

## PRODUCCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO (EMISIONES DE PROCESO)

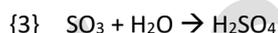
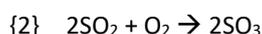
ACTIVIDADES CUBIERTAS SEGÚN NOMENCLATURA	
NOMENCLATURA	CÓDIGO
SNAP 97	04.04.01
CRF	2B10
NFR	2B10a

### Descripción de los procesos generadores de emisiones

En esta ficha se describe la metodología para la estimación de las emisiones de SO<sub>2</sub> derivadas de la fabricación de ácido sulfúrico.

Dentro de la industria química inorgánica, los procesos de fabricación del ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) tienen una especial importancia por su contribución a la contaminación atmosférica, especialmente en lo que se refiere a los óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>), es decir, dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>).

Aunque existe una variedad de procedimientos de obtención, los más utilizados industrialmente se basan en la combustión de azufre o piritas (FeS<sub>2</sub>) para originar dióxido de azufre, seguida de oxidación a trióxido de azufre e hidratación de éste a ácido sulfúrico. Es decir, las tres principales reacciones del proceso son las siguientes:



Cabe indicar que la tercera reacción no se puede llevar a cabo directamente, dado que originaría vapores y nieblas ácidas por ser una reacción fuertemente exotérmica. Por tanto, el trióxido de azufre se absorbe en una disolución de ácido sulfúrico que al combinarse con el agua en el ácido, genera más cantidad de ácido sulfúrico.

La forma de llevar a cabo las dos últimas reacciones ha dado lugar a dos métodos:

- cámaras de plomo (uso de vapores nitrosos como catalizador);
- contacto (uso de platino o pentóxidos de vanadio como catalizador). Existen dos variantes: absorción simple y doble absorción.

Actualmente en España se produce ácido sulfúrico únicamente mediante el método de contacto con doble absorción en los cuatro centros de producción existentes. Este método dispone de dos torres de absorción que permite obtener ácido sulfúrico con una conversión del 98,5- 99,5% (IHOBE, 2006). De este modo, en la primera torre se produce H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y además, tiene como función desplazar la segunda reacción para poder generar mayor cantidad de SO<sub>3</sub>. En la segunda torre, se absorbe el resto de SO<sub>3</sub> producido para generar el ácido. Por tanto, el método de contacto de doble absorción permite una mayor conversión de dióxido de azufre, al ser esta doble absorción más eficiente que si se realizara una absorción simple.

La siguiente figura ilustra el proceso de producción de ácido sulfúrico en España. Como se puede observar en la figura, el proceso de producción de ácido sulfúrico se puede dividir en tres fases. La primera fase es donde se preparan las materias primas y se genera el dióxido de azufre. La segunda fase es donde se realiza el proceso de fabricación de ácido sulfúrico, al formarse el trióxido de azufre por oxidación y posterior generación del ácido. Por último, la tercera fase tiene como objetivo la obtención final del producto para uso comercial y para ello, se le puede realizar diversos tratamientos como purificación, decoloración, dilución, etc.

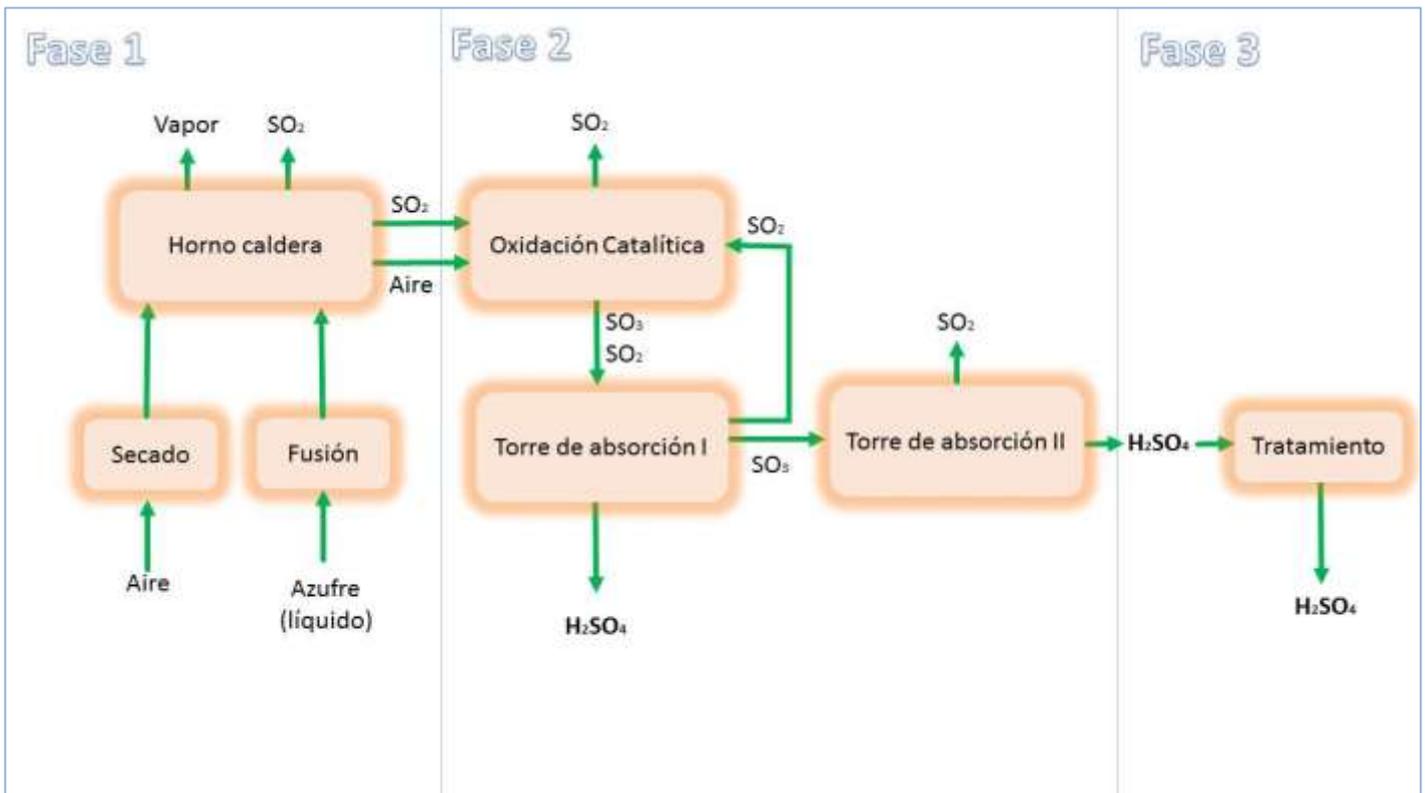


Figura 1. Diagrama de proceso para la fabricación de ácido sulfúrico (elaboración propia a partir de IHOBE, 2006)

Las emisiones de SO<sub>2</sub> están vinculadas a las tres reacciones que tienen lugar en el proceso de producción. En la figura se ilustra (en amarillo) la etapa de producción en la que se producen las emisiones.

El proceso de fabricación del ácido sulfúrico lleva asociadas las siguientes fuentes de emisión:

- horno caldera: la oxidación de dióxido de azufre lleva asociada la emisión de este gas;
- oxidación catalítica: la conversión no completa de SO<sub>2</sub> a SO<sub>3</sub>, debido a la eficiencia del proceso, origina emisiones de SO<sub>2</sub>;
- torre de absorción: se producen emisiones de SO<sub>2</sub> dado que la conversión no es completa y además, se puede producir una niebla ácida por la formación del ácido sulfúrico;
- consumo auxiliar de combustibles: lleva asociada la emisión de gases de efecto invernadero y contaminantes atmosféricos propios de la combustión en las unidades de generación de energía para el proceso (calderas, motores y turbinas).

En esta ficha se describe únicamente la metodología para la estimación de las emisiones de SO<sub>2</sub> originadas en el horno caldera, oxidación catalítica y torre de absorción.

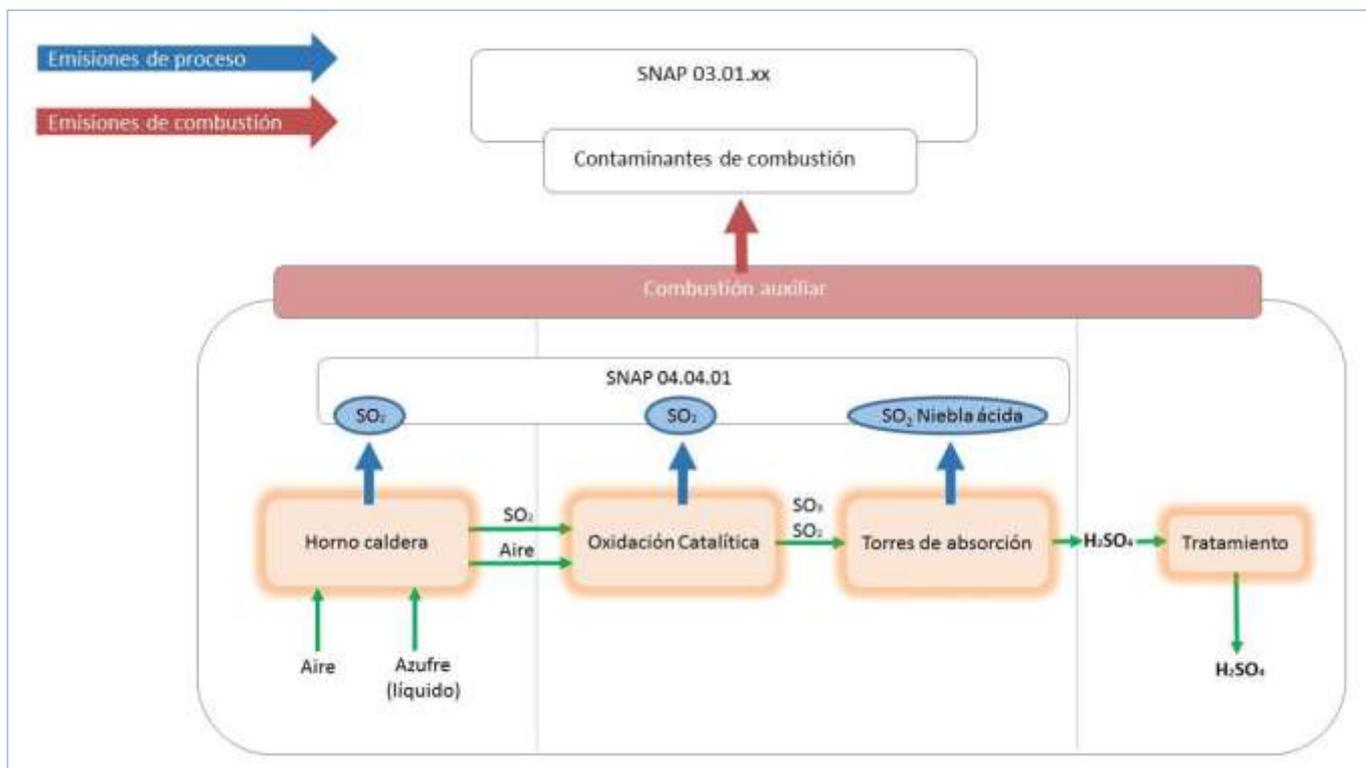


Figura 2. Diagrama de las fuentes de emisión para la fabricación de ácido sulfúrico (elaboración propia)

Por otro lado, hay que tener en cuenta que en España se produjo ácido sulfúrico por el método de cámaras de plomo únicamente en los años 1990 y 1991. En este caso, además de las emisiones citadas, se produjeron emisiones de dióxidos de nitrógeno. Sin embargo, el Inventario no estima esas emisiones ya que están poco documentadas y en la guía de referencia para las emisiones de contaminantes atmosféricos de este sector (Capítulo 2.B de la Guía EMEP/EEA 2016), no se proporcionan factores de emisión para este contaminante y tecnología.

## Contaminantes inventariados

### Gases de efecto invernadero

CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	HFCs	PFCs	SF <sub>6</sub>
NA	NA	NA	NA	NA	NA

#### OBSERVACIONES:

- Notation Keys correspondientes al último reporte a UNFCCC

### Contaminantes atmosféricos

Contaminantes principales				Material particulado				Otros	Metales pesados prioritarios			Metales pesados adicionales					Contaminantes orgánicos persistentes					
NO <sub>x</sub>	NMVOC	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	TSP	BC	CO	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Ni	Se	Zn	DIOX	PAH	HCB	PCB	
-	-	✓	-	-	-	-	-	-	NE	-	-	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE	NE

#### OBSERVACIONES:

- *Notation Keys* correspondientes al último reporte a CLRTAP
- Las celdas que no incluyen *Notation Key* son casos en los que se reportan emisiones en la categoría NFR correspondiente, pero no son atribuibles a esta actividad

## Sectores del Inventario vinculados

Las actividades del Inventario relacionadas con la presente ficha metodológica son las siguientes:

RELACIÓN CON OTRAS FICHAS METODOLÓGICAS

ACTIVIDAD SNAP	ACTIVIDAD CRF	ACTIVIDAD NFR	DESCRIPCIÓN
03.01.xx	1A2c	1A2c	Combustión industrial: industria química

## Descripción metodológica general

Contaminante	Tier	Fuente	Descripción
SO <sub>2</sub>	T3	Plantas de producción	Emisiones medidas procedentes de plantas de producción. En los casos en los que no se dispone de información sobre emisiones para una planta y año determinados (o en caso de que las emisiones proporcionadas por las plantas no sean coherentes con la serie temporal), éstas se calculan utilizando factores de emisión específicos de planta, ya sean factores de emisión implícitos de años anteriores, factores de emisión por defecto proporcionados por las plantas de producción o factores de emisión declarados por las plantas al Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes (PRTR) o en sus declaraciones ambientales.

## Variable de actividad

Variable	Descripción
Producción de ácido sulfúrico (t)	Cantidad producida

## Fuentes de información sobre la variable de actividad

Periodo	Fuente
1990	Plantas productoras
1991-2000	Subdirección General de Industrias Básicas y de Proceso (SGIBP) del Ministerio de Industria y Energía (MINER) complementada con información facilitada por FEIQUE Información directa de planta para dos de las plantas productoras para el año 2000
2001-2015	Cuestionarios a plantas metalúrgicas que realizan esta actividad como parte de su proceso productivo FEIQUE Publicación "La Industria Química en España" para 2001 y 2002 como información complementaria a la anterior PRTR para una de las plantas productoras entre 2006-2010 al no disponerse de información de producción para esos años

## Fuente de los factores de emisión

No se utilizan factores de emisión para la estimación de las emisiones de esta actividad sino emisiones medidas o factores de emisión implícitos específicos de planta. El factor de emisión implícito se encuentra dentro de los rangos propuestos por EMEP/EEA 2016 para los procesos de doble absorción (1.000-5.000 g/tonelada). Véase Anexo II para información sobre el factor de emisión implícito.

### GENERAL

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
SO <sub>2</sub>	1990	PS	Plantas productoras	Datos de emisión proporcionados por las propias plantas
	1991-2000	PS	Implícito año 1990	Factor de emisión implícito obtenido a partir de los datos de emisión de 1990

Observaciones:

- D: por defecto (del inglés "Default"); CS: específico del país (del inglés "Country Specific"); PS: específico de la planta (del inglés "Plant Specific"); OTH: otros (del inglés "Other"); M: modelo (del inglés "Model")

### PLANTAS PRODUCTORAS DE LA METALURGIA NO FÉRREA

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
SO <sub>2</sub>	1990	PS	Plantas productoras	Datos de emisión proporcionados por las propias plantas
	1991-2000	PS	Implícito año 1990	Factor de emisión implícito obtenido a partir de los datos de emisión de 1990

	2001-2015	PS	Plantas productoras	Datos de emisión proporcionados por las propias plantas
Observaciones:				
<ul style="list-style-type: none"> <li>D: por defecto (del inglés "Default"); CS: específico del país (del inglés "Country Specific"); PS: específico de la planta (del inglés "Plant Specific"); OTH: otros (del inglés "Other"); M: modelo (del inglés "Model")</li> </ul>				

### PLANTA NO METALÚRGICA (PLANTA 1)

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
SO <sub>2</sub>	2002-2009	PS	Declaración ambiental	Valores de factor de emisión contenido en las declaraciones ambientales de la planta
	2010-2015	PS	Implícito año 2009	Subrogación del valor de factor de emisión de 2009 al no disponerse de declaraciones ambientales después de este año

Observaciones:

- D: por defecto (del inglés "Default"); CS: específico del país (del inglés "Country Specific"); PS: específico de la planta (del inglés "Plant Specific"); OTH: otros (del inglés "Other"); M: modelo (del inglés "Model")

### PLANTA NO METALÚRGICA (PLANTA 2)

Contaminante	Periodo	Tipo	Fuente	Descripción
SO <sub>2</sub>	1990	PS	Planta	Datos de emisión proporcionados por la propia planta
	1991-2005	PS	Implícito año 1990	Factor de emisión implícito obtenido a partir de los datos de emisión de 1990
	2006-2010	PS	PRTR	Emisiones medidas declaradas a PRTR
	2011-2015	PS	Implícito de 2010	Factor de emisión implícito obtenido a partir de los datos de emisión de 2010, al no haberse podido disponer de los datos de mediciones de estos últimos años

Observaciones:

- D: por defecto (del inglés "Default"); CS: específico del país (del inglés "Country Specific"); PS: específico de la planta (del inglés "Plant Specific"); OTH: otros (del inglés "Other"); M: modelo (del inglés "Model")

## Incertidumbres

La incertidumbre de esta actividad se calcula a nivel de NFR 2B10a y es la recogida en la siguiente tabla:

Contaminante	Inc. VA (%)	Inc. FE (%)	Descripción
SO <sub>2</sub>	2	20	<p><u>Variable de actividad:</u> se cifra un 2% al proceder de cuestionario en su mayoría y considerarse bastante precisos</p> <p><u>Factor de emisión:</u> se estima en un 20% como valor conservador al ser datos medidos en unos casos y subrogados en otros</p>

## Coherencia temporal de la series

La serie se considera coherente al cubrir el conjunto de plantas del sector en el periodo inventariado y provenir la información directamente de las plantas, habiendo sido gestionada en gran medida por la asociación empresarial del sector químico.

## Observaciones

No procede

## Criterio para la distribución espacial de las emisiones

El Inventario trata la información de esta actividad a nivel de gran foco puntual por lo que las emisiones se asignan directamente a la provincia en la que se ubica la planta en cuestión.

## Juicio de experto asociado

No procede

**Fecha de actualización**

Octubre 2017

Ficha Técnica

## ANEXO I

### Datos de la variable de actividad

AÑO	TIPO DE PROCESO				TOTAL (t)
	SIMPLE ABSORCIÓN (t)	DOBLE ABSORCIÓN (t)	PROCESO DE CÁMARAS (t)	PROCESO KASKAROV (t)	
1990	659.247	2.281.005	54.214	1.993	2.996.459
1991	440.871	2.147.780	34.553	-	2.623.204
1992	443.958	2.055.388	-	-	2.499.346
1993	467.198	1.783.300	-	-	2.250.498
1994	485.623	1.937.246	-	-	2.422.869
1995	447.768	1.890.149	-	-	2.337.917
1996	264.131	2.601.931	-	-	2.866.062
1997	266.735	2.692.132	-	-	2.958.867
1998	270.229	2.715.661	-	-	2.985.890
1999	246.616	2.580.707	-	-	2.827.323
2000	213.512	2.158.594	-	-	2.372.106
2001	292.138	2.337.069	-	-	2.629.207
2002	-	2.825.598	-	-	2.825.598
2003	-	2.562.844	-	-	2.562.844
2004	-	2.529.525	-	-	2.529.525
2005	-	2.609.820	-	-	2.609.820
2006	-	2.617.568	-	-	2.617.568
2007	-	2.649.735	-	-	2.649.735
2008	-	2.491.097	-	-	2.491.097
2009	-	1.895.881	-	-	1.895.881
2010	-	2.340.733	-	-	2.340.733
2011	-	1.837.933	-	-	1.837.933
2012	-	2.000.473	-	-	2.000.473
2013	-	1.895.154	-	-	1.895.154
2014	-	2.163.732	-	-	2.163.732
2015	-	2.079.054	-	-	2.079.054

## ANEXO II

### Datos de factores de emisión

AÑO	SO <sub>2</sub> (g/t)			
	TIPO DE PROCESO			
	SIMPLE ABSORCIÓN	DOBLE ABSORCIÓN	PROCESO DE CÁMARAS	PROCESO KASKAROV
1990	5.502	2.005	4,4	2.500
1991	6.193	2.006	1,0	-
1992	7.128	2.220	-	-
1993	6.810	2.314	-	-
1994	6.840	2.072	-	-
1995	7.358	2.180	-	-
1996	1.452	1.899	-	-
1997	1.452	1.925	-	-
1998	1.452	1.897	-	-
1999	1.452	1.954	-	-
2000	1.452	2.076	-	-
2001	1.590	1.813	-	-
2002	-	1.699	-	-
2003	-	1.669	-	-
2004	-	1.620	-	-
2005	-	1.695	-	-
2006	-	1.782	-	-
2007	-	1.709	-	-
2008	-	1.636	-	-
2009	-	1.678	-	-
2010	-	1.545	-	-
2011	-	1.530	-	-
2012	-	1.271	-	-
2013	-	1.204	-	-
2014	-	1.151	-	-
2015	-	1.222	-	-

## ANEXO III

### Cálculo de emisiones

Las emisiones de esta actividad habitualmente proceden de mediciones de las plantas de producción. En los casos en los que se han empleado factores de emisión implícitos, el cálculo de emisiones se realizaría del siguiente modo:

$$\text{Emisiones de SO}_2(\text{kt}) = \sum_{i=m}^n P_i * FE_i / 10^9$$

$P_i$  = Producción de ácido sulfúrico de la planta  $i$  (t)

$FE_i$  = Factor de emisión implícito de la planta  $i$  (g SO<sub>2</sub>/t ácido sulfúrico)

EJEMPLO:

DATOS TOTALES PARA EL AÑO 2015:

Producción de ácido sulfúrico: 2.079.054 t

Factor de emisión implícito: 1.222 g/t

$$\text{Emisiones de SO}_2(\text{kt}) \text{ año 2015} = (2.079.054 * 1.222) / 10^9$$

$$\text{Emisiones de SO}_2(\text{kt}) \text{ año 2015} = 2,54 \text{ kt SO}_2$$

## ANEXO IV

### Emisiones

#### Contaminantes atmosféricos

	Contaminantes principales				Material particulado				Otros	Metales pesados prioritarios			Metales pesados adicionales						Contaminantes orgánicos persistentes				
	NOx	NM VOC	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	PM <sub>2.5</sub>	PM <sub>10</sub>	TSP	BC		CO	Pb	Cd	Hg	As	Cr	Cu	Ni	Se	Zn	DIOX	PAH	HCB	PCB
	kt	kt	kt	kt	kt	kt	kt	kt		kt	t	t	t	t	t	t	t	t	t	g I-TEQ	t	kg	kg
1990	-	-	8,21	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1991	-	-	7,04	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1992	-	-	7,73	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1993	-	-	7,31	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1994	-	-	7,34	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1995	-	-	7,41	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1996	-	-	5,32	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1997	-	-	5,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1998	-	-	5,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1999	-	-	5,40	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2000	-	-	4,79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2001	-	-	4,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2002	-	-	4,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2003	-	-	4,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2004	-	-	4,10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2005	-	-	4,42	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2006	-	-	4,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2007	-	-	4,53	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2008	-	-	4,07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2009	-	-	3,18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2010	-	-	3,62	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2011	-	-	2,81	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2012	-	-	2,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2013	-	-	2,28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2014	-	-	2,49	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2015	-	-	2,54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-