

SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS - PLANTA DE PRODUCCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO

A Riveros Zapata*, Leonel Benítez, Juan Lezama, Soledad Gamarra y Lilian
Mattenella

Facultad de Ingeniería

(Universidad Nacional de Salta - INBEMI)

Av. Bolivia 5150 – 4400 - Salta - Argentina

E-mail: (ariveros@unsa.edu.ar)

Resumen. La simulación del proceso de producción de ácido sulfúrico a partir de pirita (FeS_2) desarrollada con Aspen Plus V8.6. inicia con la tostación oxidante de la pirita que reacciona con oxígeno del aire, en un reactor adiabático, produciendo Fe_2O_3 y SO_2 . Una vez separado el óxido metálico de la corriente gaseosa, la que se acondiciona térmicamente previo a la oxidación catalítica para formar SO_3 , que se lleva a cabo en cuatro reactores adiabáticos, que son simulados por el modelo RStoic, donde se especifica la estequiometría y conversión de cada etapa. Por último el SO_3 reacciona con ácido sulfúrico diluido, en una torre de absorción, representada por el equipo RadFrac, obteniéndose H_2SO_4 en mayor concentración. Las conversiones y las condiciones de temperatura de las corrientes gaseosas de SO_2 en las etapas reactivas corresponden a lo recomendado por bibliografía específica. El método base utilizado para la resolución de los modelos fisicoquímicos de la simulación es el paquete SOLIDS, que es recomendado para simulación de sólidos, el que se combina al paquete ELECNRTL, que es específico para el manejo de electrolitos, para la simulación de la etapa de absorción del SO_3 . El tipo de corrientes fue definido como MIXCISLD. Los compuestos involucrados en la simulación, fueron todos seleccionados desde la base de datos del

* A quien debe enviarse toda la correspondencia

simulador. Se implementan bloques manipuladores de corrientes, tales como los manipuladores CALCULATOR, TRANSFER y DESIGN-SPEC, estudiando su respuesta a fin de seleccionar aquellos que permitan optimizar la alimentación de aire para la etapa de tostación de pirita y el consumo de agua en el tren de intercambiadores, permitiendo determinar la mejor configuración del sistema de refrigeración para este proceso.

Palabras clave: Ácido Sulfúrico, Aspen,
Simulación.

1. Introducción

El ácido sulfúrico es uno de los productos químicos más empleado por la industria química básica, con una producción mundial de aproximadamente 250 millones de toneladas anuales (Topsoe, 2.007) y una estimación de 285 millones de toneladas para 2.020 (Ros Moreno, 2012).

El ácido sulfúrico se obtiene a partir de azufre, de minerales sulfurados o a partir de efluentes de los procesos de endulzamiento del gas natural. En todos los casos el producto intermedio que se produce es el óxido sulfuroso (SO_2), el que es transformado en óxido sulfúrico por un proceso de oxidación catalítica heterogénea, método denominado de contacto. Por último el óxido sulfúrico (SO_3) reacciona con agua produciendo el ácido sulfúrico (H_2SO_4), esta última operación se realiza en torres de absorción.

En el caso de minerales sulfurados, la tostación oxidante es uno de los métodos extractivos ampliamente difundido, puesto que provee del óxido metálico como especie valiosa y dióxido de azufre (SO_2) como especie gaseosa portadora del azufre. En el caso particular de la tostación de piritas, el valioso es el gas sulfuroso, más que el óxido ferroso producido.

El 80% de la materia prima utilizada para producir ácido sulfúrico es azufre elemental, mientras que el aporte de las piritas ronda el 8%.

En la figura 1 se presenta un esquema simplificado para la fabricación del ácido sulfúrico por el método de contacto, empleando pirita como fuente de azufre

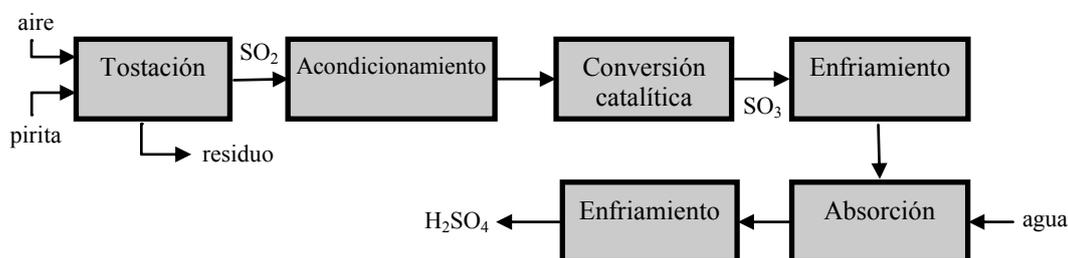


Fig. 1. Diagrama de bloques para la producción de ácido sulfúrico por el método de contacto.

En la región NOA existen dos plantas productoras de ácido sulfúrico, ambas corresponden al método de contacto, empleando como materia prima azufre.

1.1. Proceso

La primer reacción corresponde a la tostación oxidante de la pirita, que produce el anhídrido sulfuroso (SO_2) y el óxido de hierro correspondiente (Ec. 1), reacción que libera 201,3 kcal/gmol. Posteriormente el SO_2 es oxidado catalíticamente (Ec. 2), correspondiendo a una reacción de equilibrio, que libera 22,6 kcal/gmol y por último la formación del ácido sulfúrico por la absorción del gas sulfúrico en agua (Ec. 3), que libera 37,3 kcal/gmol; cabe señalar que la última reacción, además de ser violenta es extremadamente lenta, razón por la cual el SO_3 se absorbe sobre ácido sulfúrico de menor concentración.



En la etapa de conversión catalítica del SO_2 a SO_3 (Ec. 2), la temperatura (T) es la variable de mayor importancia para desplazar el equilibrio hacia el producto. La influencia sobre la constante de equilibrio (K_p) se presenta en la Ec. 4.

$$\log K_p = 5186,5/T + 0,611 \log T - 6,7497 \quad (4)$$

El equilibrio de la reacción es independiente de la clase y de la cantidad de catalizador empleado, estando condicionado exclusivamente por la temperatura y la concentración de los reaccionantes, pero no ocurre lo mismo con la velocidad de la reacción, que depende principalmente de la naturaleza del catalizador.

Graficando la conversión o equilibrio de transformación del SO_2 a SO_3 en función de la temperatura, se obtiene la curva correspondiente (Fig. 2), donde se ve claramente que a mayor temperatura, la conversión disminuye y como la reacción es exotérmica, la temperatura de la mezcla gaseosa se incrementa, necesitando consecuentemente ser refrigerada. Paralelamente a bajas temperaturas la velocidad de reacción es lenta, es por esta razón que se emplean catalizadores (pentóxido de vanadio), los que exigen como temperatura mínima del sistema $400\text{ }^\circ\text{C}$.

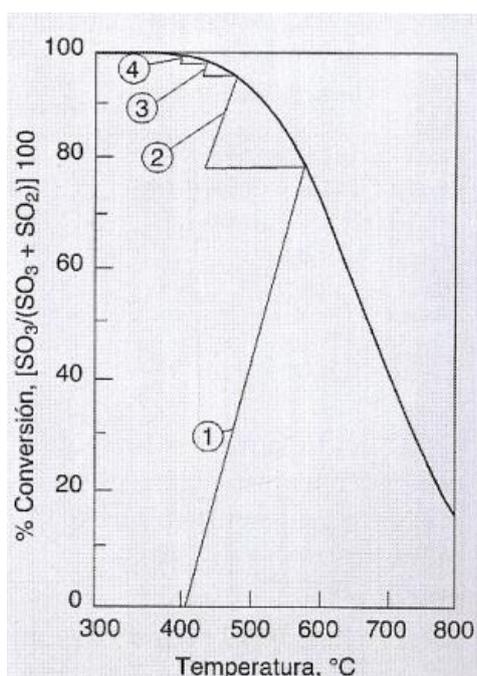


Fig. 2. Diagrama de conversión del SO_2 vs. Temperatura (Vian Ortuño, 2006)

De acuerdo a lo recién expuesto la manera de lograr resultados óptimos es trabajar con un reactor isotérmico, lo que en la práctica no es posible por las grandes masas involucradas, sumado al hecho de ser un proceso catalítico heterogéneo, por estas razones se opta por un proceso adiabático en etapas, con refrigeraciones intermedias.

1.2. Simulación

La simulación es una herramienta empleada para evaluar procesos mediante su representación a través de modelos matemáticos. Para la resolución de estos modelos, se dispone de poderosos programas informáticos y simuladores interactivos, con entornos amigables e interfaces accesibles, que son usados ampliamente en la industria y también a nivel académico.

En la actualidad el uso de los simuladores a nivel industrial, como académico ocupa un papel cada vez más preponderante en el análisis de los procesos, ya sea en etapas de pre-factibilidad como en la etapa operativa de los procesos.

La simulación de procesos permite, principalmente, por medio de relaciones termodinámicas básicas de ingeniería, tales como equilibrio químico y de fases y balances de materia y energía, predecir el comportamiento de un proceso.

A nivel comercial actualmente existe una gran variedad de simuladores para las industrias de procesos químicos. Los simuladores más desarrollados corresponden a la industria del petróleo y gas, mientras que para la simulación de procesos con corrientes sólidas, se presentan ciertas complicaciones que no se observan en aquellas que involucran corrientes líquidas o gaseosas. Esto se debe, fundamentalmente, a la complejidad característica de los procesos en los que intervienen especies sólidas.

La Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Salta posee la licencia del paquete universitario de Aspen, que contiene al simulador Aspen Plus entre otros. Aspen Plus evoluciono enormemente en la simulación de procesos que contienen fases sólidas, y desde la versión 8.2 ha incorporado 38 operaciones unitarias con sólidos respecto de versiones anteriores.

1.3. Estrategia de simulación

La simulación estacionaria del proceso de producción de H_2SO_4 , a partir de la tostación de 2 kmol/h (240 kg/h) de mineral sulfurado de hierro (pirita, FeS_2), ley 50% FeS_2 , fue estructurada mediante el simulador de procesos Aspen Plus V8.6 (Fig. 3a, 3b y 3c). El objetivo es lograr un modelo que permita simular el proceso teniendo en cuenta las consideraciones teóricas y técnicas presentadas en bibliografía técnica (Duecker, 1959 y Vian Ortuño, 2006) que permite determinar los parámetros básicos de

diseño de las unidades del proceso. Además se incorpora a la simulación bloques manipuladores de corrientes, cuya función equivalente a los operadores lógicos del simulador Hysys, posibilitan mejorar la calidad de respuesta de la simulación propuesta.

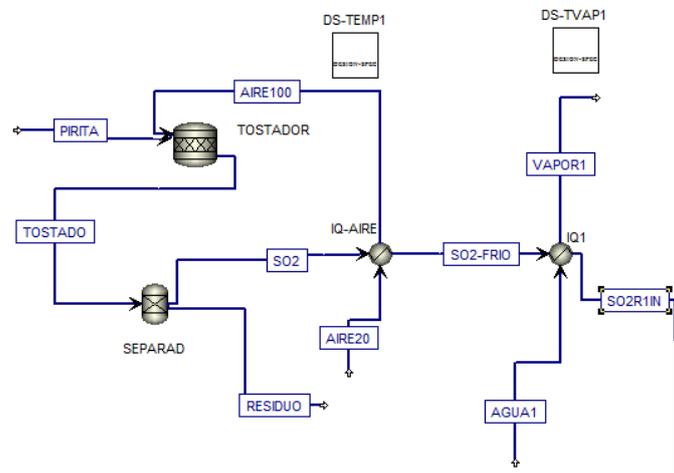


Fig. 3a. Simulación Aspen Plus, tostación de pirita y enfriamiento del SO_2

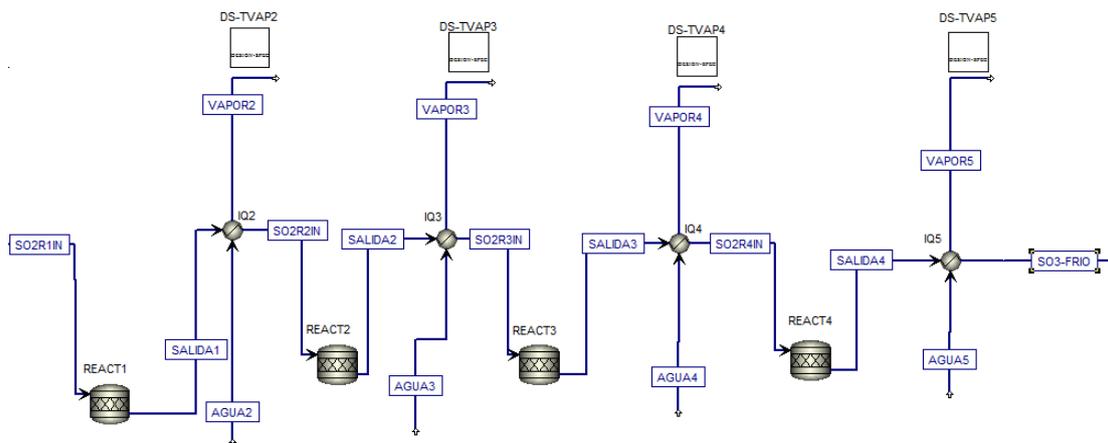


Fig. 3b. Simulación Aspen Plus, Conversión del SO_2 en SO_3

Los métodos para el cálculo de las propiedades de las sustancias seleccionadas para la simulación en Aspen Plus corresponden al paquete denominado "SOLIDS", recomendado para sólidos y combinado al paquete ELECNRTL, que es específico para el manejo de electrolitos, para la simulación de la etapa de absorción del SO_3 . El tipo de corrientes fueron definidas como MIXED y CISOLID, es decir MIXCISLD (Fig. 4).

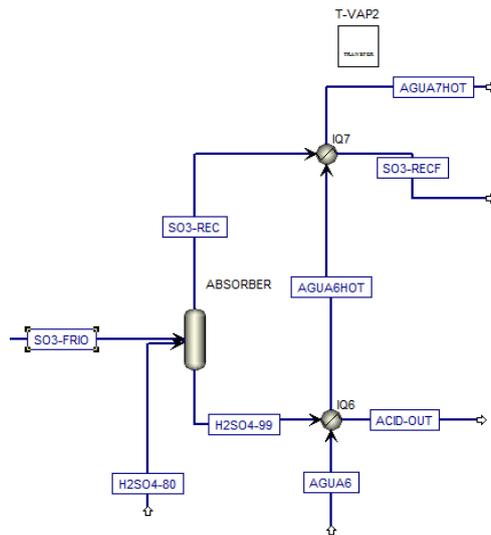


Fig. 3c. Simulación Aspen Plus, Absorción de SO_3 para la producción de H_2SO_4

El FeS_2 es inicialmente oxidado en un reactor adiabático (TOSTADOR), luego es separada la mezcla reactiva en un tanque (Sep) produciendo Fe_2O_3 (RESIDUO) y SO_2 ; el SO_2 es transformado en SO_3 mediante una serie de 4 reactores (REACT1, 2, 3, y 4) que operan adiabáticamente, que son simulados por el modelo RStoic, donde se especifica la estequiometría y conversión de cada etapa.

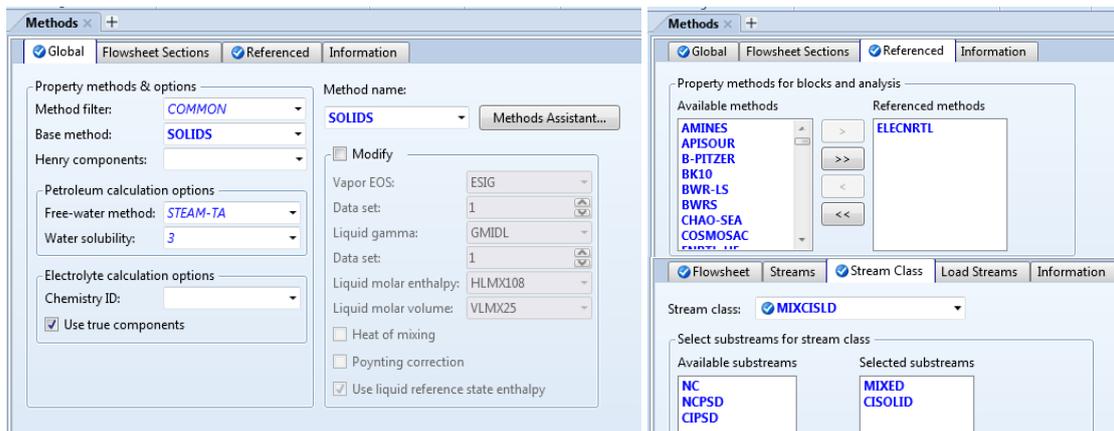
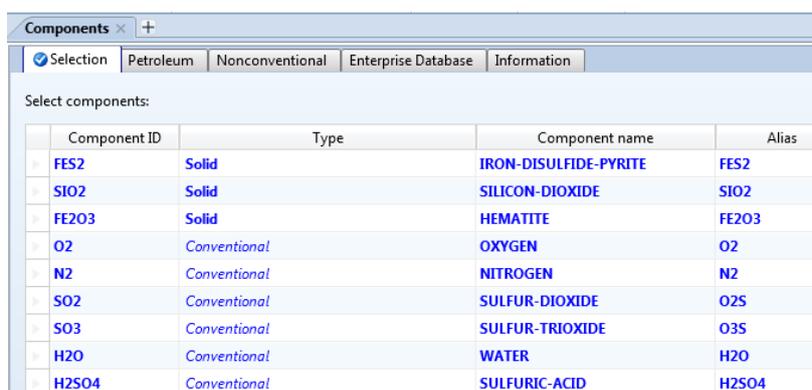


Fig. 4. Selección del método base y tipo de corrientes para la simulación

Las reacciones químicas correspondientes a la tostación y las cuatro etapas de oxidación (Ecs. 1, 2 y 3), fueron definidas como reacciones de conversión y la reacción de formación del ácido a partir del SO_3 , como reacción de equilibrio.

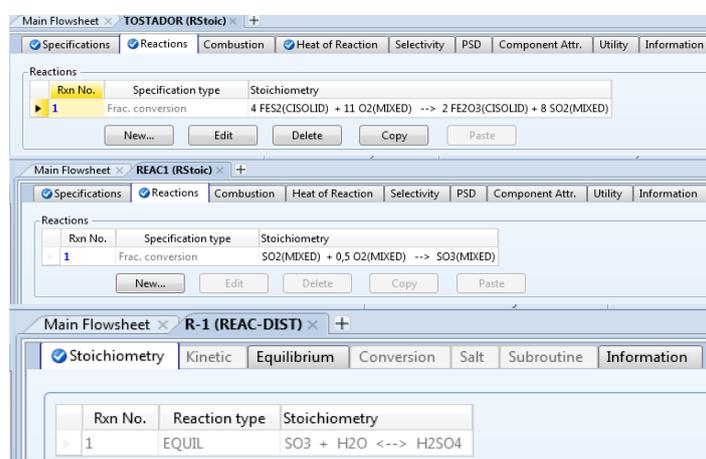
Los compuestos necesarios para la simulación se seleccionaron todos desde la base de datos de Aspen Plus (Fig. 5). Tanto la Pirita (FeS_2), como la Hematita (Fe_2O_3) y la ganga silicea (SiO_2) fueron simuladas como especies sólidas (Solids) y el resto de los compuestos químicos como convencionales (Conventional).



Component ID	Type	Component name	Alias
FES2	Solid	IRON-DISULFIDE-PYRITE	FES2
SIO2	Solid	SILICON-DIOXIDE	SIO2
FE2O3	Solid	HEMATITE	FE2O3
O2	Conventional	OXYGEN	O2
N2	Conventional	NITROGEN	N2
SO2	Conventional	SULFUR-DIOXIDE	O2S
SO3	Conventional	SULFUR-TRIOXIDE	O3S
H2O	Conventional	WATER	H2O
H2SO4	Conventional	SULFURIC-ACID	H2SO4

Fig. 5. Componentes seleccionados para la simulación

La Figura 6 presenta las reacciones correspondientes a la tostación, oxidación y formación del ácido sulfúrico. La etapa de conversión se desarrolla en 4 reactores (RStoic), en cada uno de los cuales fue cargada la misma reacción química, variando en cada etapa la conversión de acuerdo a datos bibliográficos. Los intercambiadores de calor (HeatX) corresponden al tipo carcasa y tubo, que operan en contracorriente, simulados en modo de diseño, con método de cálculo shortcut. La torre de absorción es simulada con el modelo RadFrac, que es un modelo riguroso para simular todo tipo de operaciones de fraccionamiento líquido-vapor multietapa; se definió una torre de 7 platos.



Rxn No.	Specification type	Stoichiometry
1	Frac. conversion	4 FES2(CISOLID) + 11 O2(MIXED) --> 2 FE2O3(CISOLID) + 8 SO2(MIXED)
1	Frac. conversion	SO2(MIXED) + 0,5 O2(MIXED) --> SO3(MIXED)
1	EQUIL	SO3 + H2O <--> H2SO4

Fig. 6. Reacciones desarrolladas en la simulación

1.4. Desarrollo de la simulación y resultados

El aire necesario para la tostación es alimentado a 20 °C y se precalienta hasta una temperatura de 100 °C previo a ser ingresada al primer reactor, aprovechando la corriente de gases calientes que emergen del tostador; se usa un Design Spec (DS-TEMP1) para ajustar la temperatura de la corriente de salida del TOSTADOR, especificando como máxima temperatura 700 °C, para ello el simulador varía el caudal de aire en forma automática de manera de cumplir con el objetivo.

La corriente de SO₂, que egresa del tostador es acondicionada térmicamente previo al ingreso al rector catalítico, para lo cual se definieron dos etapas de enfriamiento, en la primera, intercambia con el aire frío que alimenta el tostador (IQ-AIRE), luego el SO₂ es enfriado con agua hasta una temperatura no superior a los 420°C (IQ1), resultado del intercambio se genera vapor saturado de 5 kg/cm²; en forma similar luego de cada etapa de reacción de conversión, se realiza un intercambio para adecuar la temperatura del SO₂, para ello se emplea agua de refrigeración, y consecuentemente se genera vapor en cada intercambio de energía. Para asegurar la generación de vapor saturado con el agua de refrigeración, se emplea el operador Design Spec (DS-TVAP), especificando en los 4 casos la temperatura final del vapor (155 °C), variando para ello el caudal de agua de refrigeración (Fig. 7), esto para cada uno de los 4 intercambiadores de calor (IQ1, IQ2, IQ3 e IQ4)

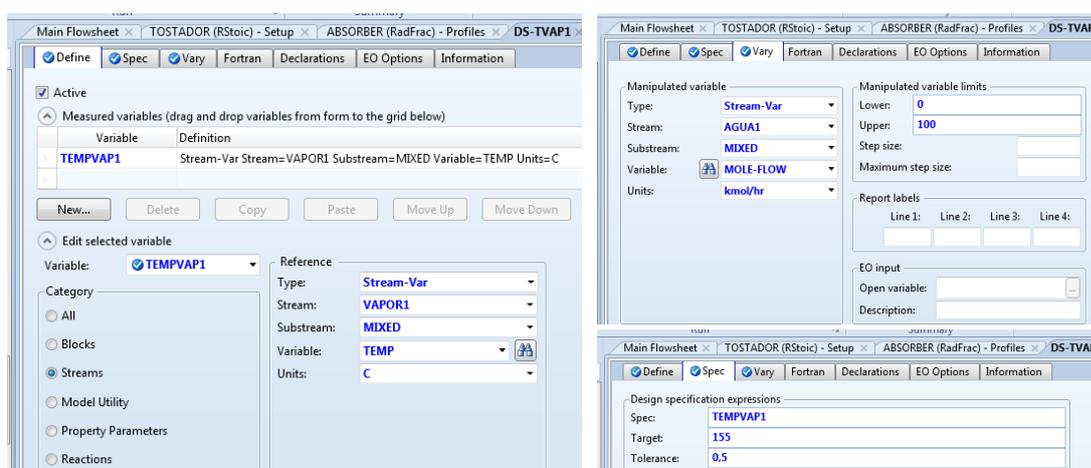


Fig. 7. Especificación del Desig Spec DS-TVAP1, variable Temperatura del VAPOR1, y variable manipulada el flujo molar del AGUA1

En la torre de absorción ocurre la formación del ácido sulfúrico por absorción del SO_3 en una corriente de ácido de menor concentración, para el caso simulado corresponde a un ácido al 80%, logrando un producto del 99%.

2. Resultados

Puesto que los datos de conversión y temperatura de alimentación fueron impuestos a partir de datos bibliográficos, se verifica que los cálculos termodinámicos entregados por el simulador sean correctos. La Figura 8 muestra la curva de equilibrio y los datos del simulador, observando que para la simulación las líneas se replican

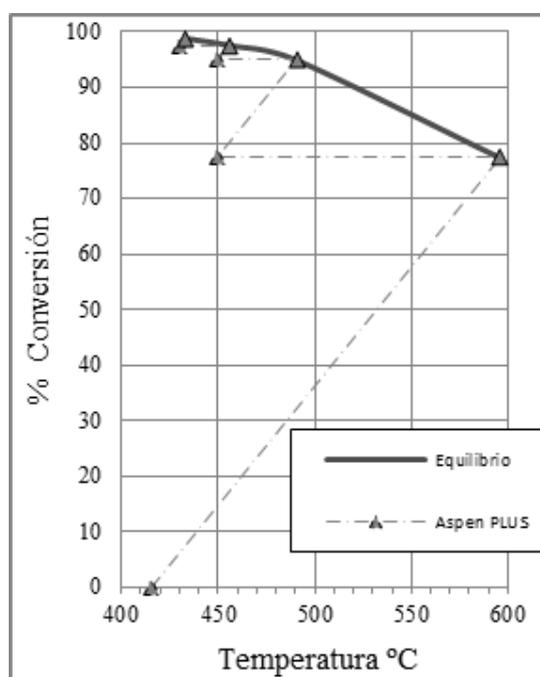


Fig. 8. Comparación de datos de equilibrio y de la simulación para la etapa de conversión adiabática

En la Tabla 1 se presentan los resultados reportados por el simulador, a partir de los flujos molares se concluye que para una alimentación de 2 mol/h de PIRITA, es decir 180 kg/h de mena que contienen 119,85 kg/h de FeS_2 , que producen 115,2 kg/h de SO_2 , 144 kg/h de SO_3 , consumiendo 233,6 kg/h de O_2 . El flujo neto de H_2SO_4 al 99% producido es de 86,24 kg/h.

Cabe señalar que el flujo de aire consumido es de 1.008 kg/h, el que corresponde a un exceso respecto del estequiométrico, además de que el exceso en la práctica posibilita

un control de la exotermia de la tostación y además contribuye a desplazar el equilibrio hacia la formación del SO_3 .

Tabla 1: Flujo molares de las principales corrientes del proceso simulado

Corriente	PIRITA	RESIDUO	SO_2 frio	SO_3	SO_3 frio	ACIDOdil	H_2SO_4 99	SO_3 resid
Tipo de corriente	SOLID	SOLID	VAPOR	VAPOR	VAPOR	LIQUID	LIQUID	VAPOR
Flujo molar (Kmol/h)								
FES2	1,00	0,10	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	4,9	4,0	4,0	0	5E-04	3,97
FE2O3	0	0,45	0	0	0	0	0	0
SO2	0	0	1,80	0,023	0,023	0	2E-04	0,022
N2	0	0	27,6	27,6	27,6	0	3E-03	27,6
SO3	0	0	0	1,8	1,8	0	0,073	0,705
H2O	0	0	0	0	0	1	2,94E-10	0,0003
H2SO4	0	0	0	0	0	4	4,88	1,2E-01
Total, kmol/hr	1,00	0,55	34,3	33,4	33,4	5	4,95	32,42
Flujo másico total kg/hr	180,06	143,94	1.044	1.044	1.044	410,33	484,3	970
Temp., °C	20,0	700,7	630,0	432	70,0	35,0	74,9	50

Son necesarios 852 kg/h de agua de refrigeración para cumplir con las restricciones de temperatura impuestos, produciendo la misma cantidad de vapor a 5 kg/cm^2 de presión.

En la Tabla 2 se presentan los calores de reacción reportados por el simulador correspondientes a en cada uno de los reactores químicos y los valores de bibliografía (Vian Ortuño, 2006).

Tabla 2. Calores de Reacción

Reactores	Bibliografía	Simulación
	Calor de Reacción (Kcal/mol)	Calor de Reacción (Kcal/mol)
TOSTADOR	-200.000	-199.306
REACTOR 1	-22,6	-23,617
REACTOR 2	-22,6	-23,617
REACTOR 3	-22,6	-23,617
REACTOR 4	-22,6	-23,617

En la figura 10 se presenta el perfil de concentraciones de SO_3 , H_2SO_4 y H_2O , correspondientes a la fase líquida de la torre de absorción, tomando en cuenta que el

plato N° 7 corresponde al tope de la columna, donde puede observarse claramente que a medida que se produce el consumo del SO_3 , aumenta la fracción los cambios de temperatura ocurren entre el plato de alimentación y dos superiores.

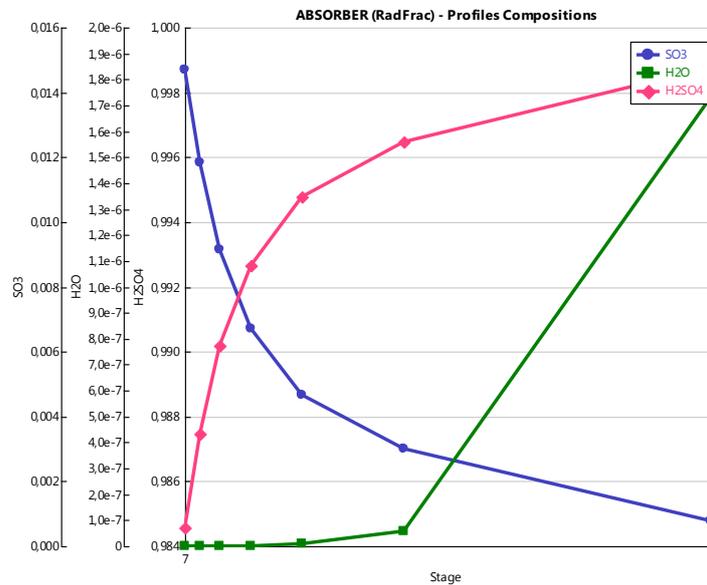


Fig. 9. Perfiles de composición en la fase líquida de la torre de absorción.

Por último se presenta en la Fig. 10a y 10b capturas de pantalla del resultado de la simulación, detallando en cada corriente la temperatura asignada a la misma, así como el flujo másico correspondiente.

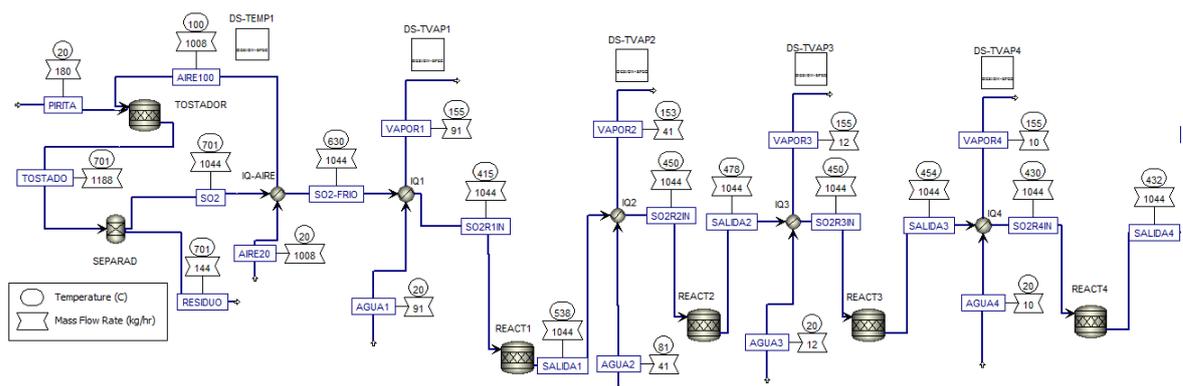


Fig. 10a. Captura de pantalla de la simulación de producción de ácido sulfúrico. Tostación y conversión

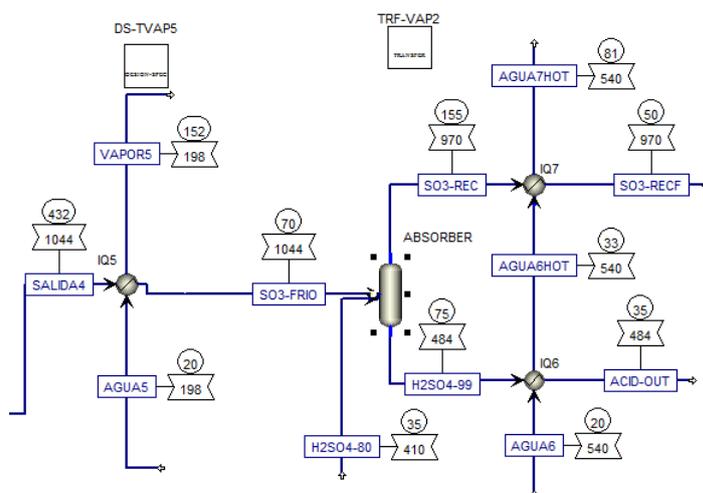


Fig. 10b. Captura de pantalla de la simulación de producción de ácido sulfúrico. Absorción

Fueron empleados 6 Design Spec y un Transfer, sobre una estructura de proceso que incluye los 5 reactores, 8 intercambiadores de calor y una torre de absorción.

3. Conclusiones

La simulación desarrollada, a partir de una simulación preexistente, incorporando los manipuladores de corrientes, tales como el Design Spec y Transfer, posibilitan una respuesta de la simulación en forma más autónoma.

Se realiza un efectivo aprovechamiento energético de las corrientes calientes del proceso.

Los datos obtenidos de la simulación se validan aceptablemente con los datos de bibliografía.

Referencias

- Aspen Plus - Aspen Technology Inc. (2007). *Getting Started Building and Running a Process Model*, Version Number 2006.5, USA,
- Aspen Plus - Aspen Technology Inc. (2011). *Getting Started Modeling Processes with Solids*, Version Number V8.2, USA,
- Aspen Plus – Aspen Technology Inc. (2011). *Aspen Plus Sulfuric Acid Model*, USA,

- Aspentech.- Aspen HYSYS, (2011). *Thermodynamics COM Interface - Reference Guide*. Version Number: V7.3. Aspen Technology Inc. Burlington, MA 01803-5501, USA.
- Aspentech, Aspen HYSYS, (2011). *Teaching Modules*. Version Number: V8.0. Aspen Technology Inc. Burlington, MA 01803-5501, USA.
- Castañeda Perez, L. (2013). *Simulación del proceso de oxidación del dióxido de azufre: una alternativa para mitigar la emisión en el proceso de tratamiento de minerales*. Revista técnica Eviroment, Perú, p. 65 a 70.
- Duecker, W. (1959). *The Manufacture of Sulfuric Acid*. New York: Reinhold Publishing Corp.,
- Gamarra, S., Riveros Z., A. (2014). *Primeras aplicaciones de Aspen Plus al beneficio de minerales de la región NOA*. III Reunión Interdisciplinaria de Tecnología y Procesos Químicos. Córdoba, Argentina.
- Riveros Z., A. Benitez, L. (2014). *Simulación del Proceso de Tostación de Pirita en Aspen Plus y Aspen Hysys*, XXVII Congreso Interamericano y Colombiano de Ingeniería Química, Cartagena, Colombia p 11655 – 1660.
- Riveros Z., et al. (2015). *Simulación del proceso de producción de ácido sulfúrico mediante Aspen Plus*, X Jornadas de Ciencia y Tecnología de Facultades de Ingeniería del NOA, Salta.
- Romero Gracia, R. (2008). *Obtención de ácido sulfúrico y su producción en Huelva*. Revista técnica Industrial N° 275. España. p. 65-68.
- Topsoe, H., Haldor Topsoe, (2007). British Sulphur Consultants, <http://www.topsoe.com>,
- Ros Moreno, A., (2012). *Acido Sulfúrico – Tostación de Blenda*. España.
- Vian Ortuño, A. (2006). *Introducción a la Química Industrial*. Barcelona: Ed. Reverté.