparación entre la situación de diseño y lo obtenido por PeGASyS donde se puede observar que para los tres primeros pasos se obtienen conversiones menores a los previsto pero, como muestra la Figura 11, después del cuarto paso la conversión global es similar.

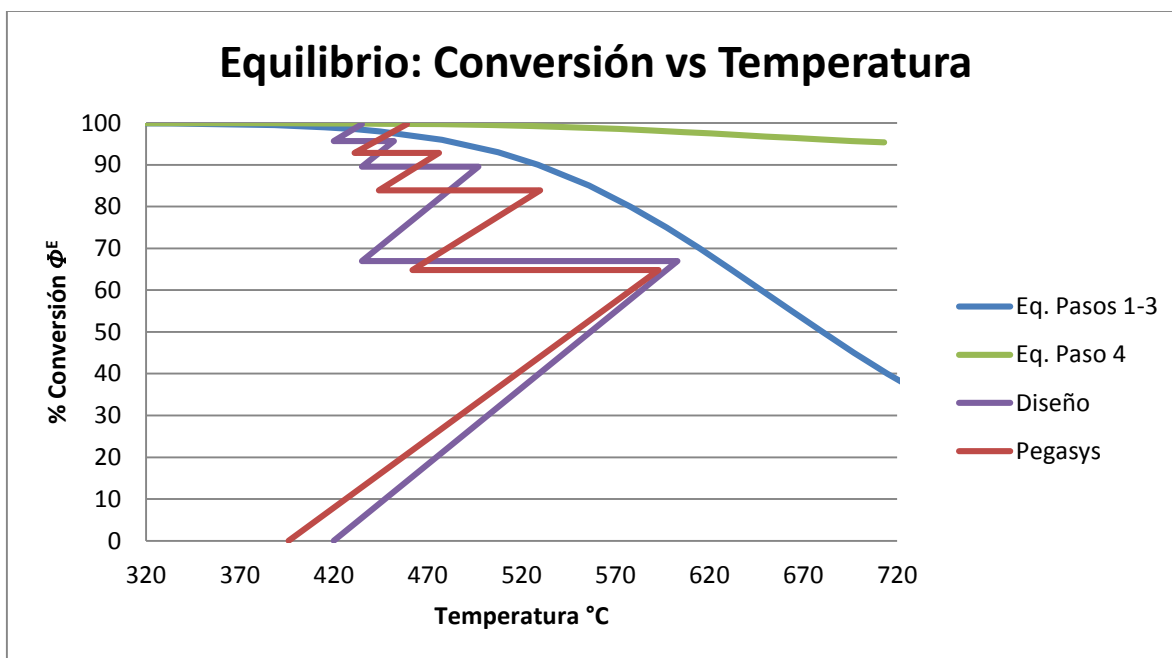


Figura 10: Diseño vs PeGASyS (Real)

Fuente: Elaboración Propia

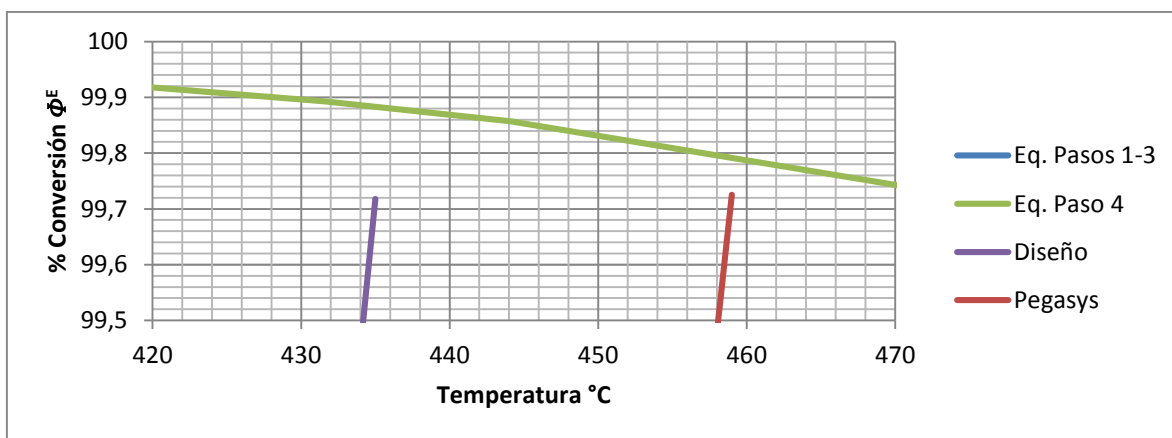


Figura 11: Zoom último Paso

Fuente: Elaboración Propia

6.2.Simulación en Hysys

El software Hysys corresponde a una herramienta informática que permite simular, diseñar y optimizar procesos químicos a nivel industrial, tanto en estado estacionario como dinámico. Posee una amplia base de datos de las propiedades físico-químicas y termodinámicas de diversos fluidos, una variada gama de equipos industriales y algoritmos para realizar todos los balances pertinentes.

Para esta simulación se han utilizado como paquete termodinámico las ecuaciones de estado de Peng–Robinson-Stryjek-Vera (PRSV), que permiten un buen ajuste para los fluidos ocupados que se muestran en la Tabla 7.

Tabla 7: Fluidos Simulación Hysys

Fluido	Fórmula
Agua	H ₂ O
Dióxido de Azufre	SO ₂
Trióxido de Azufre	SO ₃
Oxígeno	O ₂
Nitrógeno	N ₂
Hidrógeno	H ₂
Dióxido de Carbono	CO ₂
Ácido Sulhídrico	H ₂ S
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄
Metano	CH ₄
Etano	C ₂ H ₆
Propano	C ₃ H ₈
Butano	C ₄ H ₁₀
Pentano	C ₅ H ₁₂
Etileno	C ₂ H ₄
2,2,3 Trimetilpentano	C ₈ H ₁₈

Fuente: Elaboración Propia

6.2.1. Zona de Conversión y Absorción

Para llevar a cabo esta simulación, se ha utilizado como referencia la información de las corrientes de diseño entregadas por el licenciante, que se pueden ver en la Tabla 23 del anexo 10.2. Por lo que se hicieron los ajustes necesarios (caídas de presión, composiciones, flujos, etc.) para que la simulación se ajuste lo más posible a dicho escenario y así tener una forma de validarla.

La reacción de oxidación de SO_2 a SO_3 ha sido definida como una reacción de equilibrio, por lo que se han utilizado cuatro reactores de equilibrio que representan los cuatro pasos del convertidor D-1981. Además las torres de absorción (IPAT y FAT) han sido sustituidas por un respectivo intercambiador de calor y splitter de SO_3 , para simplificar el proceso ya que, se asume el 100% de absorción de SO_3 en ambos casos. Finalmente no se ha incluido aún la integración energética, por lo que cada intercambiador, tanto real como virtual (asociados a cada splitter), utilizan servicios sin ninguna restricción para poder alcanzar las temperaturas preestablecidas por diseño.

Los resultados se muestran en la Tabla 8. El valor de “% approach” corresponde a la actividad del catalizador y cuyo valor se fue modificando en cada lecho para obtener la conversión deseada según lo estimado por el diseño. Se puede apreciar la similitud con los valores de diseño, tanto para las condiciones de salida de cada paso (conversión y temperatura) como con el porcentaje de utilización del catalizador para alcanzar dichas condiciones. Como consecuencia de lo anterior, las emisiones de SO_2 en los gases de salida son similares en ambos casos, siendo 331,1 para el diseño y 322,9 para la simulación.

Tabla 8: Simulación Hysys Zona Conversión y Absorción

Etapa	T° in °C	T° out °C	% Conversión	% Approach
Paso 1	420	603,4	66,96	96,32
Paso 2	435	497,2	89,55	86,70
Paso 3	435	452,0	95,72	81,30
Paso 4	420	433,8	99,72	95,40

Fuente: Elaboración Propia

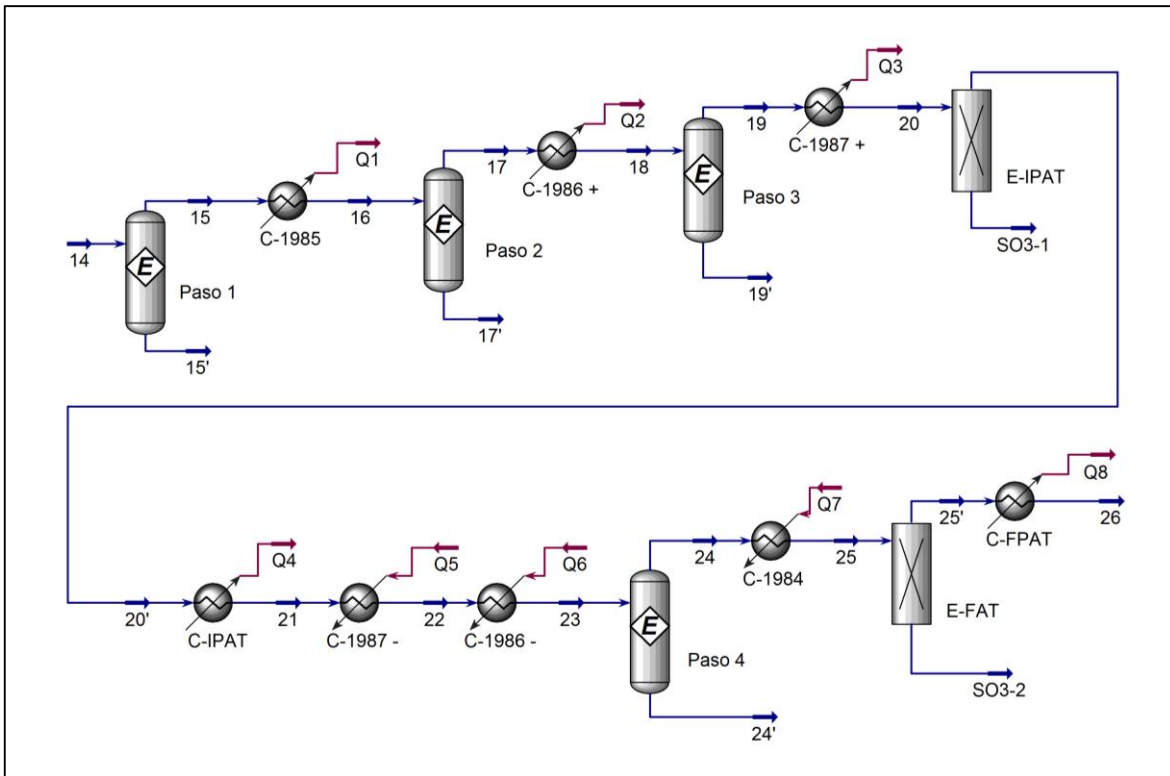


Figura 12: Simulación Hysys Zona Conversión y Absorción

Fuente: Elaboración Propia

6.2.3. Incorporación de Zonas de Descomposición y Limpieza de Gases

Dentro de la zona de descomposición se han añadido las etapas de precalentamiento del aire que entra al Horno B-1981 y que permite llevar a cabo la combustión y la oxidación del azufre en SO_2 . También se incorporó el horno ya mencionado y el recuperador, que fueron representados por un reactor de conversión y un intercambiador respectivamente.

La zona de limpieza de gases ha sido representada, al igual que las torres absorbedoras, por un intercambiador de calor y splitter, en este caso para remover el agua. Cabe destacar la incorporación del soplador de aire y el compresor de gases de proceso.

Debido a que no se conoce la composición exacta del ácido gastado, se ha utilizado como referencia lo que dice el licenciante: 88% en peso de ácido y el 12% restante corresponde a hidrocarburos y agua. Considerando que el ácido gastado proviene de la planta de alquilación, el 2,2,3 Trimetilpentano será el i-octano que representa a los hidrocarburos contaminantes. Dicho compuesto combustiona en el horno junto al fuel gas permitiendo alcanzar la temperatura deseada.

Al utilizar los valores de diseño para las corrientes que entran al horno de descomposición, no se logran alcanzar las condiciones deseadas que corresponden a:

- Temperatura: Permitirá que ocurra la descomposición del ácido (~ 1050 °C)
- %O₂ Salida: Indicador para ver si hay combustión completa ($\sim 1,7\%$)
- Flujo de Gases: La capacidad de la planta está acotada (~ 7100 [kg/h])

Es por esto que se han buscado valores del flujo de aire y ácido, así como la relación entre hidrocarburo y agua presente en el último, que satisfagan las condiciones anteriores. Las bajas emisiones de SO₂, pese al intento de emular las condiciones de diseño, se deben a que la composición del gas que entra al reactor es distinta en ambos casos, estando más diluidos los reactivos por lo que se favorece la conversión y las temperaturas de salida y entrada de cada reactor.

Tabla 9: Simulación Hysys Zona Descomposición y Lavado

Parámetro	Valor Simulación	Valor Diseño
Flujo Aire [kg/h]	3.680	3.344
Temperatura Aire [°C]	499,7	500
Flujo Ácido	2.000	2.367
Relación HC – Agua %	5,2 – 6,8	-
O₂ Salida Horno %	1,72	1,70
Temperatura Horno [°C]	1.044	1.050
Flujo Gases [kg/h]	7.089	7.087
Emisión SO₂ ppm	131,1	331,1

Fuente: Elaboración Propia

6.2.4. Incorporación de Integración Energética

Las distintas reacciones presentes en el proceso de regeneración de ácido sulfúrico.

- Combustión en el horno B-1981
- Oxidación de SO_2 a SO_3 en los pasos del Reactor D-1981
- Absorción (y reacción) del SO_3 en ácido que circula por las torres absorbedoras y de secado.

Son todas exotérmicas por lo que, los licenciantes diseñan este tipo de plantas considerando la integración energética como principal recurso para satisfacer sus requerimientos o en su defecto, generar vapor.

Para la presente simulación se consideran solo las primeras dos situaciones, donde se utiliza la integración energética ya que, en la tercera se emplea agua de refrigeración para enfriar el ácido.

Las corrientes de entrada a la simulación han sido definidas según diseño, a excepción del aire donde se ingresan 4300 [kg/h] al horno B-1981 (4800 entran a la planta y 500 son venteados). Para que las temperaturas de entrada a cada paso también coincidan con las de diseño, como se aprecia en la Tabla 10, es que se han modificado los recursos que se presentan en la Tabla 11. Esto último se condice con la realidad ya que, son principalmente aquellas variables (porcentaje de apertura de la válvula de un bypass) las que se pueden ir modificando para lograr la correcta operación de la planta. Como resultado final se obtuvo, bajo estas condiciones, 242,2 ppm de SO_2 en las emisiones y porcentajes de Oxígeno a la salida del horno y del convertidor (1,75 y 4,91%) que permiten asegurar la combustión y conversión respectivamente.

Tabla 10: Simulación Hysys con Integración Energética

Etapa	T° in °C	T° out °C	% Conversión
Paso 1	420,0	590,0	70,17
Paso 2	434,6	485,4	91,03
Paso 3	435,0	447,5	96,15
Paso 4	420,0	430,6	99,76

Fuente: Elaboración Propia

Tabla 11: Recursos Utilizados Integración Energética

Recurso	% del Flujo
Bypass C-1984	45
Bypass C-1985	7,5
Reflujo C-1981	0,6
Bypass C-1986	19,5
Bypass C-1987	32

Fuente: Elaboración Propia

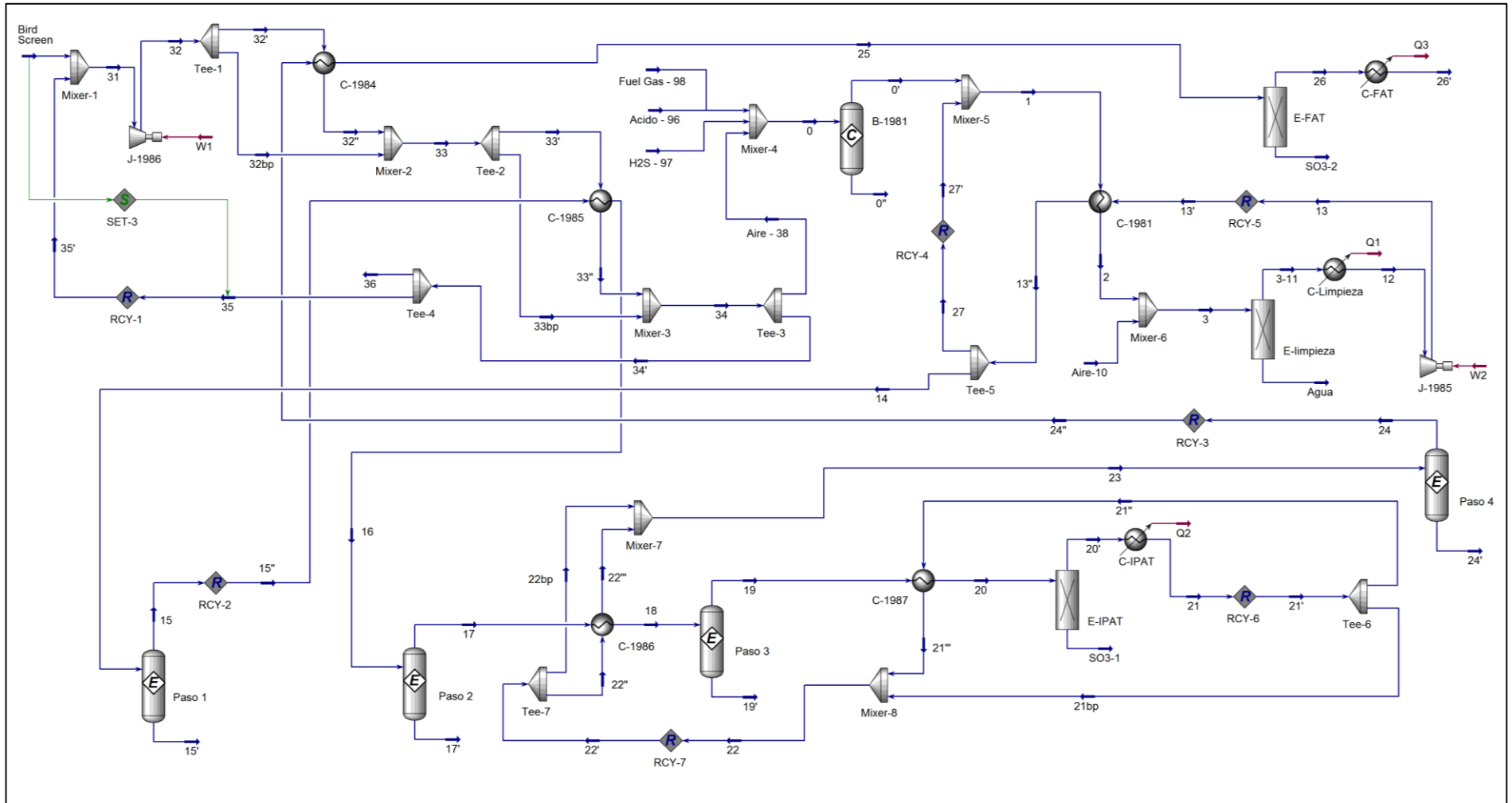


Figura 14: Simulación Con Integración Energética

Fuente: Elaboración Propia

6.2.5. Reactores PFR

Hasta el momento se han utilizado reactores de equilibrio para representar los cuatro pasos del convertidor debido a que son más simples y por ende, permiten que la simulación compile más rápido facilitando armar todo el resto de los equipos y corrientes. Sin embargo para que la simulación emule de mejor manera lo que ocurre en la realidad, se han reemplazado dichos equipos por reactores de flujo pistón (PFR) que permiten sensibilizar cambios de volumen en cada lecho y en el flujo de gases.

Estos reactores funcionan con el siguiente modelo de cinética:

$$r = k \cdot f(basis) - k' \cdot f(basis)$$

$$k = A \cdot e^{\{-E/RT\}} \cdot T^b$$

$$k' = A' \cdot e^{\{-E'/RT\}} \cdot T^{b'}$$

Donde la temperatura está en Kelvin, los términos con apostrofe corresponden a la reacción reversa (SO₃ que pasa a SO₂) y la función “basis” es la relación entre los componentes del gas ya sea en concentración o presión parcial. El resultado es la velocidad de reacción “r” en $\left[\frac{kgmol}{m^3 \cdot s}\right]$. Para obtener los parámetros de Arrhenius *A*, *E* y *b* se utilizó en primera instancia los obtenidos mediante la información de la Tabla 24 como muestra el Anexo 10.3, y que representan a la reacción en términos globales. Luego se fue variando esos valores hasta obtener resultados similares al diseño.

Tabla 12: Parámetros de Arrhenius para reactor PFR en Hysys

Parámetro	Reacción de Formación	Reacción Reversa
<i>A</i>	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$
<i>E</i>	-99.000	-63.300
<i>b</i>	0,3	0,3

Fuente: Elaboración Propia

En primera instancia, y para encontrar los parámetros anteriores, se construyó un modelo que incluyera solamente los reactores, como se muestra en la Figura 15. Una vez que se ajustaron los parámetros de cada reactor como volumen y caída de presión, se corroboró que emularan de buena manera el proceso. Luego fueron incorporados a la simulación más completa que incluye la integración energética, descomposición y lavado de gases. Esto se puede apreciar en la Figura 16.

Ambas situaciones pueden ser utilizadas según se necesite. El segundo caso es más completo pero también se demora más en compilar y todo está acoplado, lo que obliga a hacer modificaciones a los recursos disponibles para alcanzar el escenario deseado. Todo ese se puede evitar usando el primer modelo que es más simple y converge más rápido. A continuación se muestran los resultados ambos casos bajo condiciones de diseño.

Tabla 13: Resultados simulaciones con PFR

Variable	Diseño	Solo PFR	Completa
T° Entrada Paso 1 [°C]	420	420	420,6
T° Entrada Paso 2 [°C]	435	435	434,6
T° Entrada Paso 3 [°C]	435	435	434,9
T° Entrada Paso 4 [°C]	420	420	419,6
% Conversión Paso 1	66,96	65,61	67,24
% Conversión Paso 1	89,55	91,12	91,59
% Conversión Paso 1	95,72	94,63	94,59
% Conversión Paso 1	99,72	99,72	99,73
Emisiones de SO₂ ppm	331,1	326,9	272,5

Fuente: Elaboración Propia

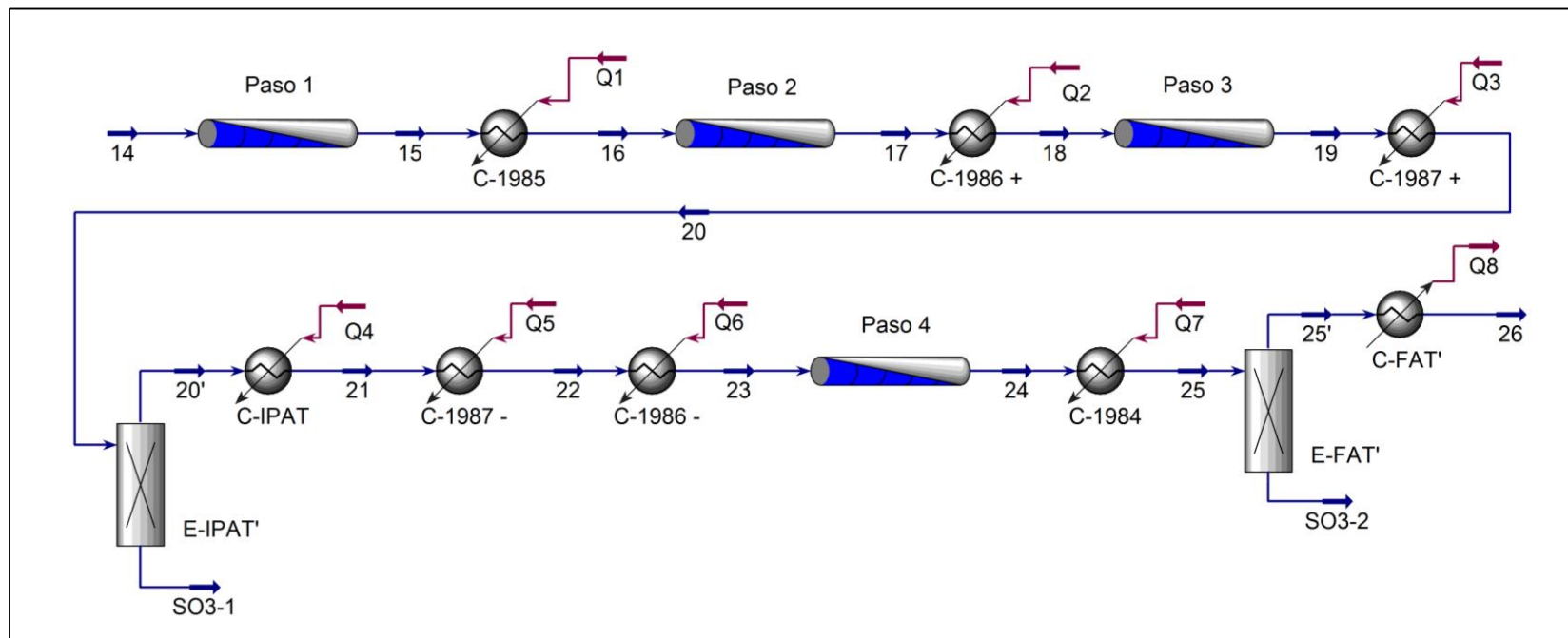


Figura 15: Simulación solo con PFR

Fuente: Elaboración Propia

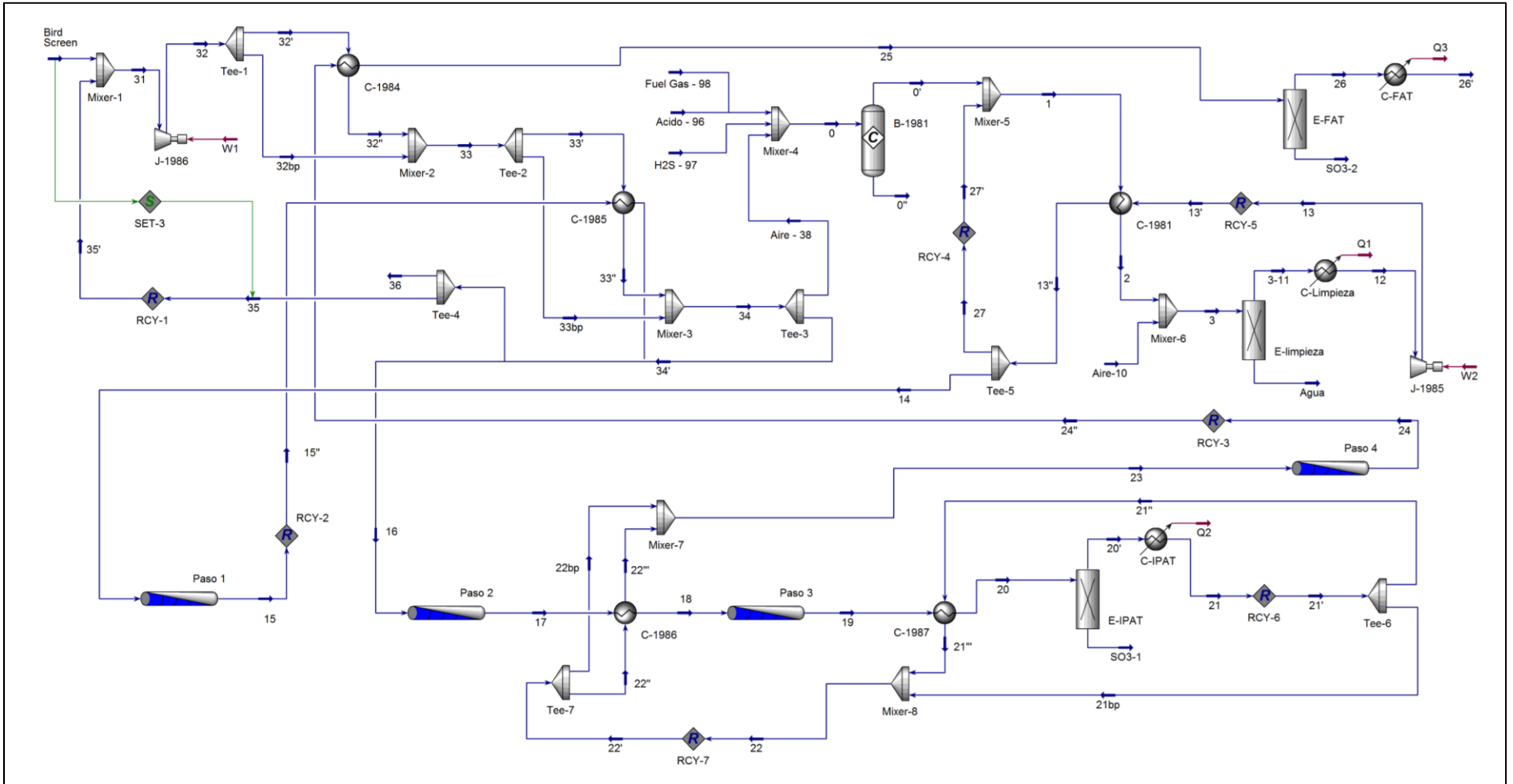


Figura 16: Simulación completa con PFR

Fuente: Elaboración Propia

7. Propuestas

7.1.Optimización de Operación

7.1.1. Diagnóstico

Se ha recopilado información del proceso para un periodo de dos años, desde el 01-07-2015 hasta el 30-6-2016. Para lo cual se ha utilizado el Software PI Processbook que permite un cómodo manejo de los datos históricos. Se aplicaron filtros a ciertas mediciones para eliminar las muestras que no representaban condiciones estables del proceso, ya sea cómo puestas en marcha o paradas de planta. En la Tabla 14 se muestra el valor promedio de algunas variables de interés. Donde el aumento en la temperatura o delta T° permite tener una idea del porcentaje de conversión alcanzado en cada paso.

Tabla 14: Valor Promedio de Condiciones de Operación

Variable	Valor
T° Entrada Paso 1 [°C]	401,95
T° Entrada Paso 2 [°C]	463,51
T° Entrada Paso 3 [°C]	434,44
T° Entrada Paso 4 [°C]	414,54
ΔT° Paso 1 [°C]	188,42
ΔT° Paso 2 [°C]	60,49
ΔT° Paso 3 [°C]	27,78
ΔT° Paso 4 [°C]	26,53
T° Entrada Aire al Horno [°C]	442,49
Emisiones de SO ₂ ppm	361,73

Fuente: Elaboración Propia

El informe PeGASyS arroja que el desempeño de la planta es bueno pese a no ser tan similar al diseño. Sin embargo también destaca que la temperatura de entrada al segundo paso es uno de los puntos débiles de la operación, tal como se puede observar en la

Figura 17. Ya que como vimos al generar las curvas de equilibrio, cuando el gas entra más caliente solo podrá alcanzar conversiones más bajas. Algo similar se puede observar en el primer lecho cuando la temperatura de entrada es superior a 405 - 410 [°C]. Para los dos últimos lechos la relación temperatura de entrada versus delta T° no arroja información ya que, a esa altura el desempeño depende más del comportamiento de los pasos anteriores.

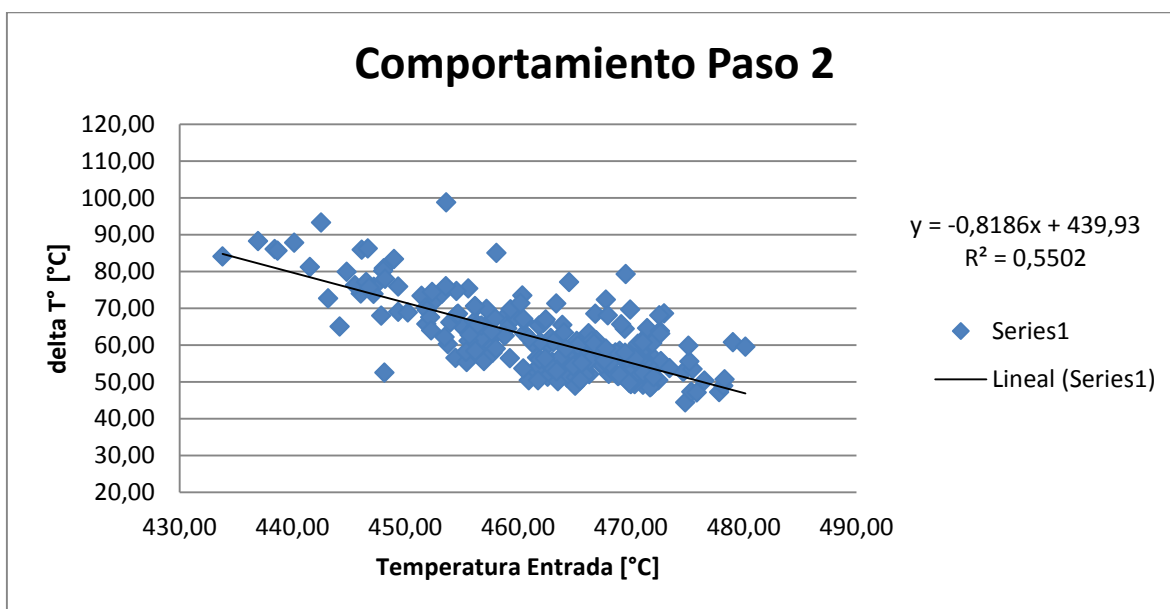


Figura 17: Comportamiento Paso 2

Fuente: Elaboración Propia

Los grados de libertad para optimizar la operación manteniendo las mismas condiciones base (flujos, presiones, composiciones, etc.) corresponden a los recursos utilizados en la integración energética para alcanzar las temperaturas deseadas. Estos recursos corresponden a los flujos que circulan por cada *bypass* de los intercambiadores C-1984, C-1985, C-1986, y C-1987; y el reflujo del recuperador C-1981. El objetivo de cada uno es alcanzar el *set point* de temperatura para la entrada a cada lecho y a la absorbidora final (FAT). Dado que el flujo por cada *bypass* depende de la apertura de su válvula de control asociada, se analizó el comportamiento histórico de dichos actuadores. Los valores se muestran en la Tabla 15.

Tabla 15: Recursos Integración Energética

Recurso	Objetivo	Actuador	Promedio Apertura %
Reflujo C-1981	Enfriar gases hasta temperatura de entrada al primer paso	TV-19805	0,00
Bypass C-1984	Enfriar gases de salida del cuarto paso que van a la FAT	TV-19832	0,19
Bypass C-1985	Enfriar gases hasta temperatura de entrada al segundo paso	TV-19818	75,90
Bypass C-1986	Enfriar gases hasta temperatura de entrada al tercer paso	TV-19821	13,43
Bypass C-1987	Precalear gases hasta temperatura de entrada al cuarto paso	TV-19829	29,98

Fuente: Elaboración Propia

Como se puede apreciar, los dos primeros recursos no han sido utilizados durante el periodo de estudio. En el primer caso esto se debe a que ese reflujo sirve para enfriar los gases que van al primer paso del convertidor en el caso de que salgan muy calientes desde el recuperador. Pero tal como muestra la Tabla 14, los 401,95 [°C] promedio están por debajo de los 420 [°C] del *set point* por lo que se vuelve innecesario enfriar aún más. La causa más probable es la temperatura del aire que ingresa al horno, que también está por debajo de los 500 [°C] previstos por diseño.

Para el segundo caso la explicación es un poco más compleja. Los intercambiadores C-1984 y C-1985 tienen como objetivo inmediato lo mencionado en la tabla anterior y para lo cual han sido previstos sus respectivos lazos de control. Sin embargo ambos tienen el objetivo secundario de precalear el aire que va al horno, desde la temperatura ambiente hasta los 500 [°C] y para lo cual son operados manualmente. Como podemos observar no solo el bypass del primero está cerrado, sino que además, la válvula del bypass del segundo tiene una apertura considerable.

Esto significa que en el C-1985 no se está enfriando el gas de proceso con todo el aire disponible, lo que explica la alta temperatura de entrada al segundo lecho. Luego, la corriente de gas que pasa por el C-1984, dado que tiene menor temperatura, no puede suministrar el calor necesario para suplir el menor intercambio que hay en el intercambiador C-1985. Esto explica la baja temperatura del aire que entra al horno y por ende la no utilización del reflujo asociado al C-1981.

A su vez, no se pudo hacer un análisis cuantitativo de los datos fuera de rango precisamente por la variabilidad de los mismos y las restricciones de los instrumentos. Por ejemplo, el analizador de SO_2 en la chimenea solo mide hasta 2200 ppm, por lo que cualquier valor superior a esto, solo marcará esa cifra. Sin embargo, se puede observar cualitativamente en aquel set de datos que una de las causas más significativas para las altas emisiones, es la baja temperatura de entrada en alguno o en más de uno de los cuatro lechos. Como se explicó anteriormente esto sucede porque el catalizador necesita un mínimo de temperatura para que se active y ocurra la reacción.

Todo lo anterior nos lleva a la siguiente conclusión. Los gases que entren muy fríos no lograrán activar de manera óptima el catalizador y por ende la conversión será baja. Y por otro lado, cuando los gases entren muy calientes estarán más cerca del equilibrio y por ende, tampoco podrán alcanzar grandes conversiones.

7.1.2. Solución

El primer enfoque para resolver el problema fue utilizar el software Hysys para simular la planta y luego usar dicha simulación para buscar las condiciones de operación óptimas. Sin embargo luego de recopilar información se verificó que un factor determinante en el funcionamiento de este tipo de plantas corresponde a la activación del catalizador utilizado en el proceso, hecho que sucede de manera gradual al aumentar la temperatura. Esto no pudo ser emulado mediante el software, por lo que se optó por adaptar un procedimiento de optimización, sugerido por el licenciante, de acuerdo a la realidad operacional de esta planta.

Según los procedimientos de MECS (adjuntos en el Anexo 10.7), la manera de llevar a cabo la optimización bajo condiciones estables de operación consiste en llevar la temperatura de entrada a cada lecho al mínimo del rango recomendado, es decir 390 [°C] para el catalizador usado en este caso. Luego se debe aumentar la temperatura de entrada al primer paso en 2 a 5 [°C] y permitir que se estabilice el reactor por un lapso de cuatro horas. Si la nueva temperatura de entrada resulta en un mayor delta T° a través del lecho, se debe volver a realizar la operación. Sin embargo, si el efecto es un menor delta T°, se debe volver a la temperatura de entrada que presentó el mayor incremento de temperatura en el lecho. El problema de este procedimiento es que históricamente una de las principales causas porque la planta debe parar es por enfriamiento de los lechos, por lo que este protocolo compromete la operación continua de la unidad.

Dado lo anterior es que se propone buscar el punto óptimo para cada paso desde las condiciones reales de operación y sin tener que bajar a 390 [°C]. Para el primer paso, que actualmente opera a 402 [°C], se disminuirá la temperatura de entrada en dos grados, se esperará una hora a que se estabilice la planta y si el incremento de temperatura a lo largo del paso aumenta, se repetirá la operación hasta encontrar el mejor desempeño. Luego se hará lo mismo pero aumentando dos grados la temperatura de entrada, y se compararán ambas situaciones para ver si el óptimo está sobre o bajo la temperatura actual. Para este

paso se hará así precisamente porque 402 [°C] está casi en la mitad del rango óptimo sugerido por el licenciante (390-410 [°C]).

Manteniendo la temperatura óptima encontrada para el primer paso, se procederá a disminuir la temperatura actual del segundo paso (463 [°C]) en 5 [°C] y esperar una hora que la planta se estabilice. Esto se hará hasta los 415 [°C] donde luego se pasará de disminuir cinco grados a dos ya que, se está más cerca del óptimo. Una vez se reduzca la temperatura de entrada en dos grados, se esperará una hora y de haber un aumento en el delta T° del lecho se seguirá realizando el procedimiento hasta encontrar el óptimo.

Para optimizar el paso tres se realizará el mismo procedimiento anterior manteniendo las temperaturas óptimas encontradas para los dos primeros pasos. Debido a que la diferencia de temperatura a lo largo del lecho puede sufrir variaciones muy sutiles que impidan ver si se está acercando o alejando del mejor desempeño, es que se sugiere ver también el comportamiento de las emisiones de SO₂, donde menores ppm implican mejor desempeño y viceversa.

Para el cuarto paso que está operando a 414 [°C] se realizará lo mismo que para los pasos dos y tres, pero la disminución de temperatura será desde un principio de dos grados. Debido a que es el paso con menor conversión, y por ende menor liberación de energía, se vuelve necesario hacer el contraste del desempeño con las ppm de SO₂ en la chimenea y no con el incremento de temperatura del lecho.

Para lograr lo anterior se deberá operar manualmente, desde la sala de control, la apertura de las válvulas asociadas al *bypass* de los intercambiadores C-1984, C-1985, C-1986, C-1987 y del reflujo del recuperador C-1981. Como se pudo observar en la Tabla 11, para que la simulación de Hysys fuera similar al diseño, el flujo que pasa por el *bypass* de los intercambiadores C-1984 y C-1985 es respectivamente un 45 y 7,5% del flujo total. Sin embargo al ver la Tabla 15 se puede apreciar que en la práctica ocurre lo contrario con las válvulas asociadas a esos intercambiadores (0,19 y 75,9 % de apertura respectivamente),

por lo que es de esperar que bajo las condiciones optimizadas, el porcentaje de apertura promedio de la primera sea mayor y el de la segunda sea menor que en la actualidad

Se hace necesario utilizar este procedimiento primero porque cualquier modificación debe ser sutil para evitar alterar el correcto funcionamiento de la planta, y segundo porque se debe sensibilizar el efecto que tiene la temperatura de entrada a cada lecho en el desempeño del convertidor. Lo último porque pese a saber teóricamente el rango óptimo de operación para este catalizador, no se pueden asignar arbitrariamente las temperaturas de entrada a cada paso ya que, por ejemplo, no se sabe cuál será el comportamiento del segundo paso después de tanto tiempo operando en las condiciones actuales. Es por esto que la temperatura ideal para cada paso debe ser obtenida empíricamente.

Utilizando la simulación en Hysys ya validada, se evaluó el funcionamiento de la planta a 390, 400 y 400 [°C] de ingreso para cada paso. Con el fin de tener una idea de lo que se puede lograr mejorando las condiciones actuales de operación. Los resultados se presentan en la Tabla 16.

Tabla 16: Evaluación de diferentes escenarios de operación

Temperaturas de Simulación	Actual	Diseño	410 °C	400 °C	390 °C
% Conversión Paso 1	69,44	65,69	67,81	69,86	71,85
% Conversión Paso 2	89,83	91,25	93,09	93,82	94,46
% Conversión Paso 3	94,50	94,63	95,77	96,18	96,56
% Conversión Paso 4	99,73	99,72	99,81	99,84	99,87
Emisiones SO₂ ppm	318,2	324,3	225,7	183,1	147,6

Fuente: Elaboración Propia

También vale mencionar que este procedimiento se puede ajustar para realizar la búsqueda del óptimo luego de que la planta haya estado detenida, lo que puede ser incluso más provechoso ya que se evita tener que llegar a las temperaturas actuales de operación para luego bajarlas, con toda la demora que eso implica producto de la inercia térmica.

Como se puede apreciar, operar la planta con temperaturas de entrada a cada paso más bajas permite reducir entre 100 a 180 ppm de SO₂ en las emisiones al ambiente. Ya que hay una mayor formación de SO₃, y por ende mayor producción de ácido sulfúrico. Las temperaturas de entrada a cada paso no tienen que ser necesariamente iguales entre sí, sino que la simulación fue hecha así de modo ilustrativo. Además, el software no permite evaluar el porcentaje de activación del catalizador por lo que en el simulador, el óptimo siempre estará a la menor temperatura posible.

Y por último, una vez hecha la optimización existe la posibilidad de aumentar la carga con que opera la unidad para así producir más ácido. Para evaluar esta situación se optó por flujos de gases de proceso que bajo las nuevas temperaturas de operación, mantengan el mismo nivel de emisiones. En este análisis y para poder hacer la comparación, se aumentó la carga de gas de proceso sin aumentar el aire de dilución, sin embargo en la práctica si se llega a aumentar la carga, se debe aumentar el aire lo cual también mejoraría la conversión. Como podemos ver en la Tabla 17, una vez que la planta aumenta su eficiencia producto de una optimización aún existen otros limitantes que restringen el aumento de carga como el tamaño de los equipos, en especial los relativos a la integración energética que, producto de la mayor cantidad de SO₂, deberán transferir mayor calor en un mismo volumen ya definido. Las comparaciones fueron hechas respecto a las condiciones de Diseño.

Tabla 17: Aumento de Carga después de Optimización

Temperaturas de Simulación	410 °C	400 °C	390 °C
Carga [kg-mol/h]	6.922	7.529	8.137
Aumento de Carga %	17,2	27,5	37,8
kJ/h removido	5,48E+06	5,73E+06	5,95E+06
Aumento de Calor %	6,35%	11,10%	15,39%
ppm de SO₂	324,4	324,3	323

Fuente: Elaboración Propia

7.2. Manejo de Catalizador

MECS Inc., actual proveedor del catalizador XCs-120, ofrece además el catalizador SCX-2000 denominado “*Super Cesium Catalyst*”. El cual está diseñado para los últimos pasos de un convertidor ya que maximiza la conversión. Por lo que existe la alternativa de cambiar a este catalizador el último paso, y que por tener un mayor contenido de Cesio, permitirá operar a una menor temperatura y alcanzar un mejor desempeño.

No obstante cabe destacar que ambos catalizadores mencionados presentan la ventaja de que permiten operar a temperaturas más bajas que un catalizador tradicional sin embargo, sobre los 420 [°C] (temperatura de activación de estos últimos) no hay ninguna ventaja comparativa. Esto lleva a que en muchas plantas, según el perfil de temperaturas, el relleno de cada lecho se realice con catalizador rico en Cesio en la parte superior y catalizador tradicional en el resto.

Además, y en paralelo a lo anterior, aún hay un espacio disponible para añadir catalizador en el convertidor como se muestra en la Tabla 18. Donde como resultado se obtiene que al añadir catalizador en ese volumen, las emisiones bajan de 326,9 a 324,6 ppm de SO₂. Este impacto despreciable se explica por el perfil de conversión a lo largo de los lechos, como muestran las figuras más adelante, donde la asíntota converge muy rápido al equilibrio lo que significa que la reacción ocurre casi en su totalidad al principio del lecho, sobre todo en los pasos superiores.

Tabla 18: Volumen disponible Convertidor D-1981

	Volumen actual [L]	Aumento Disponible [mm]	Volumen final [L]	Conversión %
Paso 1	2.200	70	2.419	66,68
Paso 2	2.200	70	2.419	91,43
Paso 3	2.600	83	2.862	94,66
Paso 4	3.600	115	3.962	99,72

Fuente: Elaboración Propia

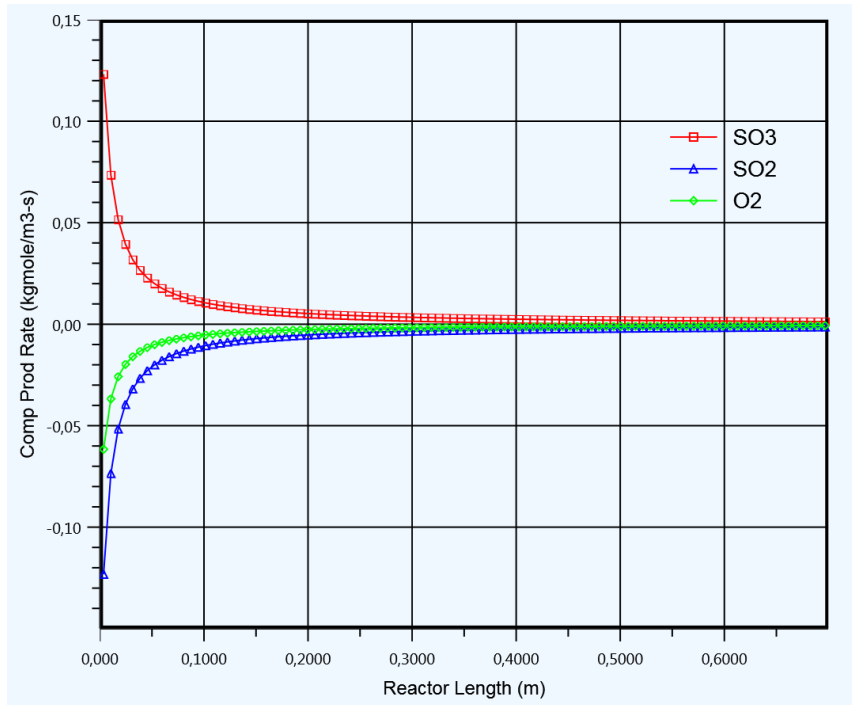


Figura 18: Perfil de Velocidad de Reacción Paso 1

Fuente: Elaboración Propia

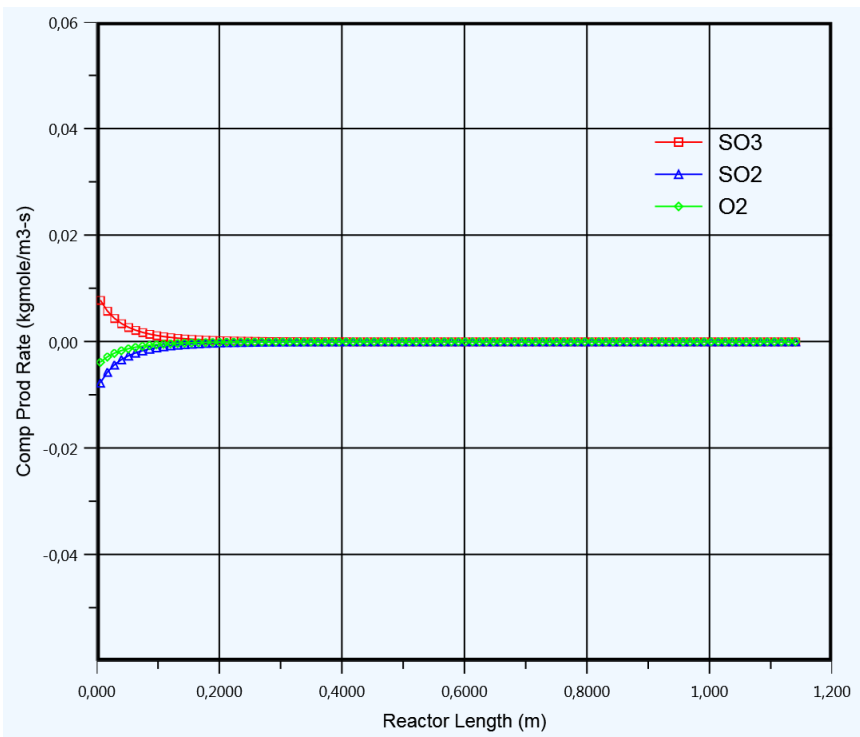


Figura 19: Perfil de Velocidad de Reacción Paso 4

Fuente: Elaboración Propia

En vista de lo anterior, no se sugiere adicionar más catalizador al espacio disponible ya que su repercusión en las emisiones no lo justifica.

Por último, la planta SAR debe parar cada dos años por mantención programada con la finalidad, entre otras, de hacer un recambio al catalizador del primer paso y de alguno de los otros tres pasos según corresponda. No obstante, el recambio no es total ya que se trata de reutilizar el catalizador que esté en buenas condiciones separándolo mediante harneo. Luego se debe clasificar (generalmente en tambores) el catalizador extraído según el paso correspondiente y la ubicación dentro de él. Posteriormente revisar que lotes de catalizador están en condiciones de ser reutilizado, y se separarlos del resto. Finalmente, cuando se vuelva a cargar el catalizador viejo se debe hacer para que quede con el mismo orden en que fue clasificado, y luego se añade el catalizador nuevo en la parte superior del lecho. Con esto se evita que cada lote de catalizador reutilizado opere a temperaturas más bajas de las que operaba con anterioridad, y la merma en rendimiento que eso podría significar. Por otro lado, se deben enviar muestras de catalizador al licenciante para que haga los análisis de actividad pertinentes.

7.3. Mayor Presión de Operación

Dado que la reacción necesita un mol de SO_2 y medio mol de O_2 para producir un mol de SO_3 , un aumento en la presión desplaza el equilibrio al lado con menor cantidad de moles, es decir hacia los productos.

Pese a que aumentar la presión mejora la conversión como dice la teoría, y que se puede corroborar con la simulación en Hysys. Llevar a cabo esto es inviable ya que la presión no es un recurso que pueda ser manejado a voluntad, primero porque dada la configuración actual la presión de salida de los gases será siempre la atmosférica y segundo porque los equipos, válvulas y líneas han sido diseñadas para trabajar bajo ciertas condiciones por lo que alterar eso puede ser tanto complicado como riesgoso.

7.4. Inyección de Aire de Dilución Enriquecido con O₂

Actualmente se inyecta aire de dilución antes de la torre de secado E-1983 con el fin de lograr la razón de O₂/SO₂ necesaria para la conversión. El aire inyectado proviene del ambiente por lo tanto su composición (en base seca) es de 78% en Nitrógeno (N₂), 21% en Oxígeno (O₂) y 1% de otros compuestos. Donde solo el oxígeno está involucrado en la reacción por lo que el resto son gases inertes para efectos de esta planta.

Se hicieron distintos análisis utilizando la simulación en Hysys. En primer lugar, y manteniendo constante el flujo de gases de proceso (5903 [kg/h]) y aire de dilución (2250 [kg/h]), se analizó el comportamiento de la planta al aumentar el porcentaje de O₂ presente en el aire. La Figura 20 muestra como al enriquecer en oxígeno un mismo volumen de aire, las emisiones de SO₂ disminuyen (la conversión aumenta) ya que, la relación de SO₂/O₂ varía. Sin embargo, como se puede ver el comportamiento es potencial por lo que, aumentar el Oxígeno cada vez va teniendo menos impacto en reducir emisiones. Además al comparar el calor que se ha de remover para llegar a las temperaturas de diseño tanto en el caso base (20,39% de O₂) como en el último punto (75,39% de O₂), se pasa de $4,959 \cdot 10^6$ [kJ/h] a $4,984 \cdot 10^6$ [kJ/h] que significa un aumento de un 0,5% producto de la mayor conversión

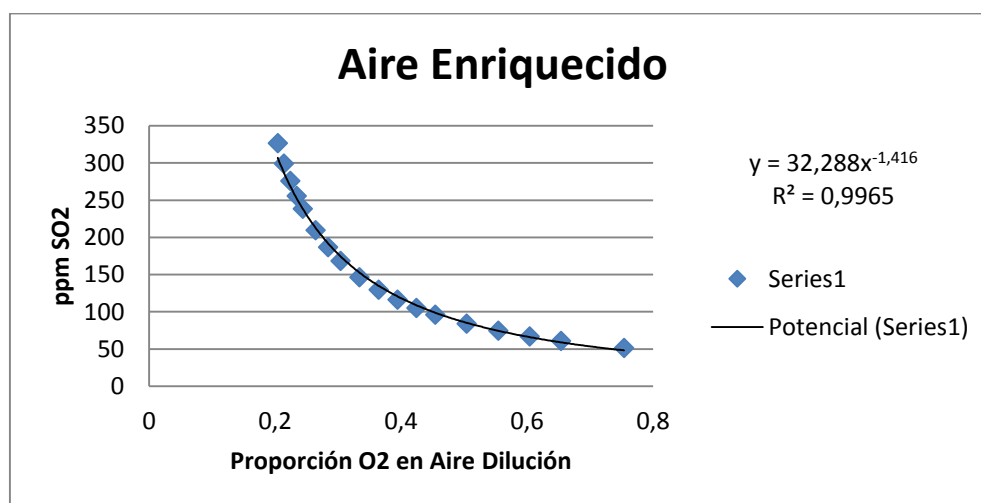


Figura 20: Comportamiento SAR con aire enriquecido

Fuente: Elaboración Propia

Luego, para distintos porcentajes de Oxígeno en el aire de dilución, se analizó cuánto gas se puede procesar manteniendo la relación 1,1 de SO₂/O₂ que corresponde al diseño. Sin embargo como se puede apreciar en la Tabla 19, pese a que la proporción de ambos reactivos es la misma, la conversión disminuye (las ppm aumentan) y esto sucede por el mayor volumen de gases a procesar para una capacidad finita de los reactores. Esto sugiere que si se quiere tratar un flujo mayor de gases, la proporción de SO₂ sobre O₂ debe disminuir para mantener buenos niveles de conversión, ya que el dióxido de azufre estará más diluido. Además para el último caso (25,39% de O₂) el calor que ha de ser removido es un 19% mayor que en el caso base, lo cual podría sobrepasar la capacidad de los intercambiadores.

Tabla 19: Aire enriquecido manteniendo proporción 1,1 SO₂/O₂

% O2	Flujo de Gases kg/h	kJ/h removido	PPM SO2
20,39	5.903	4,96E+06	326,9
21,39	6.193	5,16E+06	331,1
22,39	6.482	5,34E+06	334,7
23,39	6.770	5,54E+06	338,5
24,39	7.059	5,73E+06	342,5
25,39	7.347	5,92E+06	346,2

Fuente: Elaboración Propia

Se analizó entonces a modo ilustrativo, cuánto es el volumen de gases que se puede procesar para cierta composición de aire de dilución, y que permita mantener las emisiones o conversión propuesta por diseño. La Tabla 20 muestra como para un aumento de 5% de Oxígeno se puede procesar un 21% más de gases sin embargo, y como ya se dijo, la mayor cantidad de energía que ha de ser retirada del sistema y/o intercambiada es un inconveniente ya que los equipos actuales podrían no dar abasto.

Tabla 20: Flujo constante de aire enriquecido al 25,39% de O₂

% O ₂	Flujo de Gases kg/h	Razón SO ₂ /O ₂	PPM SO ₂	kJ/h removido	Aumento de Carga	Aumento de Calor
25,39	7.156	1,076	327,0	5,79E+06	21,23%	16,71%

Fuente: Elaboración Propia

Para el caso anterior no solo aumenta la carga de gases de proceso sino que el flujo de aire se mantiene constante por lo que, el flujo total de gases que ingresa al convertidor también aumenta lo que explica el mayor calor a extraer del sistema. Por eso ahora manteniendo el mismo porcentaje de oxígeno en el aire, se buscará una relación entre el flujo de gases de proceso y aire que mantenga constante el flujo total de gases y la conversión (emisiones). Como se puede observar en la Tabla 21, enriquecer con oxígeno permite disminuir el volumen de aire de dilución a utilizar y reemplazarlo con carga; y el hecho de que haya más SO₂ por oxidar explica el leve aumento en el calor total a manejar.

Tabla 21: Flujo total de gases constante con aire al 25,39%

% O ₂	Flujo de Gases kg/h	Flujo aire kg/h	Razón SO ₂ /O ₂	PPM SO ₂	kJ/h removido	Aumento de Carga	Aumento de Calor
25,39	6.330	1.990	1,082	327,2	5,12E+06	7,23%	3,12%

Fuente: Elaboración Propia

Para la implementación de este tipo de mejoras se tiene que analizar cuál es el objetivo que se persigue, si aumentar la carga o bajar las emisiones. Y además, dado que la forma de enriquecer el aire es añadiendo oxígeno a la línea, se debe evaluar desde el punto de vista logístico como se llevaría a cabo esto ya que, el oxígeno es el comburente por antonomasia por lo que su manejo dentro de una refinería requiere especial cuidado. A diferencia de otras situaciones donde el aire enriquecido se usa para favorecer alguna combustión, y por ende se debe regular su concentración para evitar escapes de temperatura; este no es el caso ya que la conversión no podrá ser mayor a la que permite el equilibrio químico.

8. Conclusiones

Tanto la información histórica recopilada de la unidad como lo medido por PeGASyS, muestran que para condiciones estables de operación, durante el periodo de estudio, el desempeño de la unidad fue aceptable logrando emisiones promedio de 361,7 ppm de SO₂. Sin embargo lo anterior, las condiciones de operación de la unidad pueden ser mejoradas con la finalidad de optimizar el proceso.

Se pensó en un principio que dicha optimización podría ser hecha con el software Hysys, para lo cual se debía hacer y validar una simulación de la planta. Una vez realizada la simulación se presentó el inconveniente de que en la simulación fue posible incorporar la activación/desactivación del catalizador por lo que, buscaba el óptimo de acuerdo al equilibrio y cinética de reacción. Por lo anterior, con la simulación se obtiene que el óptimo siempre será la temperatura mínima del rango que se ingresa para que corra la reacción.

Dado lo anterior, el óptimo ha de ser obtenido empíricamente porque estará sujeto a las condiciones de cada unidad en particular. Esta es la única forma de comprobar en qué grado el catalizador ha perdido actividad producto del desgaste inherente a la operación. No obstante la información que entrega el licenciante, respecto al rango de temperaturas óptimas para que el catalizador opere adecuadamente, permiten tener una referencia para el resultado de la optimización.

Se evaluaron también otros factores, que una vez hecha la optimización anterior, pueden ser una alternativa para mejorar. Como primera alternativa, pese a que la teoría dice que aumentar la presión mejora el rendimiento, llevarlo a cabo es una alternativa inviable por lo que se descartó, y como segunda alternativa, rellenar con más catalizador el espacio físico disponible en el convertidor también se descartó porque el aporte final es despreciable.

Además, existe la posibilidad de reemplazar el catalizador del cuarto paso por otro catalizador diseñado específicamente para las últimas etapas y que aumentaría la conversión. Sin embargo lo anterior, la unidad existente cuenta con un catalizador recomendado e ideal para la configuración actual de la planta

Finalmente, enriquecer en oxígeno el aire de dilución que actualmente ingresa antes de la torre de secado es una alternativa que puede ser ocupada para bajar las emisiones, ya que permite una disminución considerable de las ppm de SO₂ para un mismo volumen de gases a tratar. Además el enriquecimiento con oxígeno permite aumentar la producción de ácido ya que mejora la conversión de la unidad.

Cuando se hace una optimización o una mejora, se abre la posibilidad de aumentar la carga en la unidad lo que aumentaría también el calor disponible a manejar. Lo anterior requiere analizar hidráulicamente la unidad y el diseño de los equipos involucrados, sobre todo los intercambiadores de calor, ya que su diseño considera un volumen de gases definido.

9. Bibliografía

- ENAP (2016). *Memoria Anual 2015*. Chile
- HOLTEC Ltda.. (2014). *X Mesa Redonda de Plantas de Ácido Sulfúrico*. Chile
- HOLTEC Ltda.. (2014). *Conocimientos para la Operación de Plantas de Ácido Sulfúrico*. Concón, Chile: ENAP Refinería Aconcagua
- Douglas K. Louie. (2014). *Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing*. Ontario, Canada: DKL Engineering, Inc.
- Pizarro V, Xavier. (2014) *Modelo predictivo de consumo global de energía de ENAP refinería Aconcagua*. Valparaíso, Chile: USM.

10. Anexos

10.1. Listado de Equipos

Tabla 22: Listado de Equipos SAR

N° de ítem	Descripción
J-1981 A/B	Bomba del lavador primario
J-1982 A/B	Bomba de la torre de enfriamiento
J-1983 A/B	Bomba del lavador secundario
J-1984 A/B	Bomba de la torre de secado
J-1985	Compresor principal
J-1986	Ventilador de aire de proceso
J-1987 A/B	Bomba de la torre de absorción intermedia
J-1988 A/B	Bomba de la Torre de absorción final
J-1990 A/B	Bomba del stripper de efluente
C-1981	Recuperador
C-1982 A/B	Enfriadores de ácido débil
C-1983	Enfriador de ácido de la torre de secado
C-1984	Intercambiador de calor de aire frío
C-1985	Intercambiador de calor de aire caliente
C-1986	Intercambiador de calor intermedio caliente
C-1987	Intercambiador de calor intermedio frío
C-1988	Enfriador de ácido de la torre intermedia
C-1989	Enfriador de ácido de producto 99,2%
C-1990	Enfriador de ácido de la torre final
B-1981	Horno de Descomposición
D-1981	Convertidor
E-1981	Torre de enfriamiento
E-1982	Stripper de efluente
E-1983	Torre de secado
E-1984	Torre de absorción intermedia

E-1985	Torre de absorción final
F-1981	Lavador Primario
F-1982	Lavador Final
F-1983	Eliminador de neblina de torre final
L-1984	Sello de seguridad para la limpieza de gas
L-1988	Chimenea de la planta

Fuente: Elaboración Propia

10.2. Stream Data Diseño

Tabla 23: Stream Data Diseño

Stream	Unit	14	15	16	17	18	19	23	24
		P1 in	P1 out	P2 in	P2 out	P3 in	P3 out	P4 in	P4 out
SO ₂	kgmol/h	21,25	7,02	7,02	2,22	2,22	0,91	0,96	0,06
SO ₃		0	14,23	14,23	19,03	19,03	20,34	0	0,9
O ₂		20,16	13,05	13,05	10,65	10,65	9,99	9,99	9,54
N ₂		154,42	154,42	154,42	154,42	154,42	154,42	154,42	154,42
CO ₂		17,16	17,16	17,16	17,16	17,16	17,16	17,16	17,16
H ₂ O		0	0	0	0	0	0	0	0
Total		212,99	205,88	205,88	203,48	203,48	202,82	182,53	182,08
Pressure	mm WC	3.043	2.426	2.271	2.172	2.063	2.063	800	696
Temperature	°C	420	603	435	497	435	452	420	435
Enthalpy	Mkcal/h	0,72	1,06	0,75	0,86	0,75	0,78	0,59	0,61
Density	kg/m ³	0,76	0,59	0,72	0,67	0,72	0,70	0,57	0,55
Flow	kg/h	7.110	7.110	7.110	7.110	7.110	7.110	5.486	5.486
Volumetric	Nm ³ /h	4.773,37	4.613,93	4.613,93	4.613,93	4.560,16	4.545,45	4.090,95	4.080,85

Fuente: P&ID MECS, Inc.

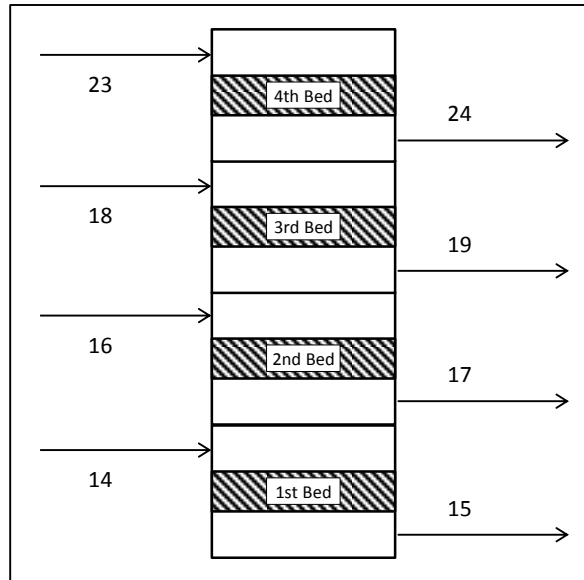
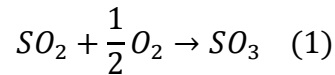


Figura 21: Convertidor D-1981

Fuente: Elaboración Propia

10.3. Ecuación de Equilibrio

Considerando la reacción que determina la formación del trióxido de azufre para la posterior formación de ácido sulfúrico:



Se hace necesario analizar la constante de equilibrio de dicha reacción, siendo esta:

$$K_e = \frac{P_{SO_3}^E}{P_{SO_2}^E \cdot (P_{O_2}^E)^{1/2}} \quad (2)$$

Donde las presiones están relacionadas con las composiciones de la siguiente manera para cada compuesto i (asumiendo comportamiento de gases ideales):

$$P_i^E = X_i^E \cdot P_t \quad (3)$$

Por lo que al reemplazar (3) en (2), el equilibrio queda representado de la siguiente forma:

$$K_e = \frac{X_{SO_3}^E}{X_{SO_2}^E \cdot (X_{O_2}^E)^{1/2}} \cdot P_t^{-1/2} \quad (4)$$

Por otro lado, las fracciones molares para cada compuesto i son definidas como:

$$X_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{n_i}{n_{SO_3} + n_{SO_2} + n_{N_2} + n_{O_2}} \quad (5)$$

Y se le asignan los siguientes parámetros al gas de entrada al convertidor:

$$e = \text{volume}\% SO_2$$

$$f = \text{volume}\% O_2$$

Dada la condición de gases ideales:

$$\text{volume}\% = \text{moles}\%$$

Para hacer los balances de cada componente, se usa como base de cálculo 1 [kg-mol] de gas de alimentación ($n_{SO_3}^{in} + n_{SO_2}^{in} + n_{O_2}^{in} + n_{N_2}^{in} = 1$). Por lo tanto:

$$\text{kg - mol de } SO_2 \text{ por kg - mol de entrada} = \frac{e}{100} \cdot 1 = \frac{e}{100}$$

$$\text{kg - mol de } O_2 \text{ por kg - mol de entrada} = \frac{f}{100} \cdot 1 = \frac{f}{100}$$

Definiendo n_i^s como los moles de salida del compuesto i procedemos a hacer los balances para el Oxígeno y Azufre.

Azufre

$$\text{kgmol } S \text{ entrada} = \text{kgmol } S \text{ salida}$$

O

$$\frac{e}{100} \cdot 1 = 1 \cdot n_{SO_3}^s + 1 \cdot n_{SO_2}^s$$

O

$$n_{SO_2}^s = \frac{e}{100} - n_{SO_3}^s \quad (6)$$

Oxigeno

kgmol O entrada = kgmol O salida

O

$$2 \cdot \frac{e}{100} + 2 \cdot \frac{f}{100} = 3 \cdot n_{SO_3}^s + 2 \cdot n_{SO_2}^s + 2 \cdot n_{O_2}^s$$

Despejando y reemplazando con la ecuación (6)

$$n_{O_2}^s = \frac{f}{100} - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^s \quad (7)$$

Sabiendo además que los moles totales corresponden a:

$$n_T = 1 - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^s \quad (8)$$

Podemos ahora definir las fracciones molares para el gas de salida en base a la ecuación (5), (6) y (7) respectivamente.

$$X_{SO_3} = \frac{n_{SO_3}^s}{n_t} = \frac{n_{SO_3}^s}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^s\right)} \quad (9)$$

$$X_{SO_2} = \frac{n_{SO_2}^s}{n_t} = \frac{\left(\frac{e}{100} - n_{SO_3}^s\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^s\right)} \quad (10)$$

$$X_{O_2} = \frac{n_{O_2}^s}{n_t} = \frac{\left(\frac{f}{100} - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^s\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^s\right)} \quad (11)$$

Volviendo a la ecuación (4), podemos reemplazar los términos de fracciones molares por las ecuaciones (9), (10) y (11) obteniéndose lo siguiente:

$$K_e = \frac{\left[\frac{n_{SO_3}^E}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^E\right)} \right]}{\left[\frac{\left(\frac{e}{100} - n_{SO_3}^E\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^E\right)} \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{f}{100} - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^E\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot n_{SO_3}^E\right)} \right]^{1/2}} \cdot P_t^{-1/2} \quad (12)$$

Ahora definimos el % de SO₂ oxidado una vez alcanzado el equilibrio como Φ^E

$$\% SO_2 \text{ Oxidado} = \Phi^E = \frac{\text{kgmol } SO_2 \text{ Entrada} - \text{kgmol } SO_2 \text{ en Equilibrio}}{\text{kgmol } SO_2 \text{ Entrada}}$$

$$\Phi^E = 100 \cdot \left(\frac{\frac{e}{100} - n_{SO_2}^E}{\frac{e}{100}} \right) \quad (13)$$

Reemplazando la ecuación (6) en la (13) y reordenando se obtiene:

$$n_{SO_3}^E = \frac{e}{100} \cdot \frac{\Phi^E}{100} \quad (14)$$

Reemplazando la ecuación (14) en la (12) se obtiene:

$$K_e = \frac{\left[\frac{\left(\frac{e}{100} \cdot \frac{\Phi^E}{100}\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{e}{100} \cdot \frac{\Phi^E}{100}\right)\right)} \right]}{\left[\frac{\left(\frac{e}{100} - \left(\frac{e}{100} \cdot \frac{\Phi^E}{100}\right)\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{e}{100} \cdot \frac{\Phi^E}{100}\right)\right)} \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{f}{100} - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{e}{100} \cdot \frac{\Phi^E}{100}\right)\right)}{\left(1 - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{e}{100} \cdot \frac{\Phi^E}{100}\right)\right)} \right]^{1/2}} \cdot P_t^{-1/2} \quad (15)$$

Que puede ser reescrita, haciendo el ajuste algebraico correspondiente, de tal forma:

$$K_e = \frac{\Phi^E}{100 - \Phi^E} \cdot \left(\frac{100 - \frac{1}{2} \cdot e \cdot \frac{\Phi^E}{100}}{f - \frac{1}{2} \cdot e \cdot \frac{\Phi^E}{100}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot P_t^{-1/2} \quad (16)$$

Donde:

Φ^E = % en Eq. de SO₂ oxidado

e = % v/v de SO₂ en alimentación

f = % v/v de O₂ en alimentación

P_t = Presión Total

Además el equilibrio está relacionado con la temperatura de la siguiente forma:

$$\ln(K_e) = \frac{-\Delta G_T^0}{(R \cdot T_e)} \quad (17)$$

Luego se buscó información de la energía libre de formación estándar del SO₂ y SO₃ para poder obtener así los parámetros (A y B) que definen la constante de equilibrio de la reacción.

Tabla 24: Energía Libre de Gibbs

T° K	SO2	SO3	Delta
600	-300,30	-342,64	-42,34
700	-299,44	-332,36	-32,92
800	-298,37	-321,91	-23,54
900	-296,05	-310,25	-14,20

Fuente: NIST-JANAF

Donde el delta de formación viene dado por:

$$\Delta G_{SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3}^o = \Delta_f G_{SO_3}^o - \Delta_f G_{SO_2}^o \quad (18)$$

Con esta información se puede hacer una regresión lineal del ΔG de formación en función de la temperatura para quedar de la siguiente forma:

$$\Delta G_{SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow SO_3}^o = A \cdot T - B \quad (19)$$

Donde:

$$A = 0,0938$$

$$B = -98,591$$

Luego reemplazando la eq. (19) en la eq. (17) y reordenando se obtiene

$$T_e = \frac{-B}{A + R \cdot \ln(K_e)} \quad (20)$$

Y finalmente al reemplazar la eq. (2) en la eq. (6) se obtiene la siguiente expresión que relaciona la temperatura con la conversión de SO_2 , y que será utilizada para construir las curvas de equilibrio.

$$T_e = \frac{-B}{A + R \cdot \ln \left[\frac{\Phi^E}{100 - \Phi^E} \cdot \left(\frac{100 - \frac{1}{2} \cdot e \cdot \frac{\Phi^E}{100}}{f - \frac{1}{2} \cdot e \cdot \frac{\Phi^E}{100}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot P_t^{-1/2} \right]} \quad (21)$$

10.4. Puntos Curva de Diseño

Tabla 25: Puntos para Curvas del Equilibrio del Diseño

Pasos 1 al 3		Paso 4	
Temperatura [°C]	% Oxidación SO ₂	Temperatura [°C]	% Oxidación SO ₂
269	99,99	268	99,9995
287	99,98	286	99,9991
333	99,90	331	99,9955
387	99,50	386	99,9774
414	99,00	412	99,9548
431	98,50	429	99,9322
443	98,00	441	99,9096
476	96,00	473	99,8193
506	93,00	502	99,6838
527	90,00	522	99,5482
554	85,00	548	99,3224
576	80,00	568	99,0965
595	75,00	586	98,8706
613	70,00	602	98,6447
630	65,00	617	98,4188
646	60,00	632	98,1929
662	55,00	646	97,9671
678	50,00	661	97,7412
695	45,00	676	97,5153
713	40,00	692	97,2894
732	35,00	709	97,0635

Fuente: Elaboración Propia

Cabe destacar que para el cuarto paso la conversión fue calculada como la suma del 95,72% de SO₂ que ya ha sido convertido antes, más el porcentaje de remanente que es convertido en dicho lecho.

10.5. PeGASyS

El Test fue realizado en duplicado con mediciones hechas a las 16:05 y 18:18 horas del día 6 de Mayo de 2016. Y los puntos de muestreo se presentan en el diagrama simplificado de la Figura 22: Puntos de Muestreo

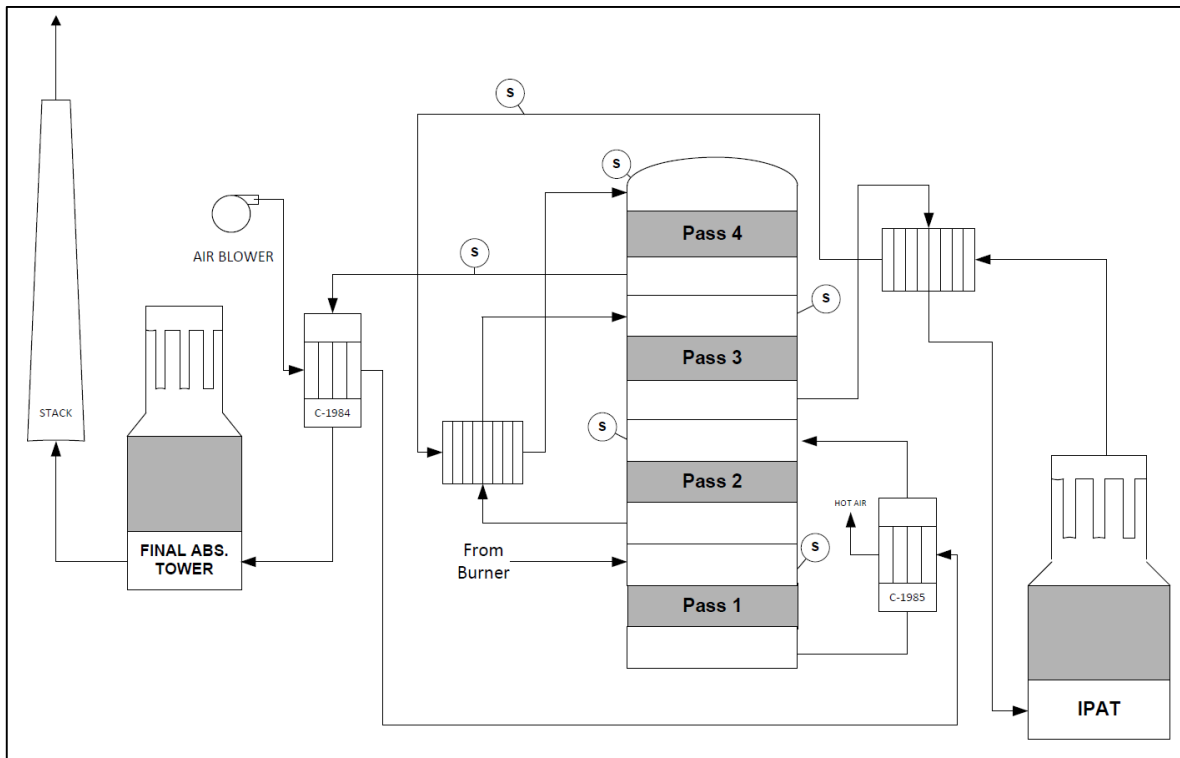


Figura 22: Puntos de Muestreo PeGASyS

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Los resultados obtenidos se muestran a continuación

Datos 16:05

Tabla 26: Analizadores y Conversión Muestra 1

Punto de muestreo	%SO2	%O2	%Conversión
Entrada Paso 1	9,33	9,09	-
Entrada Paso 2	3,611	6,6	64,801
Entrada Paso 3	1,703	5,86	83,891
Entrada Paso 4	0,765	5,6	92,868
Salida Paso 4	0,03	5,41	99,725

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Tabla 27: Temperaturas Muestra 1

Etapa	T° in °C	T° out °C	Delta
Paso 1	396,00	593,00	197
Paso 2	462,00	530,00	68
Paso 3	444,00	476,00	32
Paso 4	431,00	459,00	28

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Tabla 28: Flujos Muestra 1

Flujo Convertidor	Nm3/hr
Entrada	5.447
Salida	4.687

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Tabla 29: Analizadores y Conversión Muestra 2

Punto de muestreo	%SO ₂	%O ₂	%Conversión
Entrada Paso 1	9,593	9,39	
Entrada Paso 2	3,815	6,88	63,888
Entrada Paso 3	1,854	5,88	82,986
Entrada Paso 4	0,768	6,18	93,068
Salida Paso 4	0,029	7,01	99,74

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Tabla 30: Temperaturas Muestra 2

	T° in °C	T° out °C	Delta
Paso 1	393	596	203
Paso 2	464	531	67
Paso 3	443	475	32
Paso 4	431	457	26

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Tabla 31: Flujos Muestra 2

Flujo Convertidor	Nm ³ /hr
Entrada	5.293
Salida	4.533

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Cabe destacar que para ambos casos las temperaturas no fueron mediciones adicionales, sino que corresponden a los valores en línea que arrojaba el software PI para dicho instante.

Contraste Analizadores v/s PeGASyS

Tabla 32: Analizadores de Planta v/s Pegasys

		Entrada		Salida	
		% SO ₂	% O ₂	PPM SO ₂	% O ₂
16:05	PI	9,27	-	407,6	5,47
	Pegasys	9,33	9,09	300	5,41
18:18	PI	9,35	-	408,5	5,71
	Pegasys	9,59	9,39	290	7,01

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Propuesta operación

Tabla 33: Propuesta Pegasys Caso 1

Etapa	T° in °C	T° out °C	%Conv.	T° Equi.	%Conv Equi.
Paso 1	396,0	571,3	64,80	592,6	72,88
Paso 2	462,0	513,1	83,89	525,4	88,52
Paso 3	444,0	468,1	92,87	474,4	95,22
Paso 4	425,0	448,5	99,72	448,5	99,74

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

Tabla 34: Propuesta Pegasys Caso 2

Etapa	T° in °C	T° out °C	%Conv.	T° Equi.	%Conv Equi.
Paso 1	393,0	570,5	63,89	594,3	72,72
Paso 2	464,0	516,5	82,99	529,8	87,90
Paso 3	443,0	470,8	93,07	476,4	95,12
Paso 4	431,0	454,0	99,74	454,1	99,78

Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC

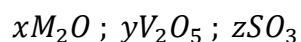
10.6. Mecanismo del Catalizador

Un catalizador es una sustancia o material que cambiará la velocidad de reacción sin ser consumido por la reacción.

Dado que la oxidación del SO_2 a SO_3 es clave para la formación de ácido sulfúrico, se vuelve necesario asegurar mediante un catalizador su rapidez y eficiencia ya que, a las temperaturas donde la reacción es termodinámicamente viable sin catalizador, las velocidades de conversión son bajas.

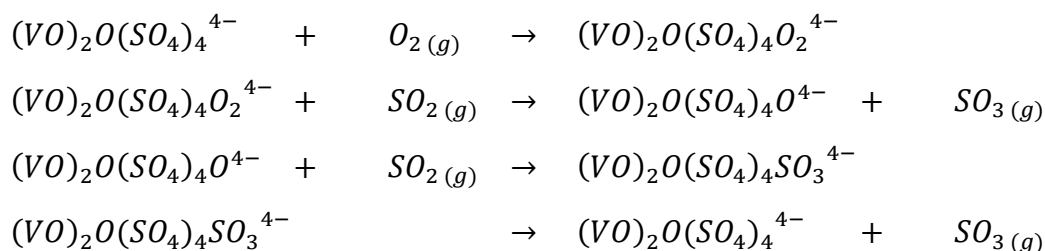
Los catalizadores utilizados en los procesos de producción de ácido sulfúrico son por lo general una mezcla de Pentóxido de Vanadio (V_2O_5) y sulfato o piro-sulfato de algún metal alcalino, sobre gel de Sílice poroso que hace de soporte. El Pentóxido de Vanadio es considerado el componente activo del catalizador y se encuentra generalmente en proporciones de 5 a 10% en peso de la mezcla, sin embargo necesita de los llamados “activadores” para poder alcanzar niveles altos de activación, que corresponden al metal alcalino cuya función es bajar el punto de fusión del Pentóxido.

La activación del catalizador ocurre cuando los complejos iónicos de V S y O están disueltos, lo cual se logra alcanzando la temperatura a la que funden dichos compuestos activos, para quedar como solutos del tipo:

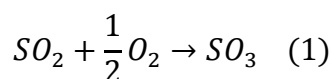


Donde M corresponde al metal alcalino (Potasio, Sodio, Cesio, etc.). El catalizador se desactiva cuando entre gas de proceso frío y por ende se alcanzan las temperaturas de solidificación. Afortunadamente tanto la solidificación como la fundición son reversibles, lo que permite la reactivación del catalizador.

El mecanismo del catalizador consiste en las siguientes reacciones donde el estado de oxidación del Vanadio oscila entre V^{+4} y V^{+5}



O que se en su defecto corresponden a:



Las reacciones involucradas con el catalizador poseen una menor energía de activación que esta última, por lo que favorecen la conversión a temperaturas moderadas.

La desactivación del catalizador por baja temperatura empieza a ocurrir a los 390 [°C] ya que, por debajo de esa temperatura los compuestos activos empiezan a precipitar, mientras que en el rango entre 390 a 410 [°C] que se recomienda operar se logran fundir. Su desactivación por alta temperatura ocurre entre los 630 a 650 [°C], y pese a que las razones de esto no son del todo conocidas, las causas más probables corresponden a la volatilización del Vanadio, la disolución del soporte de Sílice en los compuestos fundidos, el cambio de estado de oxidación del Vanadio a V^{+3} , la formación de inertes al reaccionar el soporte (Sílice), el activador (metal alcalino) y el agente activo (Pentóxido de Vanadio), y también el cambio en la porosidad del catalizador dejando zonas inactivas.

Los principales proveedores de catalizador para plantas de ácido son: BASF, Haldor Topsøe y MECS Inc. Cuyos productos varían en dimensiones, forma y composición del metal alcalino añadido, según los diversos objetivos y requerimientos del proceso.

10.7. Protocolo MECS para Optimizar la Operación



INSTRUCTIONS FOR BED INLET TEMPERATURE OPTIMIZATION FOR MECS[®] CATALYST FOR SULFURIC ACID

GENERAL

The temperature rise across a catalyst bed is a measure of the degree of conversion and also indicates the gas strength. The concept of bed inlet temperature optimization is to adjust the bed inlet temperature to maximize the temperature rise, and thus the conversion, across the catalyst bed. This is generally a trial-and-error procedure.

1. Each converter pass should be operating at the lower end of its recommended bed inlet temperature range at the beginning of this optimization process. Make sure that the converter is operating at steady-state conditions (i.e. gas flow and inlet SO₂ strength).
2. Note the initial temperature rise across the first pass. Increase the first pass bed inlet temperature approximately 5 °C and allow the converter to stabilize at the new condition for approximately 4 hours. If the new inlet temperature results in a larger temperature rise across the first pass, then increase the bed inlet temperature further. However, if the higher bed inlet temperature has caused a smaller temperature rise across the catalyst bed, then return to the bed inlet temperature that provided the largest temperature rise. The inlet temperature should be changed until the optimum value has been identified within approximately 2 °C. If the same maximum temperature rise occurs with several inlet temperatures, the lowest temperature that produces a maximum rise should be used.
3. While maintaining the inlet temperature to the 1st pass at the optimum value as determined in step 2, optimize the bed inlet temperature for the 2nd pass following the same procedure.
4. Maintain the inlet temperatures to the 1st and 2nd passes at the optimum values while making adjustments to pass 3. Optimize the bed inlet temperature for the 3rd pass following the procedure in step 2 if there is a significant and measurable temperature rise in pass 3. If the temperature rise across the 3rd pass is small, the effect of changing the inlet temperature may not be noticeable. In this case, the stack SO₂ emission level can be used to determine the optimal 3rd pass inlet temperature. Increase the pass 3 bed inlet temperature in increments of approximately 5 °C, allowing the converter to stabilize approximately 4 hours between each change. The optimal bed inlet temperature results in the lowest SO₂ emissions level in the stack. The inlet temperature should be changed until the optimum value has been identified within approximately 2 °C.
5. While maintaining the inlet temperatures to the 1st, 2nd and 3rd passes at the optimum values, optimize the bed inlet temperature for the 4th pass. The temperature rise across the 4th pass is usually very small; thus, the effect of changing the inlet temperature may not be noticeable. Therefore, when optimizing the 4th pass inlet temperature, observe the stack SO₂ emission level. Increase the 4th pass bed inlet temperature in increments of approximately 5 °C, allowing the converter to stabilize approximately 4 hours between each change. The optimal bed inlet temperature results in the lowest SO₂ emissions level in the stack. The inlet temperature should be changed until the optimum value has been identified within approximately 2 °C.
6. While maintaining the inlet temperatures to the 1st, 2nd, 3rd and 4th passes at the optimum values, optimize the bed inlet temperature for the 5th pass, if applicable, following the procedure in step 5.
7. After all of the pass inlet temperatures have been optimized, conversion will be at a maximum and stack SO₂ emissions at a minimum. It is important to note that for each set of operating conditions (i.e gas flow and SO₂ strength), different pass inlet temperatures are typically required in order to optimize the overall conversion. Also, as the catalyst ages, the optimal bed inlet temperatures will change.

Copyright © 2014. MECS, Inc. All rights reserved. The DuPont Oval Logo, DuPont™, The Miracles of Science™ and all products denoted with a ® or ™ are trademarks or registered trademarks of E. I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates.

www.mecs.dupont.com

CAT-ST-006-0



Fuente: Informe PeGASyS HOLTEC