

MODELACIÓN DE UN CONVERTIDOR DE SO₂

Luis Arteaga Weill y Santiago Zegada Escóbar

Centro de Investigaciones de Procesos Industriales – CIPI
Universidad Privada Boliviana

larteaga@upb.edu

(Recibido el 7 de septiembre 2009, aceptado para publicación el 21 de noviembre 2009)

RESUMEN

Se han desarrollado dos modelos (bidimensional y unidimensional) para la simulación del convertidor de SO₂ de una planta de sulfonación. Ambos modelos pueden manejarse empleando tanto ecuaciones cinéticas pseudohomogéneas globales, como ecuaciones heterogéneas, para incorporar limitaciones de la velocidad por transferencia de masa y difusión en el interior de las partículas catalíticas. Se ha encontrado que las gradientes radiales a lo largo de las columnas del convertidor pueden despreciarse. Sin embargo, las pérdidas de calor en las entradas y salidas no aisladas de las columnas, hacen necesaria la corrección de las temperaturas registradas en planta. También se han calculado gradientes intraparticulares de temperatura y composición de la fase fluida, que hacen imprescindible el empleo de las ecuaciones heterogéneas. Los cálculos de simulación en este caso, se han posibilitado con la introducción de una matriz tridimensional precalculada del coeficiente total de eficiencia del catalizador, mediante la cual, las operaciones iterativas de integración de un sistema de dos ecuaciones diferenciales ordinarias se han simplificado a una interpolación lineal directa. Los resultados constituyen la base para el posterior análisis dinámico del convertidor.

Palabras Clave: Convertidor de SO₂, Reactor Tubular, Modelación, Cinética, Catálisis Heterogénea

1. INTRODUCCIÓN

Una planta de sulfonación procesa Lineal Alquil Benceno (LAB), para la obtención de ácidos sulfónicos (LABSA), ingredientes esenciales para detergentes.

La sulfonación es un proceso de tres etapas:

- Generación de SO₂ a partir de azufre fundido y aire seco
- Oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ con el oxígeno sobrante
- Sulfonación de LAB con el SO₃ producido

La combustión de azufre se realiza en un horno refractario, mediante el bombeo de una corriente de azufre fundido y filtrado y la compresión de una corriente de aire previamente secado por enfriamiento y adsorción.

La oxidación catalítica de SO₂ a SO₃ es uno de los primeros procesos químicos patentados. El catalizador es V₂O₅ sobre sílica cristalina, promovido con óxidos de metales alcalinos como potasio y cesio, que opera a temperaturas entre 370 y 620 °C. Es una reacción reversible y exotérmica, por lo que el logro de altos grados de conversión está limitado a temperaturas relativamente bajas. La formación de SO₃ en equilibrio es favorecida a presiones altas. La conversión se realiza en reactores tubulares de lecho catalítico fijo, en cuatro a cinco etapas adiabáticas, con enfriamiento de los gases, entre una y otra.

La sulfonación de LAB es un proceso de dos etapas de reacción. La primera de ellas, la formación de ácidos piro-sulfónicos es prácticamente instantánea. La conversión de los piro-sulfónicos en sulfónicos, por medio de ácido sulfúrico, es más lenta, debiendo el producto mantenerse 30 a 60 minutos en tanques de maduración (digestión). Esta etapa tiene como materias primas el LAB, de origen extranjero; y el SO₃ generado en la planta, que debe ser suministrado a menos de 50 °C y con una concentración de 5 a 7%.

La elevada aceptación de los productos de esta industria, planteó ya hace varios años, la necesidad de ampliar la producción de 225 a 450 kg/h de LABSA. El aumento de la capacidad se logró principalmente a través del aumento del volumen del relleno catalítico del convertidor de SO₂ en un 33% y de la capacidad de compresión de aire de la planta, hasta 600 kPa.

El actual cuello de botella de la planta de sulfonación continúa siendo la generación de SO₃. El convertidor catalítico de SO₂ opera con un grado de conversión de 93 – 95 %, cuando sus especificaciones de diseño garantizaban un mínimo de 98%.

El bajo rendimiento en la producción de SO_3 , no solamente causa pérdidas económicas directas, sino también indirectas, por la necesidad de retirar el SO_2 sobrante, de los gases emitidos a la atmósfera. Se estima que las pérdidas por el empleo ineficiente de azufre fundido ascienden a 10 000 $\text{\$/año}$ y a 15 000 $\text{\$/año}$ las pérdidas por la remoción de cantidades excesivas de SO_2 residual.

Para la solución de este problema, se planteó la necesidad de elaborar un modelo del convertidor catalítico de SO_2 , validarlo y emplear su capacidad predictiva para identificar alternativas de mejoramiento de su eficiencia

2. ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Ecuaciones de Balance

Los fundamentos teóricos para modelar el convertidor catalítico de SO_2 , son las ecuaciones de conservación de masa, energía e impulso [1], que para una situación estacionaria con gradientes axiales y radiales de temperatura y composición son:

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - \frac{D_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) = -r_i(C, T) \quad (1)$$

$$v_z \rho_f C_p \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{\lambda_{er}}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = -r_i(C, T) * (-\Delta H_R) \quad (2)$$

$$\frac{dP}{dz} = \left(\frac{150 * (1 - \varepsilon)}{Re} + 1.75 \right) * \left(\frac{G^2}{d_p} \right) * \left(\frac{RT}{PM} \right) * \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \quad (3)$$

donde, z: Coordenada axial, r: Coordenada radial, v_z : Velocidad axial media del fluido, C_i : Concentración de la especie reactante i, D_{er} : Coeficiente efectivo de dispersión radial, ρ_f : Densidad del fluido, C_p : Capacidad calorífica del fluido, T: Temperatura del fluido, λ_{er} : Conductividad térmica efectiva radial, $-r_i$: Velocidad de consumo de la especie reactante i, P: Presión, ε : Porosidad externa del relleno, G: Velocidad másica superficial, η : Viscosidad del fluido, $d_p = 6/a_v$, $a_v = S_p/V_p$, S_p : Superficie exterior de una partícula catalítica, V_p : Volumen de una partícula catalítica.

$$Re = \frac{G * d_p}{\eta} \quad (\text{número de Reynolds}) \quad (4)$$

En las ecuaciones de balance de masa y energía se han despreciado los términos de transporte estadístico en dirección axial.

Las condiciones iniciales y de borde para este sistema son:

$$z = 0: \quad C_i = C_{i0}; \quad T = T_0; \quad P = P_0$$

$$r = 0: \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0$$

$$r = \frac{D_r}{2}: \quad \frac{\partial C_i}{\partial r} = 0; \quad \frac{\partial T}{\partial r} = -U(T - T_a)$$

donde, U: Coeficiente global efectivo de transferencia de calor, D_r : Diámetro del reactor y T: Temperatura media del fluido.

2.2 Cinética Pseudohomogénea

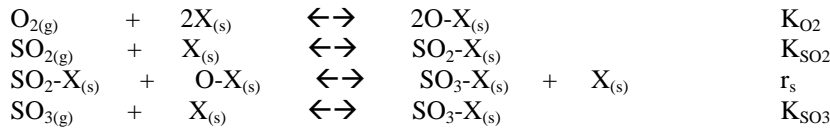
El manejo de las ecuaciones de balance dependerá de $-r_i(C, T)$, la cinética global de la reacción de oxidación de SO_2 , expresada en moles del componente i que desaparecen por unidad de tiempo y de volumen dentro del reactor. Este término será, en general, el resultado de la velocidad de tres tipos de procesos de transporte:

- La transferencia de masa desde la corriente de fluido hasta la superficie de las partículas catalíticas y el flujo inverso para los productos
- La difusión de los reactantes al interior de los poros de las partículas y la correspondiente difusión de los productos desde el interior de las partículas hacia la superficie

- Las etapas de adsorción, reacción de superficie y desorción de reactantes y productos dentro de los poros del catalizador.

El comportamiento catalítico del V₂O₅ para la oxidación de SO₂ ha sido ampliamente estudiado [2, 3, 4, 5]. Dos óxidos de vanadio, V₂O₅ y V₂O₄ participan en la reacción. Los metales alcalinos que promueven al catalizador tienen la capacidad de formar piro-sulfatos líquidos. Potasio y cesio son más efectivos que sodio. Cesio tiene la ventaja de mantener compuestos en fase líquida a temperaturas más bajas, hasta 370 °C, mientras que los catalizadores promovidos con K se inactivan por debajo de 430 °C.

Si X_(s) es un sitio activo catalítico de la superficie, un mecanismo propuesto para la oxidación de SO₂ [4] está dado por:



$$r_s = k_s^+ [\text{SO}_2 - \text{X}_{(s)}][\text{O} - \text{X}_{(s)}] - k_s^- [\text{SO}_3 - \text{X}_{(s)}][\text{X}_{(s)}] \tag{5}$$

Si X_T es la concentración total de sitios activos catalíticos y la reacción química es la etapa lenta, se puede generar la siguiente expresión para la velocidad de reacción de superficie [4]:

$$r_{\text{SO}_2^-} = \frac{k_s^+ X_T^2 K_{\text{O}_2}^{0.5} K_{\text{SO}_2} [p_{\text{SO}_2} p_{\text{O}_2}^{0.5} - \frac{p_{\text{SO}_3}}{K_p}]}{[1 + K_{\text{SO}_2} p_{\text{SO}_2} + K_{\text{O}_2}^{0.5} p_{\text{O}_2}^{0.5} + K_{\text{SO}_3} p_{\text{SO}_3} + K_{\text{N}_2} p_{\text{N}_2}]^2} \tag{6}$$

donde, p_i: Presión parcial del componente i, directamente sobre la superficie catalítica, K_p: Constante de equilibrio de la reacción, $K_p = \text{EXP} \left(A + \frac{B}{T} \right) \text{atm}^{-1/2}$; A = -11.463; B = 11 911 K y K_j: Constante de adsorción del componente j.

Para diferentes supuestos sobre los mecanismos y las etapas limitantes en cada uno de ellos, es posible generar innumerables alternativas cinéticas, muchas de ellas muy difíciles de diferenciar experimentalmente.

Si la reacción en la superficie catalítica es sumamente lenta con respecto a los procesos de difusión y transferencia de masa, las gradientes de composición y temperatura en la superficie de las partículas y al interior de las mismas, serán despreciablemente pequeñas. En esta situación, las condiciones de composición y temperatura directamente encima de la superficie catalítica serán idénticas a las del fluido que fluye a través de las partículas y la ecuación de reacción superficial puede servir directamente para el cálculo de las velocidades globales de reacción, necesarias para el manejo de las ecuaciones de balance.

Al ser suficiente el seguimiento de las condiciones de la fase fluida para modelar el comportamiento de todo el reactor, se habla de un sistema pseudohomogéneo y es de esta forma en que se han reportado hasta ahora la mayoría de las investigaciones de los convertidores de SO₂. Entre los modelos cinéticos reportados en la bibliografía, cuyos parámetros cuantitativos se encuentran disponibles, se puede indicar los de la Tabla 1.

TABLA 1 - ECUACIONES CINÉTICAS GLOBALES REPORTADAS

Autores	Ecuación
Smith, Olson y Schuler [6]	$r_{\text{SO}_2^-} = \frac{k * p_{\text{SO}_2} * p_{\text{O}_2}^{0.5} * (1 - \beta)}{(1 + K1 * p_{\text{SO}_2} + K2 * p_{\text{SO}_3})^2}$
Cappelli [7], Kiss [8]	$r_{\text{SO}_2^-} = \frac{k * p_{\text{SO}_2} * p_{\text{O}_2} * (1 - \beta)}{(1 + K1 * p_{\text{SO}_2} + K2 * p_{\text{SO}_3})^2}$
Eklund [9]	$r_{\text{SO}_2^-} = k * \frac{p_{\text{SO}_2}^{0.5} * p_{\text{O}_2} * (1 - \beta^2)}{p_{\text{SO}_3}^{0.5}}$
Harris y Norman I y II [10]	$r_{\text{SO}_2^-} = \frac{k * p_{\text{SO}_2} * p_{\text{O}_2}^{0.5} * (1 - \beta)}{(1 + K1 * p_{\text{SO}_2} + K2 * p_{\text{SO}_3})^2}$
Rase, Mars y Maessen [11]	$r_{\text{SO}_2^-} = \frac{k * p_{\text{SO}_2} * p_{\text{O}_2} * (1 - \beta^2)}{(p_{\text{SO}_3}^{0.5} + (K1 * p_{\text{SO}_2})^{0.5})^2}$
Hong, Guo <i>et al.</i> [12]	$r_{\text{SO}_2^-} = \frac{k * p_{\text{SO}_2} * p_{\text{O}_2}^{0.63} * (1 - \beta)}{(p_{\text{SO}_2} + K0 * p_{\text{O}_2}^{0.63} + K2 * p_{\text{SO}_3})}$

$$\text{Aquí, } \beta = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5} \cdot K_p}, \quad k = k_0 \cdot \text{EXP}\left(\frac{-EA}{T}\right), \quad K_i = K_{i,0} \cdot \text{EXP}\left(\frac{-EA_i}{T}\right).$$

La ecuación de Smith, Olson y Schuler es la única que está basada en datos experimentales publicados de un catalizador de Platino. Todas las otras corresponden a catalizadores de V_2O_5 . Todas las ecuaciones reportadas, con excepción de las de Harris y Norman son del tipo global, empírico, pseudohomogéneo, basadas en condiciones puntuales de la fase gaseosa. Harris y Norman reportan parámetros basados en condiciones de composición en la superficie catalítica a la entrada del reactor. Sus resultados, coincidentes con los de otros autores, están basados en el hecho de que las velocidades globales de reacción observadas dependen poco de las condiciones puntuales de composición en la fase gaseosa [8]. Harris I y Harris II corresponden a catalizadores del tipo Monsanto LP-110 y LP-120, similares a los empleados por CHEMITHON [13], proveedora de los equipos a la empresa estudiada en el presente trabajo y parecidos a los empleados por ella. El catalizador tipo LP-110 es mecánicamente más resistente, pero menos activo. Es empleado en las primeras dos o tres etapas de la reacción en la operación adiabática de 4 etapas. El catalizador de tipo LP-120 es más activo en las etapas finales de la reacción [10].

Los valores numéricos de los parámetros reportados o calculados de datos de operación, se describen en la Tabla 2.

TABLA 2 - VALORES DE PARÁMETROS DE LOS MODELOS CINÉTICOS GLOBALES ENCONTRADOS EN LA BIBLIOGRAFÍA

Parámetros Cinéticos	Smith	Cappelli	Eklund	Harris I	Harris II	Rase	Hong	Kiss
k_0	36 255	8 521	$\text{EXP}(-110.1 \cdot \text{LN}(T) + 848.085)$; T en K	87 553	80 613	1.84E+04	48 707	9.42E+06
$-EA/R$ (K)	-6 560	-5 673	9 7 782	-8 120	-9 920	-8 682	-9 392	-3 600
K_{O_2} (atm^{-1})	0	0	0	0	0	0	1.8E-05	0
$-EA_0/R$ (K)	0	0	0	0	0	0	6 686	0
K_{I_0} (atm^{-1})	7.75E-11	4.76E-05	0	2.29E+05	2.72E+07	1.34E-04	1	1.46E+01
$-EA_1/R$ (K)	15 941	8 619	0	-8 670	-12 310	6335	0	0
K_{2_0} (atm^{-1})	0.322	6.9E-32	1	6.7E-02	5.6E-01	1	2.9E+04	6.6E+00
$-EA_2/R$ (K)	3 156	52 596	0	2 960	1 410	0	-8 271	0

2.3 Limitaciones de Transferencia de Masa y /o Energía

La reacción química en el interior de las partículas catalíticas causa, en estado estacionario, una corriente continua de reactante desde la fase gaseosa hasta la superficie externa de las partículas. Este flujo sólo puede mantenerse si se produce una gradiente de concentración entre la fase gaseosa y la superficie externa del catalizador.

El calor generado por la reacción química en el interior de las partículas, debe ser transferido a la corriente gaseosa por un diferencial de temperatura entre la superficie externa del catalizador y el gas que fluye alrededor de ella.

Si \bar{r}_{SO_2} es la velocidad de consumo de SO_2 por unidad de peso de catalizador, entonces:

$$\bar{r}_{\text{SO}_2} \cdot \rho_B = \Phi'' \cdot a^* = k_G \cdot a^* (C_{\text{SO}_2} - C_{\text{SO}_2,s}) \quad (7)$$

C_{SO_2} y $C_{\text{SO}_2,s}$ son las concentraciones del reactante en la corriente gaseosa y en la superficie de la partícula catalítica, respectivamente, ρ_B es la densidad del relleno catalítico, k_G es un coeficiente de transferencia de masa, a^* es la superficie específica externa del catalizador (m^2 de superficie por m^3 de volumen del reactor) y Φ'' es un flujo molar por unidad de superficie catalítica externa.

Igualmente:

$$\bar{r}_{\text{SO}_2} \cdot \rho_B \cdot (-\Delta H_R) = \Phi_W'' \cdot a^* = h_w \cdot a^* (T_s - T) \quad (8)$$

donde Φ_W'' es una corriente de energía por unidad de superficie catalítica externa y h_w un coeficiente de transferencia de calor.

La superficie específica a^* de un relleno de anillos Raschig con diámetros externo e interno D_e y D_i , usados en esta industria, está dada por:

$$a^* = \frac{4}{D_e - D_i} \frac{\rho_B}{\rho_{cat}} \quad (9)$$

Aquí, ρ_{cat} es la densidad del catalizador poroso.

De las ecuaciones (7) y (8) se deriva:

$$h_w(T_s - T) = k_G(-\Delta H_R)(C_{SO_2} - C_{SO_2,s}) \quad (10)$$

Para el cálculo de k_G y h_w , se dispone de correlaciones del tipo Chilton-Colburn [4]:

$$j_D = j_H = \frac{0.458}{\varepsilon} Re^{-0.407} \quad (11)$$

$$j_D = \left(\frac{k_G \rho}{G}\right) \left(\frac{\eta}{\rho D}\right)^{2/3} \quad (12)$$

$$j_H = \left(\frac{h_w}{G C_p}\right) \left(\frac{C_p \eta}{\lambda_f}\right)^{2/3} \quad (13)$$

donde, Re: Número de Reynolds, ε : Fracción hueca del relleno (porosidad), ρ : Densidad del fluido, η : Viscosidad del fluido, D: Difusividad de SO₂, G: Velocidad másica superficial (kg m⁻² s⁻¹).

Para el cálculo de los parámetros de transporte se tiene las fórmulas de Chapman-Enskog [14]:

$$\eta = 2.6693 * 10^{-5} \frac{\sqrt{MT}}{\sigma^2 \Omega_\eta} \quad (14)$$

M: Peso molecular del fluido (gmol⁻¹), T: Temperatura (K), $\sigma = 0.841 V_c^{1/3} = 2.44 \left(\frac{T_r}{P_r}\right)^{1/3} A^0$; V_c en cm³gmol⁻¹

$\Omega_\eta = A + B*(kT/e)^{-0.1} + C*(kT/e)^{-0.2} + D*(kT/e)^{-0.3}$, donde A = -9.589; B = 40.632; C = -54.85 y D = 25.39 y $\frac{e}{K} = 0.777T_c = 1.15T_b = 1.92T_m$ K.

$$\lambda_f = \left(C_p + \frac{5R}{4M}\right)\eta \quad (15)$$

$$D_{AB} = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad (16)$$

Con: $e_{AB} = \sqrt{e_A e_B}$; $\sigma_{AB}^2 = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ y $\Omega_{D,AB} = A + B*(kT/e)^{-0.1} + C*(kT/e)^{-0.2} + D*(kT/e)^{-0.3}$, donde A = -11.893; B = 48.3006; C = -63.28 y D = 28.3136.

2.4 Difusión y Conducción en Catalizadores porosos

Cuando la difusión (y la conductividad térmica) al interior del catalizador juegan un rol importante, será necesario tomar en cuenta las gradientes de concentración y temperatura dentro de las partículas. En este caso, deben satisfacerse dos ecuaciones adicionales:

$$k_G(C_{SO_2} - C_{SO_2,s}) = D_e \left. \frac{dC_{SO_2}}{dy} \right|_{y=a/2} \quad (17)$$

$$h_w(T_s - T) = \lambda_e \left. \frac{dT}{dy} \right|_{y=a/2} \quad (18)$$

donde y es una coordenada cuyo origen se encuentra en el centro de la sección anular del anillo Raschig, de espesor igual a a . Las ecuaciones estacionarias de balance en el catalizador son:

$$\frac{d^2 C_{SO_2}}{dy^2} = \frac{r_{SO_2} \rho_{cat}}{D_{e,SO_2}} \quad (19)$$

$$\frac{d^2 T}{dy^2} = - \frac{r_{SO_2} \rho_{cat} (-\Delta H_R)}{\lambda_e} \quad (20)$$

Las condiciones iniciales y de borde para este sistema son:

$$y = a/2: C_{SO_2} = C_{SO_2,s}; T = T_s$$

$$y = 0: dC_{SO_2}/dy = 0; dT/dy = 0$$

De las ecuaciones (19) y (20) se puede derivar:

$$(T_s - T) = \frac{D_{e,SO_2}(-\Delta H_R)}{\lambda_e \rho_B} (C_{SO_2,s} - C_{SO_2}) \quad (21)$$

Por lo tanto, sólo es necesario integrar una ecuación diferencial. Por el hecho de que las condiciones iniciales y de borde son heterogéneas, la integración debe hacerse iterativamente, asumiendo un valor para T o C_{SO_2} en $y = 0$ y corrigiéndolo hasta que la integración cumpla con las condiciones conocidas en la superficie externa de la partícula catalítica, o viceversa.

Una estimación para D_e puede obtenerse de [4]:

$$D_e = D_M * \varepsilon_i^2 \quad (22)$$

$$\frac{1}{D_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{D_K} \quad (23)$$

$$D_K = 9.7 * 10^3 * c * \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \text{ (Difusión Knudsen)} \quad (24)$$

donde ε_i : Porosidad interna del catalizador, c : radio medio de los poros del catalizador (cm), T : Temperatura (K), M : Peso molecular (gmol^{-1}).

Un dato numérico de la difusividad efectiva de SO_2 es [15]:

$$D_{e,SO_2} = 0.0286 \quad (25)$$

De este valor se puede hallar un estimado para el valor medio del diámetro de los poros del catalizador.

Para λ_e se ha sugerido [4]: $\lambda_e = \lambda_s \left(\frac{\lambda_f}{\lambda_s}\right)^{1-\varepsilon}$, donde λ_s es la conductividad térmica del sólido y λ_f la de la fase fluida.

Se reporta que para catalizadores porosos comerciales, λ_e varía entre 0.04 y 0.16 $\text{cal m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$ [4] y, para sílica cristalina: $\lambda_s = 0.1910 + 4.3 * 10^{-4} * T - 4.6 * 10^{-8} * T^2 \text{ cal m}^{-1} \text{K}^{-1} \text{s}^{-1}$ [16].

De acuerdo a la ecuación (21), el valor máximo para la diferencia de las temperaturas al interior de una partícula catalítica se produce cuando $C_{SO_2} = 0$ [17]. De aquí se deriva:

$$\frac{\Delta T_{max}}{T_s} = \frac{(-\Delta H_R) D_{e,SO_2} C_{SO_2,s}}{\lambda_e T_s} = g \quad (26)$$

Para la oxidación de SO_2 se ha reportado: $\Upsilon = 0.012$ [17]. Esto quiere decir que las gradientes de temperatura en partícula catalítica serán pequeñas.

Si $C_{SO_2,s}$ es conocida, las concentraciones de los otros reactantes y productos en el interior de la partícula catalítica pueden estimarse según la estequiometría:

$$C_{O_2} = C_{O_2,s} - (C_{SO_2} - C_{SO_2,s})/2 \quad (27)$$

$$C_{SO_3} = C_{SO_3,s} + (C_{SO_2} - C_{SO_2,s}) \quad (28)$$

En estado estacionario, la velocidad de transferencia de masa debe igualar a la velocidad de difusión al interior del catalizador:

$$k_G (C_{SO_2} - C_{SO_2,s}) = D_e \left. \frac{dC_{SO_2}}{dy} \right|_{y=a/2} \quad (29)$$

2.5 Realización práctica de la Conversión de SO₂

La oxidación catalítica de SO₂ es uno de los procesos industriales más antiguos, cuando se revolucionó el proceso de fabricación de H₂SO₄ mediante el uso de cámaras de plomo (Roebuck 1746). En 1831 se patentó el proceso catalítico de oxidación de SO₂ a alta temperatura, llamado también de contacto, muy apreciado por la potencialidad de producir H₂SO₄ al 98% [2]. Desde 1913, el catalizador de platino fue sustituido por los de V₂O₅, sensiblemente más baratos.

La reacción $SO_2 + 1/2O_2 \rightarrow SO_3$ es reversible y exotérmica. El equilibrio se desplaza hacia la derecha, tanto al aumentar la presión, como al disminuir la temperatura. En general, la velocidad de reacción de ida se acelera al aumentar la temperatura, pero la velocidad de reacción de vuelta se acelera más. Esto implica que, bajo ciertas condiciones de composición de la fase gaseosa, existe una temperatura óptima, donde la velocidad de producción de SO₃ es máxima. Las temperaturas óptimas son más altas cuando las concentraciones relativas de SO₃ son más bajas. La operación ideal de los reactores es, bajo estas condiciones, trabajar con el perfil óptimo de temperatura, normalmente descendente. Por lo anterior y por tratarse de un sistema sólido-gaseoso, el tipo de reactor más adecuado y que se emplea en forma generalizada, es el reactor tubular catalítico de lecho fijo.

Como es demasiado costoso aproximarse al perfil óptimo de temperatura en este tipo de reactor, la operación preferida por todos los fabricantes es la adiabática, en cuatro a cinco etapas, enfriando los gases de salida de cada una de ellas, para aumentar las distancias a la composición de equilibrio. Los convertidores se operan a presión prácticamente atmosférica, con tiempos totales de contacto de 2 a 4 segundos [3].

Las temperaturas de entrada y los volúmenes de relleno catalítico de cada etapa se calculan de tal manera que se obtenga un grado de conversión de SO₂ igual a 98% (monto fijado por consideraciones económicas y ambientales), con un peso mínimo de catalizador para un volumen requerido de producción de SO₃.

Si el destino del SO₃ es el H₂SO₄, en todas las plantas modernas se incorpora una torre de absorción de SO₃ luego de la segunda o la tercera etapa, con lo que el grado de conversión del SO₂ sube a 99.9%, reduciéndose también las emisiones al ambiente.

Las principales diferencias en el diseño de los convertidores, están dadas por la geometría y los sistemas de intercambio para el aprovechamiento óptimo de la energía generada por las reacciones de oxidación del azufre [17].

La Tabla 3 muestra las temperaturas de operación para plantas comerciales sin absorción intermedia de SO₃.

TABLA 3 - CONDICIONES DE OPERACIÓN DE CONVERTIDORES COMERCIALES (*)

Condiciones de Temperatura por Etapa	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
T entrada (°C)	410-445	430-450	430-435	425-430
T salida (°C)	595	500	450	430-435
Elevación de la Temperatura (°C)	150-185	50-70	15-20	5
Incremento del Grado de Conversión de SO ₂ (%)	0.65 – 0.78	0.20 – 0.30	0.04 – 0.08	0.01 – 0.02

(*) Para una alimentación con 8% de SO₂.

Fuente: [3].

2.6 Técnicas de Manejo de las Ecuaciones de Balance

La ecuación de balance de impulso (3) se maneja normalmente desacoplada de las dos otras ecuaciones de balance, proporcionando la caída de presión por unidad de longitud del reactor, bajo condiciones medias de temperatura, composición y presión.

La integración simultánea de las ecuaciones (1) y (2), el llamado modelo bidimensional del reactor, se realiza directamente por medio de la transformación de las derivadas parciales a diferencias finitas, con ayuda del esquema de Crank-Nicholson [4]. Por ejemplo, para la Temperatura:

$$\Delta_r T = T_{n+1,L} - T_{n,L} \quad (30)$$

$$\Delta_z T = T_{n,L+1} - T_{n,L} \quad (31)$$

$$\Delta_r^2 = (T_{n+1,L} - T_{n,L}) - (T_{n,L} - T_{n-1,L}) \quad (32)$$

$r = n\Delta_r$, y $z = L\Delta_z$.

De donde se deriva:

$$T_{n,L+1} = T_{n,L} + \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \frac{\lambda_{er}}{GC_p} \left(\frac{1}{n} (T_{n+1,L} - T_{n,L}) + T_{n+1,L} - 2T_{n,L} + T_{n-1,L} \right) - \frac{\Delta H_R \bar{r}_{SO_2} \rho_B \Delta z}{GC_p} \quad (33)$$

$$X_{n,L+1} = X_{n,L} + \frac{\Delta z}{\Delta r^2} \frac{D_{er}}{v} \left(\frac{1}{n} (X_{n+1,L} - X_{n,L}) + X_{n+1,L} - 2X_{n,L} + X_{n-1,L} \right) + \frac{\bar{r}_{SO_2} \rho_B M \Delta z}{G \gamma_o} \quad (34)$$

Las condiciones iniciales y de borde para este sistema son:

En $z = 0$: $X = X_o$; $T = T_o$

En $r = 0$: $\frac{\partial T}{\partial r} = 0$; $\frac{\partial X}{\partial r} = 0$

En $r = D/2$: $\frac{\partial X}{\partial r} = 0$; $h_{w,i}(T_w - T_a) = -\lambda_{er} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=D/2}$

El reactor es dividido en una rejilla de $N \cdot L$ puntos. La conversión X y la Temperatura T se calculan a partir de $z = 0$, avanzando una posición Δz , a partir de tres posiciones precedentes.

El cálculo de \bar{r}_{SO_2} se realiza promediando los valores en L, n y $L+1, n$, para mejorar la exactitud del método.

En el caso de que las gradientes radiales previstas en el modelo bidimensional estacionario sean despreciablemente pequeñas, las ecuaciones de balance (1) y (2) se simplifican a:

$$v_z \frac{dC_i}{dz} = -r_i(C, T) \quad (35)$$

$$v_z \rho_f C_p \frac{dT}{dz} = -r_i(-\Delta H_R) - \frac{U}{D_r} (T - T_a) \quad (36)$$

Las ecuaciones (35) y (36) representan el modelo unidimensional estacionario del reactor.

Aquí, T_a : Temperatura ambiente, U : Coeficiente global de transferencia de calor

Las condiciones iniciales para el sistema son: $z = 0$: $C_i = C_o$; $T = T_o$.

Cuando el término cinético $r_i(C, T)$ es conocido explícitamente mediante las expresiones mostradas en la Tabla 1, estas ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden se integran directamente por medio de un método explícito Runge - Kutta de 4° orden [18]. Proporcionan la concentración de SO_2 y la temperatura en función de la distancia a la entrada del reactor.

Si el término $r_i(C, T)$ no puede ser aproximado directamente a partir de la composición y la temperatura de la fase fluida en un punto del reactor, es necesario considerar la presencia, que puede ser simultánea, de gradientes de temperatura y concentración entre el fluido y la superficie exterior de las partículas catalíticas (limitaciones por transferencia de masa y / o energía) y en el interior de las partículas catalíticas (limitaciones por difusión y / o conducción).

En este caso, la ecuación (20) deberá ser integrada iterativamente, desde el exterior de la partícula catalítica ($y = a/2$) hasta el centro ($y = 0$), a partir de un valor supuesto de $C_{SO_2,s}$, hasta cumplir la condición de borde de simetría en este punto: $y = 0$: $dC_{SO_2}/dy = 0$.

Para esto, la ecuación diferencial ordinaria de segundo orden (20), se transforma en un sistema dos ecuaciones ordinarias de primer orden:

$$\frac{dC_{SO_2}}{dy} = v \quad (37)$$

$$\frac{dv}{dy} = \frac{\bar{r}_{SO_2} \rho_{cat}}{D_{e,SO_2}} \quad (38)$$

Las condiciones de borde serán: $y = 0$: $v = 0$; $y = a/2$: $C_{SO_2} = C_{SO_2,s}$ y $v = \frac{k_G}{D_e} (C_{SO_2} - C_{SO_2,s})$

De esta manera se asegura el cumplimiento de que el transporte de masa a la superficie del catalizador iguale a la velocidad de difusión desde la superficie al interior. La técnica de integración es, también, un método explícito Runge-Kutta de 4º orden.

3. ACTIVIDADES Y RESULTADOS

3.1 Caracterización del sistema

3.1.1 Descripción de la Planta de Sulfonación

En la sección de generación y conversión de SO₂ de la planta de sulfonación, aire seco y azufre fundido y filtrado son bombeados a un horno quemador de azufre, del cual sale una corriente de SO₂ con aire excedente.

El SO₂ formado, luego de ser enfriado por un tubo en “U” expuesto al ambiente, ingresa en la primera columna del convertidor, de arriba hacia abajo, para pasar a otro enfriador similar, antes de ingresar a una segunda columna de igual volumen. A la salida de la misma, el SO₃ formado, pasa a otro sistema de enfriamiento por agua en una cascada de tubos en “U”, luego de lo cual se separa el H₂SO₄ líquido producido por la humedad residual a la entrada del sistema, para pasar al reactor tipo “JET” donde se inicia la sulfonación.

El núcleo de control más importante del convertidor, es el registro continuo de 6 temperaturas:

- Salida de los gases del horno quemador de azufre ($T_{s,horno}$)
- Entrada a la primera columna ($T_{1,e}$)
- Salida de la primera columna ($T_{1,s}$)
- Entrada a la segunda columna ($T_{2,e}$)
- Mitad de la segunda columna (T_{2a})
- Salida de la segunda columna ($T_{2,s}$)

La temperatura de salida de los gases de combustión del horno da una idea sobre el caudal de la fase gaseosa. La presión se mide solamente a la salida de los compresores (600 kPa) y a la salida del enfriador de cascada (360 kPa). Un indicador principal de flujo y composición es el volumen de producto obtenido (450.8 kg h⁻¹ de LABSA con 1.03 mol de SO₃ por mol de LAB). Otro indicador de flujo es el caudal de azufre fundido, que se ajusta en forma periódica para mantener el volumen de producción (50.0 kg h⁻¹ de azufre de 99.96 % de pureza). También se emplea como indicador de rendimiento del convertidor, el caudal de NaOH usado para evitar la salida de SO₂ a la atmósfera.

Por lo anterior, los puntos de partida para la construcción del modelo han sido el caudal de azufre fundido alimentado al horno, las temperaturas registradas alrededor del convertidor y los datos de rendimiento en un balance de masa promedio de unos diez días a partir del rellenado de las columnas con nuevo catalizador.

3.1.2 Detalles del Convertidor de SO₂

El sistema de conversión consta de dos columnas de acero inoxidable de 12” de diámetro interno cada una, con una altura efectiva de catalizador igual a 34”.

Cada columna tiene un relleno de esferas sólidas de cuarzo de 1” de diámetro, de 2” de altura, a la entrada y a la salida, para ayudar a la distribución del flujo gaseoso a la entrada y evitar el contacto del catalizador con el metal perforado de la base de las columnas, a la salida. El relleno catalítico en cada columna está separado cada 17” por una altura de 6” de las mismas esferas de cuarzo, para asegurar una adecuada distribución del flujo.

Cuatro termocuplas miden las temperaturas a la entrada y salida de las columnas. Se encuentran situadas unos centímetros por encima y por debajo de los rellenos de esferas de cuarzo, respectivamente. Una quinta se encuentra en el centro del relleno de cuarzo, a la mitad de la segunda columna, en contacto directo con el mismo.

Las dos columnas se encuentran aisladas con lana de vidrio de unos 10 cm de espesor, rodeada de camisas de latón, desde unos 10 cm por encima de las entradas hasta otros 10 cm por debajo de las salidas. Las tapas superiores, las bases y unos 5 cm de las paredes verticales, arriba y abajo, se exponen directamente al ambiente.

El catalizador empleado consta de anillos Rashig de 9 mm de diámetro externo, 5.5 mm de diámetro interno y 17 mm de altura, en promedio. Se trata de un catalizador poroso del tipo Monsanto LP-110, con V_2O_5 promovido con K_2O , sobre sílica cristalina porosa. La bibliografía [2] indica para este portador una densidad sólida de 2.2 g cm^{-3} (ρ_s).

A través de la medición del peso de una cantidad conocida de partículas de geometría definida, se ha determinado una densidad de 1.645 g cm^{-3} para el material poroso (ρ_{cat}).

Finalmente, a través del peso requerido para rellenar las columnas, 64.3 kg para un volumen de 7691 pulgadas cuadradas, se ha calculado una densidad el relleno (ρ_B), de 0.510 g cm^{-3} .

De estos datos se puede calcular que la porosidad media del relleno en las columnas (ϵ) es igual a 69% y que la porosidad interna del catalizador (ϵ_i) asciende a 25%.

También se calculado un diámetro equivalente de partícula (d_p) de 5.96 mm para cálculos donde el número de Reynolds está involucrado, así como una relación de volumen a superficie de partícula (d_v) de 0.994 mm para cálculos de difusión intrapartícula.

3.1.3 Temperaturas de Operación

La Figura 1 muestra una serie de lecturas de los registros a lo largo de un ciclo de dos meses. Hasta la lectura N° 19 se considera el periodo inicial del ciclo, desde la lectura N° 20 a la 31, un período de transición y, desde allí, el inicio de un nuevo ciclo, con columnas provistas de nuevo relleno catalítico.

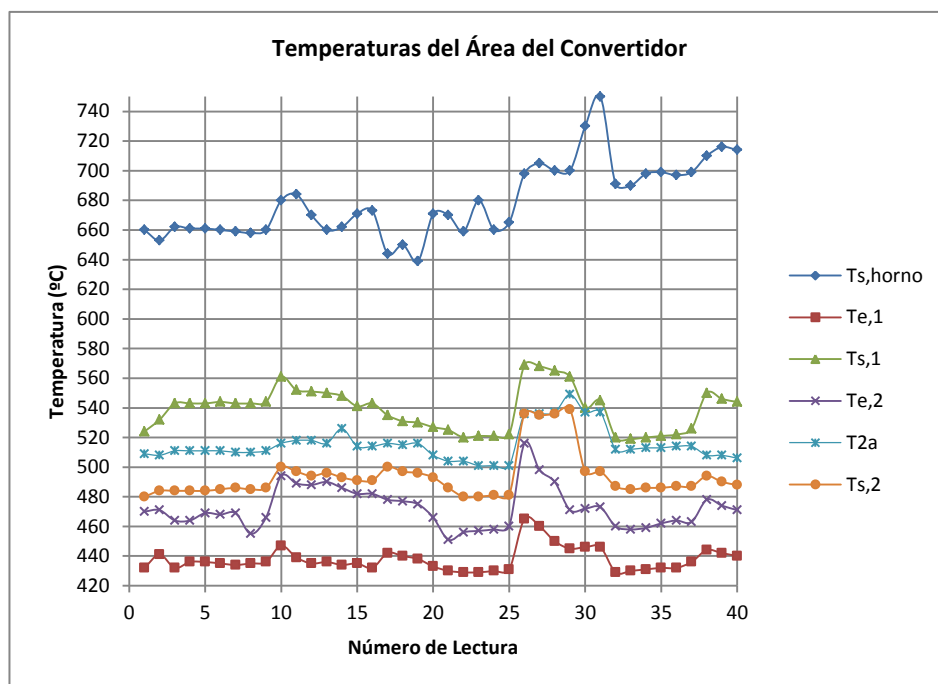


Figura 1 - Temperaturas de Operación del Sistema del Convertidor.

Durante el ciclo, el catalizador es erosionado por la corriente fluida, lo que provoca un aumento en la caída de presión y una consecuente disminución del caudal. En este lapso se constata la subida de las temperaturas a la salida del horno y la disminución del rendimiento del convertidor. Los efectos se contrarrestan principalmente por medio de la disminución de las temperaturas de entrada a las columnas, mientras esto sea posible. Cuando ya no lo es, se detiene la operación y se renueva parte del relleno catalítico.

A lo largo del ciclo, puede observarse que la temperatura del convertidor a la mitad de la segunda columna (T_{2a}) es sistemáticamente más alta que la registrada a la salida de la misma (T_{2s}).

3.1.4 Balance de Masa

Para los cálculos de simulación y optimización se ha empleado un balance de masa proporcionado por la empresa. Se considera que los datos consignados corresponden a una situación de inicio de ciclo, con un caudal elevado para a fase gaseosa. Los datos pertinentes se reproducen en la Tabla 4.

TABLA 4 - BALANCE DE MASA DEL SISTEMA DE CONVERSIÓN DE SO₂

Corriente	Componente (Kg/h)							Total
	S	N ₂ + Ar	O ₂	SO ₂	SO ₃	"CO _{2,s} "	"CO _{2,g} "	
Entrada al Quemador de Azufre	49.80	635.36	191.44			0.20		876.80
Entrada al Convertidor		635.36	141.64	99.60	Trazas		0.20	876.80
Salida del Convertidor y entrada al Reactor JET		635.36	118.04	5.18	118.03		0.20	876.80
Peso Molecular	32	28.15	32	64	80	44	44	

Corriente	Componente (mol/s)							Total
	S	N ₂ + Ar	O ₂	SO ₂	SO ₃	"CO _{2,s} "	"CO _{2,g} "	
Entrada al Quemador de Azufre	0.4323	6.2703	1.6618	0.0000	0.0000	0.0013		8.3656
Entrada al Convertidor		6.2703	1.2295	0.4323	Trazas		0.0013	7.9333
Salida del Convertidor y entrada al reactor JET		6.2703	1.0246	0.0225	0.4098		0.0013	7.7284

3.1.5 Balance de Energía

El aumento adiabático de temperatura de un convertidor de SO₂ de 95% de eficiencia puede calcularse en 155 °C cuando se introducen 3.84 mol O₂/molSO₂ en el sistema. El valor calculado a partir de las temperaturas proporcionadas a la entrada y salida de los dos convertidores es de 125 °C, lo que indica un comportamiento no adiabático.

Para evaluar las pérdidas de calor del sistema, se han medido las temperaturas externas de pared de los tres aparatos controlados, el horno de azufre y las dos columnas de conversión de SO₂, a diferentes distancias desde la entrada y a diferentes posiciones radiales. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 5, donde los datos indicados en color rojo, corresponden a posiciones no aisladas.

TABLA 5 - TEMPERATURAS EXTERIORES MEDIDAS EN EL SISTEMA DE PRODUCCIÓN DE SO₃

Aparato	Ubicación (cm)	T(°C) en diferentes posiciones angulares															Promedio
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Quemador de Azufre	Techo	264	221	219	277	212	272	274	287	135							240.1
	Entrada	130	144	141	108	158	146	174	147								143.5
	10	262	60	55	62	54	72	63	75	79	98	102	101	106	70	88.1	
	25	49	173	88	90	150	132	126	108	152	126	162				123.3	
	50	109	83	75	129	126	133	128	121							113.0	
	100	76	72	120	128	141	151	151	110	120						118.8	
	130	93	49	46	35											55.8	
	150	151	102	169	179	183	53	45	40	41						107.0	
	180	37	57	59	63	77										58.6	
	Salida	73	324	321	352	328	276									279.0	
	A 1m	333	324	321	352											332.5	
	A 2m	292	272													282.0	
Columna Convertidor I	Techo	315	320	309												314.7	
	Entrada	310	146	148	130											183.5	
	30	120	120	110												116.7	
	50	112	138	124	102											119.0	
	100	125	167	174	182	169										163.4	
	Salida	95	77	112	212	177	188	121	95	207	156					144.0	
Columna Convertidor II	Techo	173	255													214.0	
	Entrada	41	44	71	110	78	168	174								98.0	
	15	143	120	149	100	93	109	108	105	107	116					115.0	
	60	49	47	51	77	86	99	255	168	251	193					127.6	
	80	65	42	38	41	67	52									50.8	
	Salida	191	64	52	48	57										82.4	
	A 10 cm	460	441	442												447.7	

Las pérdidas de calor por la pared en las columnas del convertidor pueden realizarse por radiación y por convección natural. Para las pérdidas por radiación se tiene [12]:

$$\Phi'' = \sigma * (T_w^4 - T_a^4) \tag{39}$$

T_w : Temperatura externa de la pared, T_a : temperatura de ambiente, σ : constante de Boltzmann ($4.878 \cdot 10^{-8} \text{ kcal h}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ K}^{-4}$)

Para la convección natural se tiene [14]:

$$\log(Nu) = A + B * R + C * R^2; R = \log(Gr * Pr) \quad (40)$$

con $A=0.16676$; $B=0.12527$ y $C=0.00955$.

$$Gr = \frac{L^3 \rho_f^2 g \beta_f \Delta T}{\eta_f^2} \quad (41)$$

$$Pr = \frac{c_p \eta_f}{\lambda_f} \quad (42)$$

$$\beta = \frac{1}{T_f} \quad (43)$$

$T_f = (T_w + T_a)/2$; $\Delta T = T_w - T_a$; $g = 9.812 \text{ m s}^{-2}$

Estas mediciones, junto a datos geométricos y cálculos de pérdidas por irradiación y convección natural, han permitido extraer las siguientes conclusiones:

- El horno de combustión de Azufre pierde 5 112 cal por gmol de S introducido al sistema.
- La primera columna del convertidor tiene un coeficiente global efectivo medio de transferencia de calor (U) igual a $1.51 \text{ cal} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, en la zona térmicamente aislada.
- La segunda tiene un coeficiente global efectivo medio de transferencia de calor igual a $0.56 \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, en la zona térmicamente aislada.
- El coeficiente global total estimado para los dos convertidores es $4.7 \text{ cal m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$, por lo que se deducen fuertes pérdidas de calor a la entrada de la alimentación, en la parte superior no aislada, a la salida, donde el aislamiento tampoco existe y en varios lugares a lo alto de las columnas, donde el aislamiento se observa muy deteriorado.

3.1.6 Caídas de Presión

La caída de presión en las columnas catalíticas se ha estimado empleando las ecuaciones (3) y (4) con los siguientes datos:

Parámetro	Unidades	Valor
G ($\alpha=3.844$)	$\text{kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$	3.519
T	K	800
H	$\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$3.43 \cdot 10^{-5}$
d_p	m	$5.961 \cdot 10^{-3}$
ε		0.683
M	g mol^{-1}	31

El resultado es: $dP/dx = 1 400 \text{ kg m}^{-3} \text{ s}^{-2}$, esto es 0.01 atm m^{-1} o 1 kPa m^{-1} , lo indica que la presión en los convertidores puede considerarse constante y son otras las secciones en el sistema que están causando la caída de 240 kPa.

Para estimar las pérdidas por fricción en todo el sistema comprendido entre la salida de los compresores y el enfriador de cascada de la etapa de conversión de SO_2 , se aplicó el balance de energía mecánica [14]:

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{\rho} dP + \sum_i \left(\frac{1}{2} \langle v \rangle^2 - \frac{L}{Rh} f \right)_i + \sum_i \left(\frac{1}{2} \langle v \rangle^2 - e_{v,i} \right)_i = 0 \quad (44)$$

Rh: Radio Hidráulico,

$$f = \frac{0.0791}{Re^{1/4}} \quad (45)$$

Para los $e_{v,i}$ se tomó los valores de H. Kramers (1958) [14].

Con ayuda del levantamiento de la geometría de los ductos y otros eventos que causan fricción entre la entrada al del horno y la salida del enfriador de cascada a 360 kPa, se ha conseguido reconstruir la presión en diferentes puntos del sistema, a un flujo másico superficial $G = 3.519 \text{ kg m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, con el resultado que se muestra en la Tabla 6.

TABLA 6 - PRESIONES CALCULADAS EN DIFERENTES PUNTOS DEL SISTEMA

Ubicación	Presión (kPa)
Salida de Compresores	600
Salida de Quemador de Azufre	564
Entrada a Convertidor I	556
Salida de Convertidor I	552
Entrada a Convertidor II	547
Salida de Convertidor II	543
Salida de Sistema de enfriamiento	360

También se estimó la presión media en el Convertidor de SO₂, para diferentes valores del caudal de aire utilizado, medido en términos de los moles de O₂ introducidos al sistema por mol de azufre (α), como se muestra en la Tabla 7.

TABLA 7 - PRESIÓN MEDIA EN EL CONVERTIDOR EN FUNCIÓN DE α (mol O₂/Mol S)

α	<P> (atm)
2	5.63
4	5.49
5	5.42
6	5.33
8	5.14
10	4.96

Estos datos se han correlacionado como:

$$\langle P \rangle = 5.578 - 0.0581 \cdot \alpha - 0.00222 \cdot \alpha^2 \text{ (atm)} \quad (46)$$

3.2 Simulación del Convertidor de SO₂

3.2.1 Modelo Bidimensional

El modelo bidimensional representado por las ecuaciones (33) y (34), fue desarrollado en una planilla electrónica, con los perfiles radiales que muestra la Figura 2, para el catalizador LP – 110 (Harris I), según una cinética pseudo homogénea, $\lambda_{e,r} = 0.16 \text{ m}^{-1} \text{ calK}^{-1} \text{ s}^{-1}$ y bajo las condiciones de transferencia de calor determinadas experimentalmente: $U = 1.51 \text{ cal m}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Todos los otros modelos cinéticos proporcionan resultados análogos.

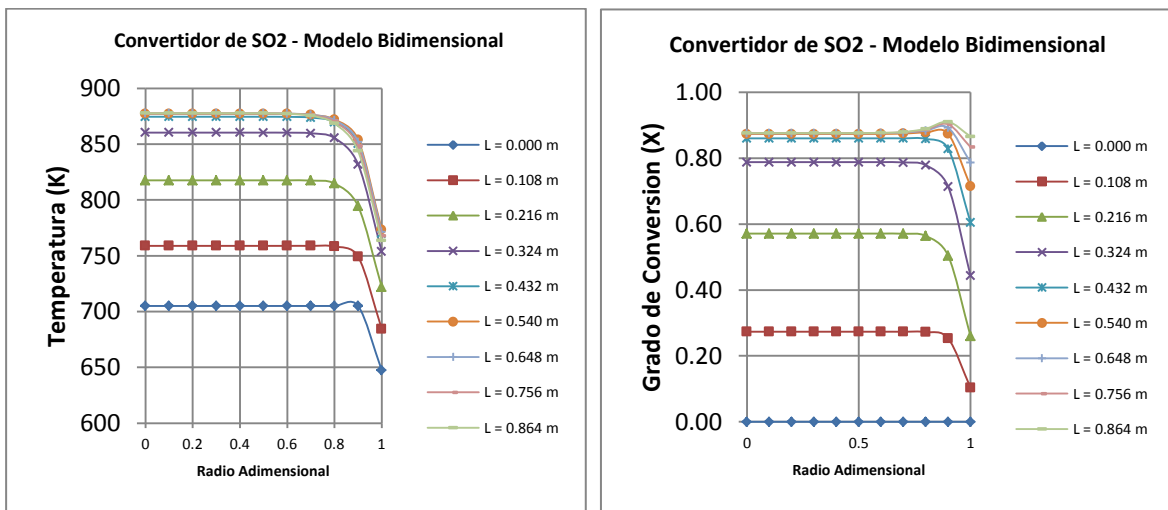


Figura 2 - Perfiles radiales de Temperatura y Conversión en columna de conversión de SO₂.

Las gradientes de temperatura y conversión son relativamente pequeñas y se concentran cerca de la pared, sin llegar a desarrollar perfiles de tipo parabólico, por lo que este modelo proporciona prácticamente los mismos resultados que el modelo unidimensional, de aplicación mucho más sencilla.

3.2.2 Modelo Unidimensional Pseudohomogéneo

En el sistema de conversión de SO₂ ocurre una sola reacción química. Por tanto, la composición de la fase fluida puede describirse con una única variable. Se ha escogido como variable de composición el grado de conversión de SO₂ "X". X = 0 a la entrada del convertidor.

$$X = \frac{\Phi_{mol,SO_2,o} - \Phi_{mol,SO_2}}{\Phi_{mol,SO_2,o}} \quad (47)$$

Si α es el número de moles de O₂ que entra al sistema, antes del quemador de azufre, por cada mol de azufre y β el número de moles de componentes inertes (principalmente N₂ y una muy pequeña cantidad de argón) que entran al sistema por cada mol de O₂, la composición de la fase fluida, a cualquier temperatura, conversión y presión en el convertidor está dada por:

$$y_{SO_2} = \frac{1-X}{(\alpha(\beta+1) - \frac{X}{2})} \quad (48)$$

$$y_{O_2} = \frac{\alpha - 1 - \frac{X}{2}}{(\alpha(\beta+1) - \frac{X}{2})} \quad (49)$$

$$y_{SO_3} = \frac{X}{(\alpha(\beta+1) - \frac{X}{2})} \quad (50)$$

El peso molecular de la mezcla gaseosa estará dado por:

$$M = \sum_i y_i M_i \quad (51)$$

A una presión constante, la fase gaseosa está determinada en cada punto del convertidor por dos variables: T y X, que se conocen a la entrada del reactor y que pueden ser calculadas a partir de esta posición con ayuda de los balances de masa y energía.

La variable extensiva natural es el flujo molar de azufre, que se considera idéntico al flujo molar de SO₂ a la entrada del Convertidor: $\Phi_{mol,SO_2,o}$.

El flujo molar total será:

$$\Phi_{mol,S} = \Phi_{mol,SO_2,o} (\alpha(\beta+1) - X/2) \text{ g mol s}^{-1} \quad (52)$$

El flujo constante de masa será:

$$\Phi_{mol,S} = (\Phi_{mol,T} * M_o) * 10^{-3} \text{ kg s}^{-1} \quad (53)$$

3.2.3 Cálculos con el modelo unidimensional pseudohomogéneo

En el caso unidimensional, las ecuaciones de balance de masa y energía pueden reescribirse como:

$$\frac{dX}{dW} = \frac{r_{SO_2}}{\Phi_{mol,SO_2,o}} \quad (54)$$

$$\frac{dT}{dW} = \frac{r_{SO_2} * (-\Delta H_R) - 4U(T - T_a) / (\rho_B * D)}{\Phi_{m,T} C_p} \quad (55)$$

donde W: Peso de catalizador atravesado, U: Coeficiente global de transferencia de calor, T_a: Temperatura ambiental y D: Diámetro del reactor.

Las condiciones iniciales de este sistema son: W = W_o; X = X_o y T = T_o.

MODELACIÓN DE UN CONVERTIDOR SO₂

Estas ecuaciones diferenciales ordinarias se pueden integrar con el esquema de Runge-Kutta de 4° orden [18].

En el caso adiabático, U = 0. En estas condiciones se puede derivar:

$$T = T_o + \frac{(-\Delta H_R)}{((\alpha-1)M_{O_2} + \alpha\beta M_{N_2} + M_{SO_2}) * 10^{-3} c_p} (X - X_o) \quad (56)$$

De esta manera, la solución del sistema adiabático requiere solamente la integración de la ecuación (54).

Para la modelación inicial del Convertidor de SO₂, se tomaron como datos las variables que se muestran en la Tabla 8.

TABLA 8 - DATOS PARA LA SIMULACIÓN PSEUDO HOMOGÉNEA UNIDIMENSIONAL DEL CONVERTIDOR

Variable	Valor	Descripción
T _{e,1}	707.9 K	Temperatura de entrada a la primera columna
T _{e,2}	739.4 K	Temperatura de entrada a la segunda columna
T _a	298.1 K	Temperatura ambiente
<Cp>	251 cal kg ⁻¹ K ⁻¹	Capacidad calorífica media de la fase gaseosa
ΔH _R	- 23 200 cal gmol ⁻¹	Calor medio de reacción
U ₁	1.51 cal m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹	Coefficiente de transferencia de calor en primera columna
U ₂	0.56 cal m ⁻² s ⁻¹ K ⁻¹	Coefficiente de transferencia de calor en segunda columna
D _R	0.3048 m	Diámetro de la columna
<P>	5.5 atm	Presión en cada columna
Φ _{m,s}	50.0 kg h ⁻¹	Flujo de masa de azufre
Φ _{mol,SO2,o}	0.434 gmol s ⁻¹	Flujo molar inicial de SO ₂
A	3.844	Moles de O ₂ por mol de azufre introducido
B	3.7733	Moles de inertes (N ₂ , Ar) por mol de O ₂ introducido
P	510.2 kg m ⁻³	Densidad del relleno catalítico
<Pmol>	0.03113 kg gmol ⁻¹	Peso molar medio de la fase gaseosa
K _P	EXP(-11.463 + 11 911/T) atm ^{-1/2}	Constante de equilibrio de la reacción

Las variables T_{s,1} = 816.3 K , T_{2a} = 783.7 K, T_{2,s} = 757.9 K y X_{2,s} = 0.948, correspondientes a los promedios de las diez primeras lecturas del ciclo de la Figura 1 y al balance de masa, fueron ajustadas variando los valores de k_o y E_A de las ecuaciones cinéticas de la bibliografía, mostradas en las Tablas 1 y 2. Los otros parámetros cinéticos conservaron los valores reportados.

El error del ajuste fue definido como:

$$\text{Error} = (T_{s,1} - T_{s,1,calc})^2 + (T_{2a} - T_{2a,calc})^2 + (T_{s,2} - T_{s,2,calc})^2 + (X_{s,2} - X_{s,2,calc})^2 * 10^6 \quad (57)$$

La Tabla 9 presenta los resultados obtenidos, que se muestran también gráficamente en las Figuras 3 y 4. El error de 650 a 2500 K² en el ajuste de tres temperaturas, indica una desviación media de 15 a 30 K por punto, valores relativamente elevados.

TABLA 9 - RESULTADOS DE MODELACIÓN PSEUDOHOMOGÉNEA UNIDIMENSIONAL DEL CONVERTIDOR

Parámetros	Smith	Cappelli	Eklund	Harris I	Harris II	Rase	Hong	Kiss
Ts,1 (K)	842.3	813.6	822.6	816.3	832.4	808.9	827.5	818.1
T2a (K)	783.7	771.5	755.5	752.4	750.3	762.7	755.2	762.8
Ts,2 (K)	757.9	779.4	766.7	758.0	755.5	782.0	762.3	772.0
Xs,1	0.8840	0.7001	0.7584	0.8063	0.8197	0.6707	0.7868	0.7289
Xs,2	0.9424	0.9653	0.9463	0.9404	0.9385	0.9518	0.9470	0.9488
Error (K ²)	2 466	922	918	1 232	1 468	1 225	967	648
%Ts,1	27	1	4	16	18	5	13	0
%T2a	65	16	87	80	76	36	84	67
%Ts,2	6	50	8	0	0	48	2	31
%Xs,2	1	33	0	5	6	12	1	1
ko*	1.52	0.821	1.92E-02	2.79	463	4.65E+05	1 770	156
-E _A /R (K)	311	-900	-90 000	-1 698	-5 558	-11 790	-8 448	-3 600

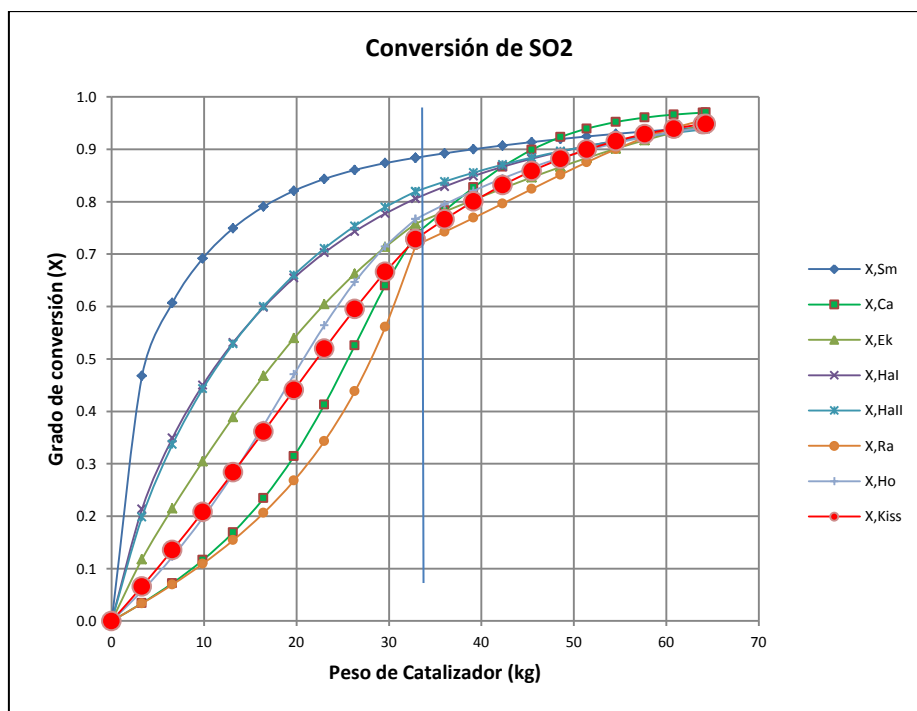


Figura 3 - Perfil axial calculado del Grado de Conversión.

La Figura 4 permite observar que el modelo no describe el comportamiento de las temperaturas de la segunda columna del convertidor de SO_2 , que son iguales a 739 K a la entrada, 784 K al centro y 758 K a la salida.

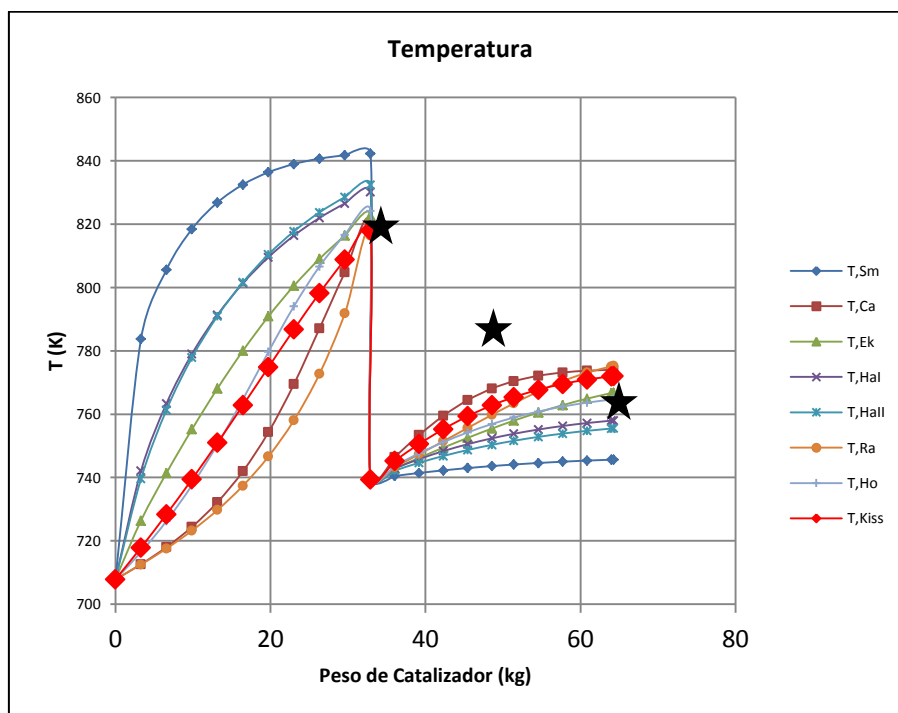


Figura 4 - Perfil axial calculado de Temperatura.

Después de verificar el buen comportamiento de los termopares en la planta y de un análisis infructuoso de varias alternativas, se planteó la hipótesis de que las temperaturas medidas ($T_{i,e}$; $T_{i,s}$) no correspondían con las temperaturas reales a la entrada y a la salida de los rellenos catalíticos ($T_{i,e}^*$; $T_{i,s}^*$), como se puede ver en la Figura 5.

Los termopares, salvo el que se encuentra al centro de la segunda columna (T_{2a}) están varios centímetros por encima o por debajo del relleno catalítico, en áreas sin aislamiento o donde el mismo está en mal estado y donde se esperan fuertes gradientes de temperatura desde el interior hasta la pared del reactor.

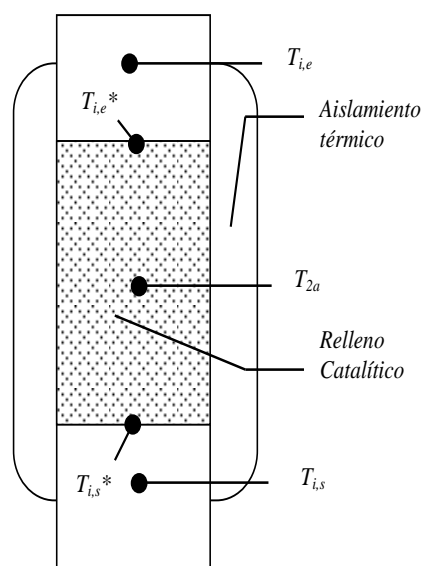


Figura 5 – Esquema de termopares del reactor.

Por una parte, la lectura de temperatura de los termopares es un valor intermedio entre la temperatura al centro del reactor y la de la pared no aislada, que no reflejaría la temperatura media del relleno catalítico y, por la otra, la fase fluida se enfría desde la posición de medida hasta la superficie del relleno en las entradas y desde la superficie del relleno hasta la posición de medida, en las salidas.

Lo anterior implica la necesidad de dos factores de corrección:

$$T_{i,s}^* = T_{i,s} + \delta_1 - \delta_2 \quad (58)$$

$$T_{i,e}^* = T_{i,e} + \delta_1 + \delta_2 \quad (59)$$

Adicionalmente, puede asumirse que las correcciones a realizar en las temperaturas serán proporcionales a las diferencias de temperatura entre el reactor y el ambiente:

$$\delta_{j,i} = A_j(T_{i,j}^* - T_a) \quad (60)$$

Para validar la hipótesis se realizó el ajuste de las variables de la modelación anterior ($T_{1,s}$, T_{2a} , $T_{2,s}$ y $X_{2,s}$), variando esta vez, k_0 , E_A , A_1 y A_2 . La función de error se mantuvo invariable (ecuación 57). El resultado se muestra en la Tabla 10. El error de modelación con todas las ecuaciones cinéticas de la bibliografía disminuye y los parámetros planteados para la corrección de las temperaturas (A_1 y A_2) tienen valores muy similares para las diferentes ecuaciones cinéticas.

TABLA 10 - RESULTADOS DE MODELACIÓN CON TEMPERATURAS CORREGIDAS

Parámetros	Smith	Cappelli	Eklund	Harris I	Harris II	Rase	Hong	Kiss
ko	49.2E	2.47	133.23	5.68	70.14	53 300	10.7	15 447
-EA/R (K)	1 350	-2 004	-97154.2	-2 163	-3 987	-10 654	-4 550	-7 262
A1 (K)	0.0862	0.0642	0.0678	0.0654	0.0625	0.0662	0.0627	0.0592
A2 (K)	0.0012	0.0035	0.0027	0.0027	0.0029	0.0031	0.0030	0.0033
X1,s	0.8655	0.7705	0.7883	0.8018	0.7929	0.7793	0.7996	0.7619
X2,s	0.9469	0.9557	0.9480	0.9465	0.9474	0.9502	0.9479	0.9486
Error (K ²)	270	117	0	13	2	9	8	36
% Error T1,s	41	8	37	35	34	18	43	35
% Error T2a	7	32	2	4	7	9	1	10
% Error T2,s	52	10	47	44	43	23	54	45
% Error X2,s	0	50	15	17	17	51	2	10

Para la modelación subsecuente, se toman los siguientes valores promedio: $A_1 = 0.0668$ y $A_2 = 0.0028$. Con estos valores, $T_{1,e}^*$ y $T_{2,e}^*$ quedan fijas en 735.9 y 769.6 K, respectivamente. Los parámetros a ajustar son: $T_{1,s}^* = 855.1$ K, $T_{2a} = 783.7$ K, $T_{2,s}^* = 792.3$ K y $X_{2,s} = 0.948$. Los valores a variar son: k_0 y E_A/R . Los resultados obtenidos se pueden observar en la Tabla 11 y en las Figuras 6 y 7.

TABLA 11 - RESULTADOS DE MODELACIÓN CON A1=0.0668 Y A2=0.0028

Parámetros	Smith	Cappelli	Eklund	Harris I	Harris II	Rase	Hong	Kiss
ko	0.460	3.21	90.92	6.38	163.48	54 100	13.6	3 5553
-EA/R (K)	1 330	-2 218	-96 845	-2 252	-4 652	-10 672	-4 733	-7 940
T1,s (K)	867.6	853.0	854.9	857.0	855.9	855.6	857.1	852.3
T2a (K)	776.0	790.9	783.3	785.0	785.9	785.5	785.3	788.8
T2,s (K)	778.3	795.6	792.4	789.6	790.8	791.2	789.8	795.3
X1,s	0.8714	0.7743	0.7871	0.8024	0.7960	0.7800	0.8027	0.7697
X2,s	0.9463	0.9553	0.9481	0.9466	0.9475	0.9501	0.9479	0.9486
Error (K ²)	415	120	0	14	8	10	13	47
% T1,s	38	4	22	25	9	10	31	17
% T2a	14	43	72	12	61	17	19	56
% T2,s	47	9	4	49	27	26	48	19
% X2,s	1	44	2	14	3	47	1	8

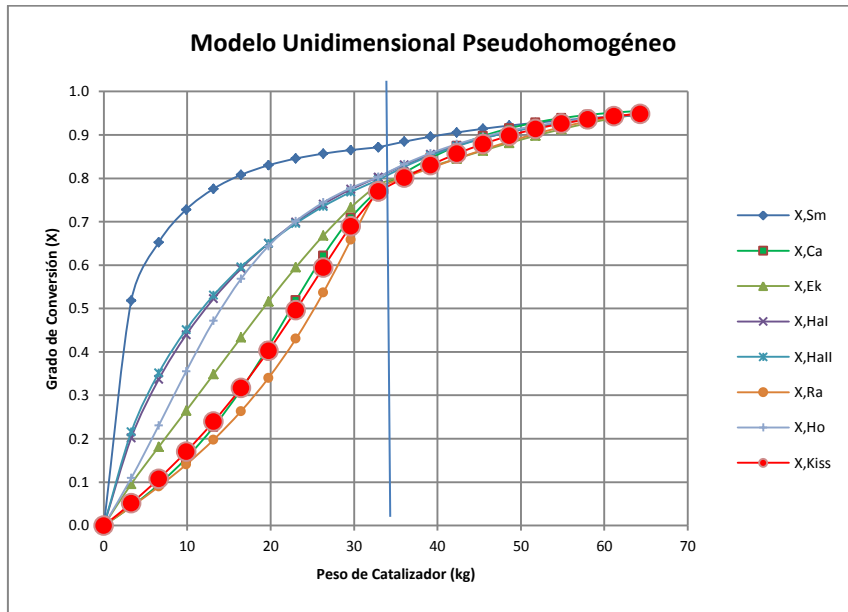


Figura 6 - Perfil axial calculado del Grado de Conversión.

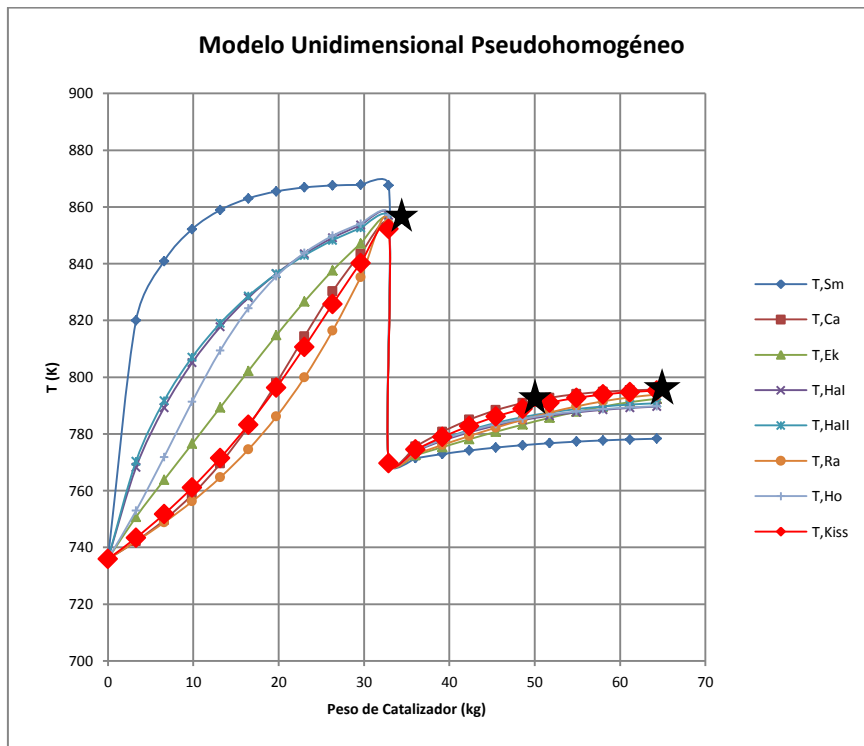


Figura 7 - Perfil axial calculado de Temperatura

Con excepción de uno de los catalizadores (Smith), el ajuste de los 4 parámetros planteados es satisfactorio.

3.2.3 Modelo Unidimensional Heterogéneo

El modelo pseudohomogéneo desarrollado calcula energías de activación más bajas que las reportadas en la bibliografía. También, en la Figura 6 se observan bruscos cambios en la velocidad de reacción al pasar de una columna a otra, cuando, en condiciones óptimas, la teoría muestra que las velocidades de conversión deberían ser iguales [17]. Esto ha motivado considerar la formulación del modelo heterogéneo, que tome en cuenta limitaciones de transferencia de masa y difusión en la cinética de formación de SO₃.

En este caso, las gradientes radiales de temperatura y composición en el reactor (modelo bidimensional) pueden obviarse con mayor respaldo que en el caso de la cinética pseudohomogénea. Así, la técnica Runge – Kutta unidimensional puede aplicarse, con la salvedad de que las ecuaciones del tipo (6) y las mostradas en la Tabla 1, sean reemplazadas con velocidades de reacción que provengan de la solución simultánea del sistema de ecuaciones (37) y (38).

Los tiempos requeridos de cálculo para este modelo han resultado demasiado grandes, por lo que se ha optado por una simplificación basada en contar con una matriz polidimensional de resultados heterogéneos precalculados y, en lugar de cálculos iterativos, realizar simples interpolaciones durante los avances de la integración ordinaria de los balances de masa y energía, ecuaciones (54) y (55).

Si se acepta que todos los parámetros de un modelo cinético reportado en la bibliografía son conocidos, con excepción de k_o, el modelo heterogéneo permite calcular rSO_{2,heter} = rSO_{2,heter}(k_o,T,X), donde T y X son la temperatura y la conversión de la fase fluida en el punto requerido.

$$rSO_{2,heter} = k_G * a^*(C_{SO2} - C_{SO2,s}) = a^* * D_e \frac{dC_{SO2}}{dy}]_{y=a/2} \quad (61)$$

El cociente rSO_{2,heter}(k_o,T,S)/ rSO₂(k_o,T,S)= Φ, puede considerarse como un factor de eficiencia total, producto de la influencia de los procesos de difusión intrapartícula (Módulo de Thiele, η) y los de transferencia desde la fase fluida hacia la superficie de la partícula, ψ): Φ = η*ψ.

La tabla 12 muestra valores de Φ para el catalizador Harris I, cuya velocidad de reacción superficial tendría una constante cinética tres veces superior a la del modelo pseudohomogéneo, a diferentes composiciones y temperaturas de la fase fluida.

TABLA 12 - VALORES CALCULADOS DE Φ A DIFERENTES VALORES DE T Y X

	k _o = 3*k _o = 5.7E+07		-E _A /R = -8 120 K						
T (°C) 1-X	678	698	718	738	758	778	798	818	838
1	0.9632	0.9443	0.8379	0.6068	0.4240	0.2974	0.2056	0.1375	0.0883
0.9	1.0202	1.0101	0.8963	0.6538	0.4613	0.3269	0.2291	0.1562	0.1028
0.8	1.0225	1.0076	0.8816	0.6399	0.4508	0.3189	0.2236	0.1532	0.1017
0.7	1.0183	0.9939	0.8532	0.6147	0.4319	0.3046	0.2132	0.1462	0.0975
0.6	1.0104	0.9728	0.8156	0.5826	0.4080	0.2867	0.2000	0.1370	0.0915
0.5	0.9987	0.9440	0.7694	0.5442	0.3799	0.2658	0.1847	0.1261	0.0841
0.4	0.9821	0.9050	0.7130	0.4994	0.3473	0.2418	0.1671	0.1135	0.0752
0.3	0.9567	0.8498	0.6435	0.4463	0.3090	0.2138	0.1465	0.0985	0.0645
0.2	0.9124	0.7659	0.5543	0.3809	0.2620	0.1793	0.1210	0.0798	0.0510
0.1	0.8130	0.6209	0.4286	0.2911	0.1967	0.1308	0.0848	0.0531	0.0321

Para esto se integran iterativamente las ecuaciones (37) y (38), usando las expresiones cinéticas pseudohomogéneas de las Tablas 1 y 2, empleando valores selectos para k_o, T y X. Los resultados para este caso se muestran en la Figura 8.

En este caso, ΔpSO₂= pSO₂ – pSO_{2,s} = 0.04 atm, ΔT = +12.17 K en la interfase y ΔT=3.77 K entre el centro y las paredes del anillo Rashig.

Utilizando una matriz tridimensional de valores de Φ precalculados en los rangos k_o a 10k_o, X = 0 a X = 0.95 y T= 678 a T= 838 K, se integraron las ecuaciones (55) y (56) con valores de Φ calculados directamente por interpolación lineal.

La modelación del convertidor de SO₂ ha requerido, análogamente al caso pseudohomogéneo, la introducción de los factores de corrección de temperatura A₁ y A₂, que han resultado muy similares a los obtenidos en los cálculos

homogéneos. Los perfiles axiales de temperatura y conversión, mostrados en la Figura 9, para el catalizador Harris I, son también muy similares, tanto como los errores de ajuste.

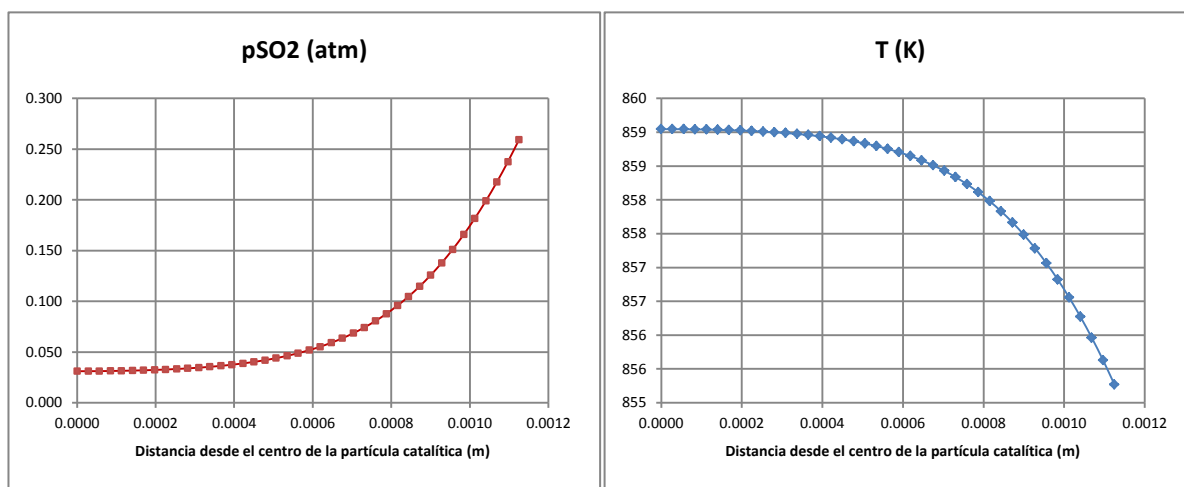


Figura 8 - Gradientes intrapartícula para $T=838$ K, $p_{SO_2}=0.260$ atm y $k_o=3*k_o$ (Harris I).

Los trabajos de análisis del comportamiento del modelo heterogéneo en las variables condiciones de temperatura y flujo del convertidor real, a lo largo del ciclo bimensual, se encuentran en progreso. Sobre esta base se podrá luego proponer alternativas de diseño para el mejoramiento de la eficiencia de este reactor químico.

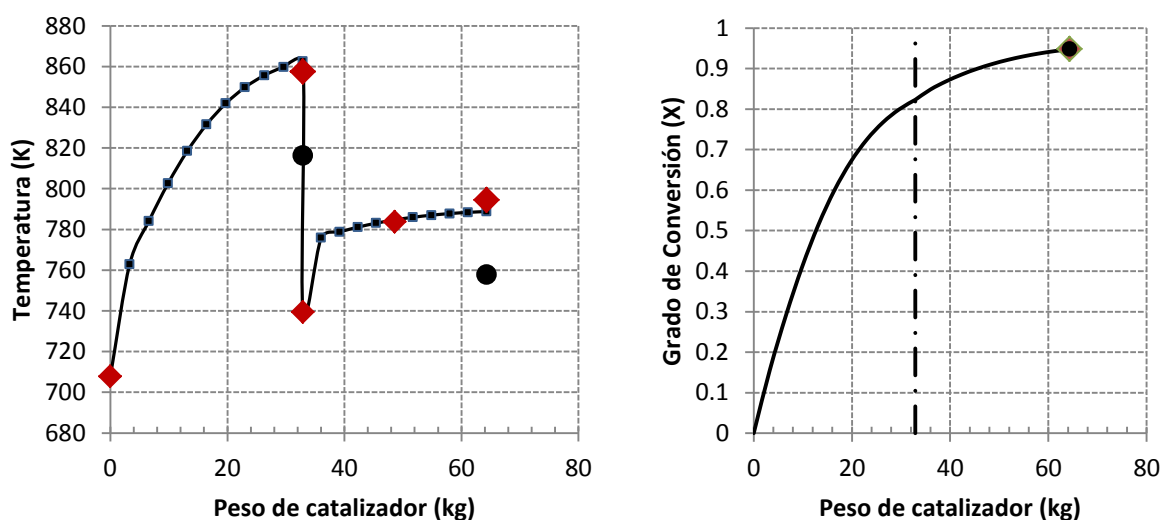


Figura 9 - Perfiles axiales heterogéneos calculados de T y X (Harris I, $A_1 = 0.071$, $A_2 = 0.0025$).

4. CONCLUSIONES

La modelación del convertidor de SO_2 se puede desarrollar con ayuda de un modelo unidimensional. Los cálculos bidimensionales producen perfiles axiales de temperatura y grado de conversión de SO_2 prácticamente iguales a los generados con el modelo unidimensional. Las columnas del convertidor tienen un comportamiento cuasi adiabático.

Las grandes pérdidas de calor en el aparato se concentran en las partes sin aislamiento, a la entrada y salida de las columnas. Son tan significativas, que para simular las temperaturas de operación, ha sido necesario introducir correcciones a las lecturas continuas de temperaturas, que se realizan en la planta.

Los cálculos de simulación unidimensional con ecuaciones de cinética pseudohomogénea reproducen razonablemente el grado final de conversión de SO_2 y las temperaturas de salida de las columnas.

Los cálculos heterogéneos revelan, para todos los catalizadores, la presencia de gradientes de composición y de temperatura al interior de las partículas catalíticas, así como gradientes de composición y temperatura entre la superficie de las mismas y la fase fluida circundante. Esto implica que la modelación debe hacerse necesariamente por medio de cálculos heterogéneos.

La simulación de las columnas del convertidor, empleando la cinética heterogénea, es excesivamente costosa en tiempo de cómputo, por lo cual, los cálculos se simplificaron mediante el empleo de una matriz tridimensional precalculada del coeficiente total de eficiencia del catalizador, en función de la constante cinética de cada catalizador y la temperatura y composición de la fase fluida. De esta manera, la integración iterativa del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias en el interior de las partículas catalíticas, fue sustituida por un cálculo directo de interpolación lineal.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. A. Iordanidis, *Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors*, Ph.D. Thesis, University of Twente, 2002.
- [2] Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2004.
- [3] Kirk & Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1998.
- [4] J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía Editorial Continental S. A., México D. F., 1986.
- [5] Haldor F.A. Topsøe, Anders Nielsen, The action of vanadium catalysts in the sulfur trioxide synthesis, *Catalysis Today* 111 (2006) 12–18, updated reprint of an article printed in *Transactions of the Danish Academy of Technical Sciences A.T.S. No 1 (1948) 3–17*.
- [6] R. W. Olson, R. W. Schuler, J. M. Smith, *Chem. Eng. Progr.*, 46, 614, 1950.
- [7] A. Cappelli, A. Collina, M. Dente, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 11, 184, 1972.
- [8] A. A. Kiss, , C. S. Bildea, P. J. T. Verheijen, Optimization studies in sulfuric acid production. In W. Marquardt & C. Pantelides (Eds.), *Proceedings of the 16th European Symposium on Computer Aided Process Engineering and 9th International Symposium on Process Systems Engineering*, 737-742, Elsevier, 2006.
- [9] R. B. Eklund, Dissertation, Royal Institute of Technology, Stockholm, 1956, citado por J. R. Donovan, en *The Manufacture of Sulfuric Acid*, ACS Monograph Series 144, W. W. Duecker and J. R. West, eds., Reinhold, New York, 166–168, 1959.
- [10] John Harris, Joseph R. Norman, Temperature-Dependent Kinetic Equation for Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop.*, Vol. 11, No. 4, 1972.
- [11] P. Mars, J. G. H. Maessen, *J. Catal.*, 10, 1, 1968. Citado por H. F. Rase, *Chemical Reactor Design for Process Plants*, John Wiley & Sons, New York, 1972.
- [12] H. Guo, Z. Han, K. Xie, Mechanism and Kinetics of SO₂ Oxidation on K-V and K-Na-V Catalyst Series(II) Kinetics, *J. Chem. Engrg. (China)*, 3, 1984, 244. Citado por R. Hong, X. Li, H. Li, W. Yuan, Modeling and simulation of SO₂ Oxidation in a Fixed bed Reactor with Periodic Flow Reversal, *Catalysis Today*, 38, 47-58, 1997.
- [13] W. H. de Groot, *Sulphonation Technology in the Detergent Industry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- [14] R.B. Bird, B. E. Stewart, E. N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte*, Reverte S. A., España, 1960.
- [15] H. F. Rase, *Chemical Reactor Design for Process Plants*, Vol. 2: Case Studies, John Wiley & Sons, 1977.
- [16] R. H. Perry, *Chemical Engineer's Handbook*, 7th Edition, McGraw Hill, New York, 1999.
- [17] G. F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- [18] I. Babuska, M. Prager, E. Vitasek, *Numerical Processes in Differential Equations*, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, London, 1966.